

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А. Азотистые соединения в нефтях и липидах современного осадка // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 2. – С. 81–86.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространения нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
3. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н., Петренко Т.В. Азотистые соединения в липидах современных осадков (на примере оз. Утичь, Хакасия) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – № 1. – С. 33–38.
4. Конторович А.Э. Очерки теории нафтидогенеза. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 546 с.
5. Байдюк Б.В., Павлова Н.Н. Условия для определения механических свойств горных пород в условиях всестороннего сжатия до 5000 кгс/см² при температурах до 350 °С // Приборы для исследования физико-механических свойств и структуры материалов. – 1962. – Вып. 1. – С. 125–150.
6. Petzoukha Yu., Selivanov O. Promotion of petroleum formation by source rock deformation // XVth Meeting of the European Association of Organic Geochemists: Poster Abstracts. – Manchester, 1991. – P. 314–319.
7. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 704 с.
8. Чумаченко М.Н. Пахомова И.Е. Новый метод одновременного определения углерода, водорода и азота с применением газовой хроматографии // Доклады АН СССР. – 1966. – Т. 170. – Вып. 125. – С. 125–127.
9. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных / Отв. редактор ЛюДю Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1967. – № 1. – С. 141–169.
10. Гончаров И.В. Кислые и основные компоненты в нефтях Западной Сибири // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23. – № 1. – С. 121–129.
11. Golushkova E., Sagachenko T. Transformation of Nitrogen Bases in Lipids from Recent Sediments under Late Diagenesis Simulating Conditions // Progress in Oilfield Chemistry. – 2009. – V. 8. – P. 295–300.
12. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 214 с.
13. Терней А.Л. Современная органическая химия. В 2-х томах. Т. 1. – М.: Мир, 1982. – 655 с.

Поступила 24.05.2012 г.

УДК 547.62

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Нгуен Хай Минь, В.В. Портная, В.К. Чайковский, Т.А. Сарычева, Т.Н. Копылова*, Л.Г. Самсонова*

Томский политехнический университет

E-mail: nguyenhaiminh0906@yahoo.com

*Сибирский физико-технический институт, г. Томск

Предложено использование микроволнового реактора для синтеза иод-, фенилэтинил- и стирилпроизводных конденсированных полициклических углеводородов. Показано, что по сравнению с известными методиками микроволновое излучение ускоряет процессы в десятки раз.

Ключевые слова:

Конденсированные полициклические арены, органические соединения иода, стириларены, фенилэтиниларены, микроволновое излучение.

Key words:

Condensed polycyclic arenes, organic iodocompounds, styrylarenes, phenylethynylarenes, microwave radiation.

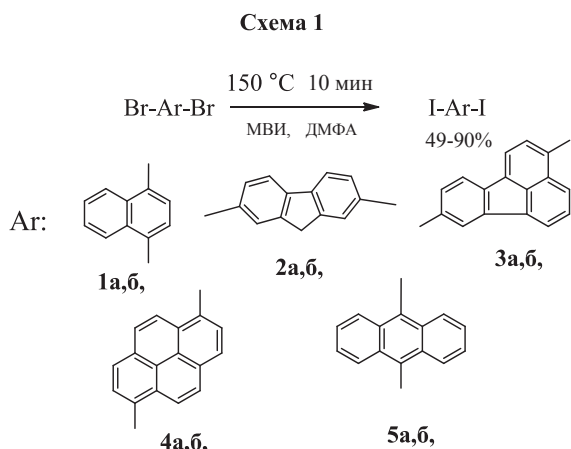
В технике лабораторного синтеза микроволновое излучение (МВИ) активно применяется с середины прошлого века [1]. МВИ не оказывает влияния на пути протекания реакций, состав продуктов и энергию активации, но большая частота и эффективность соударений реагирующих молекул при объемном тепловом эффекте и отсутствии температурных градиентов в реакционной смеси способствуют ускорению реакций в открытой микроволновой системе.

