

РАЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЦЕТИЛЕНОВ

Д. А. Леонков

LeonkovDA@bsu.by;

Научный руководитель — А. В. Зураев, кандидат химических наук, доцент

Синтез симметричных и несимметричных бутадинов-1,3 представляет собой важную задачу, так как эти соединения представляют собой интересные мономеры в синтезе парамагнитных высокомолекулярных соединений и промежуточные продукты в синтезе биологически активных гетероциклических соединений. В данной работе разработана методика синтеза тетразол-содержащих бутадинов-1,3 на основе реакции Глазера-Хэя и показана ее эффективность на примере синтеза 1,4-бис(2-трет-бутилтетразолил-5)бутадиина-1,3.

Ключевые слова: бутадиин-1,3; гомодиин; 5-этинилтетразол; реакция Глазера-Хэя; реакция Глазера-Эглинтон-Хэя.

ВВЕДЕНИЕ

Существует достаточно много методов получения бута-1,3-диенов. Наиболее известными и распространенными являются методы, основанные на реакциях окислительного кросс-сочетания терминальных ацетиленов, и наиболее исследованной и популярной из этих реакций является реакция Глазера-Хэя (рис. 1), основанная на гомогенном катализе координационными соединениями Pd, Cu и Au. Несмотря на высокую эффективность таких каталитических систем, их недостатками являются высокая стоимость используемых благородных металлов, а также необходимость использования труднодоступных лигандов [1].



Рис. 1. Схема получения бутадиеновой структуры методом Глазера

Принимая во внимание вышеизложенное, нами проведено исследование различных медьсодержащих каталитических систем в реакции окислительного кросс-сочетания терминальных ацетиленов и произведена оценка их эффективности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве модельного ацетилена был выбран фенилацетилен, поскольку схож по своим свойствам с 5-этинилтетразолом и коммерчески доступен, а синтезируемый 1,4-дифенилбутадиин-1,3 (ДФБД)

представляет собой мономер для синтеза парамагнитного полидифенилбутадиина, находящего применение в качестве компонента фотопроводящих материалов и электрофотографических слоев, а также широко применяющегося в термореактивных композициях и в качестве прекурсора в синтезе природных и биологически активных соединений [1, 2].

Общая методика синтеза 1,4-дифенилбутадиина-1,3 (Рисунок 2).

К раствору соли меди (0,2 ммоль, 10 мол%) в растворителе (2 мл) добавляли 1 ммоль лиганда и перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Затем в реакционную смесь вносили 110 мкл (1 ммоль) фенилацетилена. За начало реакции принимали время внесения в реакционную смесь фенилацетилена. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 0,5–3 ч., после чего полученный раствор упаривали при пониженном давлении. Твердые остатки продуктов пропускали через хроматографическую колонку с силикагелем, в качестве элюента использовали смесь РЕ:EtOAc (2:1). Полученный раствор упаривали и получали белые игольчатые кристаллы с температурой плавления 88 °С.

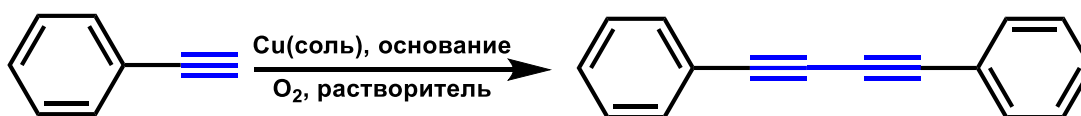


Рис. 2. Схема синтеза 1,4-дифенилбутадиина-1,3

В ходе исследования использовали следующие соединения:

Соли меди: $\text{CuBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CuBr , CuCl , $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

Основания: пиридин, морфолин, пиперидин, тетраметилэтилендиамин (TMEDA), этилендиамин, гидразин гидрат;

Растворители: дихлорметан, ацетонитрил (MeCN), толуол, метанол, пропанол-2, тетрагидрофуран (ТГФ), N,N-диметилформамид (ДМФА), вода.

В ходе исследования выяснилось, что применение TMEDA и морфолина в качестве оснований приводит к количественному выходу ДФБД. Намного более низкие препаративные выходы ДФБД наблюдались в случае использования ацетата меди (II), этилендиамина и пиридина. При использовании гидразина гидрата получить ДФБД не удаётся. Также стоит отметить низкие выходы целевого продукта при использовании в качестве растворителей воды, ДМФА и толуола.

Влияние температуры и количества катализатора на выход продукта реакции не рассматривалось в связи с неконтролируемой

олигомеризацией 5-этинилтетразолов при нагревании выше 50°C и способностью 5-этинилтетразолов к эффективному комплексообразованию по атомам азота гетероцикла с медью [3].

Таким образом, проведенные модельные эксперименты по синтезу ДФБД позволяют сделать вывод, что ряд соединений можно использовать в реакции окислительного гомосочетания 2-трет-бутил-5-этинилтетразола (рис. 3), а именно CuCl/CuBr, TMEDA/морфолин, CH