Было исследовано действие МВИ в реакциях замещения атомов брома в ароматических конденсированных углеводородах на йод и далее на замещение атомов иода на фенилацетиленовые и фенилэтиленовые группы. Из галогенпроизводных

ароматических соединений иодпроизводные наиболее реакционно способны, и их можно с успехом использовать в качестве полупродуктов в различных синтезах. Но в отличие от других иодаренов, иодсодержащие соединения с конденсированными бензольными кольцами не всегда бывают доступны. При прямом иодировании их выходы редко превышают 30 % [2–6]. Известны весьма эффективные методы синтеза этих соединений из бромпроизводных посредством замещения брома на иод. Реакция протекает либо в гексаметаполе [7], либо в диметилформамиде [8] при 150...160 °С за 4...7 ч.

Было также исследовано замещение атомов брома в конденсированных дибромаренах на иод

в диметилформамиде (ДМФА) с использованием одноиодистой меди, иодида калия и микроволнового инициирования по схеме 1.



В реакцию вводились дибромпроизводные конденсированных ароматических углеводородов: 1,4-дибромнафталин (**1a**), 2,7-дибромфлуорен (**2a**), 3,8-дибромфлуорантен (**3a**), 1,6-дибромпирен (**4a**), 9,10-дибромантрацен (**5a**). Процесс проводили в условиях работы [8], но с использованием МВИ. Оказалось, что применение МВИ ускоряет эту реакцию в десятки раз. Реакция проходит менее чем за 10 мин. При этом с выходами 49...90 % образуются диодпроизводные: 1,4-диоднафталин (**1б**), 2,7-диодфлуорен (**2б**), 3,8-диодфлуорантен (**3б**), 1,6-диодпирен (**4б**) и 9,10-диодантрацен (**5б**). Выходы, $T_{пл.}$, растворитель для перекристаллизации, данные элементного анализа полученных диодидов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Время синтеза, выходы, $T_{пл.}$, данные элементного анализа диодпроизводных, полученных из дибромидов **1a–5a**

Название соединения	Выход, %	$T_{пл.}$, °С, (растворитель для перекристаллизации)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
			С	Н		С	Н
1,4-Диоднафталин (1б)	74	108...110 (EtOH)	31,17	1,52	$C_{10}H_6I_2$	31,58	1,58
2,7-Диодфлуорен (2б)	62	208–209 (толуол)	36,92	1,97	$C_{13}H_8I_2$	37,32	1,91
3,8-Диодфлуорантен (3б)	58	194...195 (толуол)	41,71	1,75	$C_{16}H_{10}I_2$	42,29	1,76
1,6-Диодпирен (4б)	49	263...264 (хлорбензол)	42,32	1,77	$C_{16}H_{10}I_2$	42,29	1,76
9,10-Диодантрацен (5б)	90	254–255 (толуол)	39,10	1,82	$C_{14}H_8I_2$	39,06	1,86

В дальнейшем полученные арилиодиды были вовлечены нами в синтез фенилэтинил- и стириларенов. Фенилацетиленовые производные ароматических углеводородов, представляют практический и научный интерес как органические люминофоры [9]. Введение в структуру таких соединений конденсированного ароматического ядра увеличивает степень сопряжения в молекуле и приводит к bathochromному сдвигу флуоресценции [10, 11].

В последние десятилетия были разработаны вполне удобные методы получения фенилацетиленовых производных ароматических соединений, основанные на взаимодействии арилиодидов с фенилацетиленом меди в N, N-диметилформамиде [12, 13], с фенилацетиленом при катализе иодидом одновалентной меди и карбонатом калия в пиридине [14, 15], с фенилацетиленом в присутствии комплексного палладиевого катализатора $PdCl_2-(C_6H_5)_3P-CuI$ [16]. Дихлорид палладия удается заменить палладием на угле без снижения выходов продуктов [17]. Причем палладиевый катализатор можно легко регенерировать. Как правило, реакцию проводят при температуре, близкой к температуре кипения растворителя. Но в диэтиламине, несмотря на удобные условия процесса, так как синтез можно проводить при комнатной температуре, реакция протекает за 2...25 ч из-за низкой растворимости полициклических диодпроизводных.

Авторами для исследования взаимодействия фенилацетилена с иодидами поликонденсированных ароматических углеводородов при иницировании МВИ в качестве катализатора был выбран 10 мас. % палладий на угле. В силу технических особенностей микроволнового синтеза диэтиламин был заменен более высококипящим диметилформамидом. В реакцию вводились иодпроизводные конденсированных аренов **1б–5б**, полученные из соответствующих дибромидов **1a–5a**. Во всех случаях конденсация фенилацетилена с диодаренами протекала гладко, с хорошими выходами ди (фенилэтинил)производных и менее чем за 10 мин.

Другой процесс, реакция конденсации арилгалогенидов с терминальными алкенами (реакция Р. Хека), также приводит к органическим люминофорам. В своем классическом варианте эта реакция заключается во взаимодействии терминальных алкенов с иод- или бромаренами в трибутиламине при катализе дихлоридом или ацетатом палладия [18]. Позднее при взаимодействии конденсированных иодаренов со стиролом был использован палладий на угле [19, 20].

Мы осуществили взаимодействие конденсированных арилиодидов с фенилацетиленом и стиролом при иницировании МВИ по схеме 2.

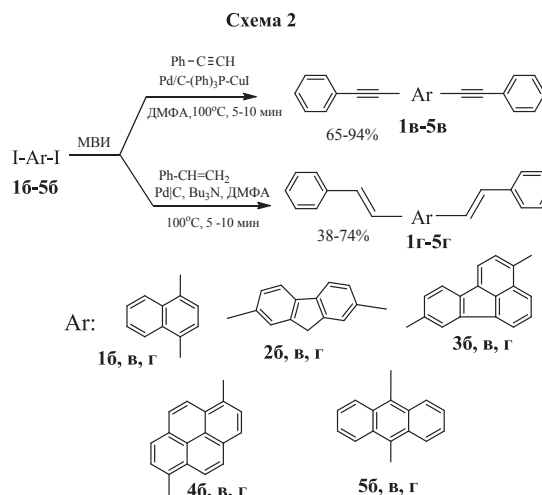


Таблица 2. Время реакции, выходы, $T_{пл.}$, данные элементного анализа, длина волны флуоресценции фенилацетиленовых и фенилэтиленовых соединений, полученных при иницировании МВИ

Название соединения	Время синтеза, мин.	Выход, %	$T_{пл.}$, °С, (растворитель для перекристаллизации)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		$\lambda_{фл.}$, нм
				С	Н		С	Н	
1,4-Ди (фенилэтинил) нафталин (1в)	5	81	155...156 (AcOEt)	94,95	4,75	C ₂₆ H ₁₆	95,13	4,87	413, 390
1,4-Ди (стирил) нафталин (1г)	7	74	186...187 (AcOBu)	93,86	6,12	C ₂₆ H ₂₀	93,98	6,02	475, 440
2,7-Ди (фенилэтинил) флуорен (2в)	10	65	242...244 (AcOBu)	94,92	4,85	C ₂₉ H ₁₈	95,08	5,95	371, 392
2,7-Ди (стирил) флуорен (2г)	10	43	311...312 (толуол)	94,07	6,02	C ₂₉ H ₂₂	94,05	4,92	345, 360, 397
3,8-Ди (фенилэтинил) флуорантен (3в)	8	94	206...207 (AcOBu)	95,50	4,52	C ₃₂ H ₁₈	95,52	4,48	530
3,8-Ди (стирил) флуорантен (3г)	5	61	254...255 (толуол)	94,44	4,52	C ₃₂ H ₂₂	94,58	5,42	575
1,6-Ди (фенилэтинил) пирен (4в)	6	85	229...230 (AcOBu)	95,43	4,45	C ₃₂ H ₁₈	95,52	4,48	452, 433
1,6-Ди (стирил) пирен (4г)	10	38	222...224 (гептан-толуол 1:1)	94,51	5,41	C ₃₂ H ₂₂	94,58	5,42	485, 460
9,10-Ди (фенилэтинил) антрацен (5в)	5	76	248...250 (AcOBu)	94,92	4,83	C ₃₀ H ₁₈	95,24	4,76	475, 504, 490
9,10-Ди (стирил) антрацен (5г)	10	56	277...279 (толуол)	93,82	5,53	C ₃₀ H ₂₂	94,24	5,76	612

Выходы, т.пл., данные элементного анализа, длина волны флуоресценции, фенилацетиленовых и фенилэтиленовых соединений, полученных при иницировании МВИ приведены в табл. 2.

Экспериментальная часть

Для проведения синтезов использовали микроволновый реактор SEM Discover. Спектры флуоресценции снимали на флуориметре Fica. Температуры плавления определяли на микронагревательном столике Voetius. Элементный анализ осуществляли с использованием прибора E.A. 1108 CHNS-O. Палладий на угле готовили по методике [21]. Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках Sorbfil, проявляли в УФ свете. Строение продуктов подтверждали посредством сравнения с заведомо известными образцами и с константами, приведенными в литературных источниках [22].

Синтез диодидов полициклических углеводородов из дибромидов. В реакционный сосуд для микроволнового синтеза, емкостью 10 мл, помещали 0,5 ммоль соединения **1а–5а**, 0,88 г (5,3 ммоль) иодида калия, 0,476 г (2,5 ммоль) одноиодистой меди и 2,5 мл безводного диметилформамида. Задавали параметры синтеза: время – 10 мин., температура – 150 °С, мощность микроволнового излучения – 60 Вт, включали перемешивание. Затем горячую реакционную массу охлаждали до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отфильтровывали и промывали в фильтре 5 мл этилового спирта. Выходы, т.пл., данные элементного анализа ди (фенилэтинил) аренов **1в–5в**, а также растворитель для перекристаллизации приведены в табл. 1.

Синтез ди (фенилэтинил) производных из диодидов **1б–5б** при катализе Pd/C–(Ph)₃P–CuI в ДМФА.

В реакционный сосуд для микроволнового синтеза, емкостью 10 мл, помещали 0,2 ммоль диодидарена **1б–5б**, 0,052 мл (0,48 ммоль) фенилацетилена, 0,004 г (0,002 ммоль) одноиодистой меди, 0,002 г (0,008 ммоль) трифенилфосфина, 0,004 г (0,004 ммоль) 10 % палладия на угле, 0,034 г (0,24 ммоль) карбоната калия и 3 мл ДМФА. Температура – 100 °С, время – 10 мин., мощность микроволнового излучения – 60 Вт. Включали перемешивание. Выпавший осадок промывали водой до нейтральной реакции и сушили при 90...100 °С. Технический продукт перекристаллизовывали, отделяя горячим фильтрованием палладий на угле. Выходы, т.пл., данные элементного анализа ди (фенилэтинил) аренов **1в–5в**, растворитель для перекристаллизации приведены в табл. 2.

Синтез дистирилпроизводных из диодидов **1б–5б при катализе Pd/C–(Ph)₃P–CuI в ДМФА.** В реакционный сосуд для микроволнового синтеза, емкостью 10 мл, помещали 0,43 г (1 ммоль) диодидарена **1б–5б**, 0,3 мл (2,4 ммоль) стирола, 0,03 г (0,03 ммоль) 10 % палладия на угле в 10 мл ДМФА и перемешивали при 100...110 °С 10 мин., мощность микроволнового излучения – 60 Вт. Выпавший в осадок продукт отфильтровывали, промывали водой, сушили на воздухе. Для перевода продукта в *E*, *E*-форму кипятили 0,5 мин. в толуоле с несколькими кристалликами иода. Синтезированное вещество перекристаллизовывали, отделяя горячим фильтрованием палладий на угле. Выходы, т.пл., данные элементного анализа ди (фенилэтинил) аренов **1г–5г**, а также растворитель для перекристаллизации приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An G., Ji X., Han J., Pan Y. Ultrasound-Promoted Ligand-Free Heck Reaction in Water // *Synthetic Communications*. – 2011. – V. 41. – № 10 – P. 1464–1471.
2. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез 3,8-ди (фенилэтинил)-и ди (фенилглиоксалоил) флуорантенов // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. – 1979. – Т. 22. – Вып. 12. – С. 1438–1440.
3. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис-?-дикетонов на основе диодидов аценафтена и нафталина // *Журнал органической химии*. – 1980. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 157–160.
4. Чайковский В.К., Новиков А.Н. Синтез производных пирена // *Журнал органической химии*. – 1984. – Т. 20. – Вып. 7. – С. 1482–1485.
5. Чайковский В.К., Филимонов В.Д., Яговкин А.Ю., Огородников В.Д. 2,4,6,8-Тетраид-2,4,6,8-тетразабицикло [3.3.0] октан-3,7-дион как универсальный и мягкий реагент для иодирования ароматических соединений // *Известия РАН. Сер. химическая*. – 2001. – № 12. – С. 2302–2306.
6. Чайковский В.К., Новиков А.Н. Взаимодействие нафталина с иодом в присутствии смеси серной и азотной кислот // *Известия Томского политехнического университета*. – 2005. – Т. 308. – № 1. – С. 123–126.
7. Merkushev E.V. Advances in the Synthesis of Iodoaromatic Compounds // *Synthesis*. – 1988. – № 12. – P. 923–937.
8. Лесина Ю.А., Краснокутская Е.А., Демидко Е.В. Удобный вариант синтеза иодаренов из соответствующих бромпроизводных в присутствии солей меди // *Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Материалы II Всеросс. научной конф.* – Томск, 2002. – Т. 1. – С. 245–246.
9. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. *Органические люминофоры*. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
10. Базыль О.К., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Данилова В.И., Чайковский В.К. Теоретическое и экспериментальное исследование генерации фенилэтинильных замещенных нафталина // *Журнал прикл. спектроскопии*. – 1981. – Т. 35. – Вып. 2. – С. 261–267.
11. Базыль О.К., Майер Г.В., Копылова Т.Н., Данилова В.И. Теоретическое и экспериментальное исследование спектрально-люминесцентных свойств и генерационной способности пирена и его фенилэтинилзамещенных // *Журнал прикл. спектроскопии*. – 1982. – Т. 37. – Вып. 1. – С. 80–86.
12. Сладков А.М., Ухин Л.Ю., Коршак В.В. Взаимодействие ацетиленов меди с галоидными производными // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. – 1963. – № 12. – С. 2213–2215.
13. Castro C.E., Stephens R.D. Substitutions by ligands of low valent transition metals. A preparation of tolans and heterocyclics from aryl iodides and cuprous acetylides // *J. Org. Chem.* – 1963. – V. 28. – P. 2163–2164.
14. Шварцберг М.С., Кожевникова А.Н., Котляревский И.Л. Метод синтеза моноарилацетиленов // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. – 1967. – № 22. – С. 466.
15. Шварцберг М.С., Андриевский В.Н., Котляревский И.Л. Метод введения ацетиленовых заместителей в гетероциклические и ароматические ядра // *Известия АН СССР. Сер. химическая*. – 1968. – № 11. – С. 2665–2666.
16. Sonogashira K., Tahda Y., Hagihara N. A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromalkenes, iodoalkynes and bromopyridines // *Tetrahedron Lett.* – 1975. – № 50. – P. 4467–4470.
17. Чайковский В.К., Сарычева Т.А., Портная В.В., Кец Т.С., Нгуен Х.М. Взаимодействие подпроизводных конденсированных ароматических углеводородов с фенилацетиленом, катализируемое палладием на угле // *Известия Томского политехнического университета*. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 137–139.
18. Heck R.F., Nolley J.R. Palladium – catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl and styryl halides // *J. Org. Chem.* – 1972. – V. 37. – P. 2320.
19. Julia M., Duteil M., Grard C., Kunz E. Etude de la condensation de chlorures aromatiques avec les olefines catalisee par le palladium // *Bull. Soc. Chim. France*. – 1973. – № 9–10. – P. 2791–2794.
20. Чайковский В.К., Новиков А.Н., Сарычева Т.А. Конденсация диодидов многоядерных ароматических углеводородов со стирилом, катализируемая палладием на угле // *Журнал органической химии*. – 1985. – Т. 21. – Вып. 9. – С. 1947–1950.
21. Синтезы органических препаратов. Сб. 4 / под ред. Б.А. Казанского. – М.: ИЛ, 1953. – 410 с.
22. Чайковский В.К., Юсубов М.С. Синтез и использование арилоидидов. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 125 с.

Поступила 16.07.2012 г.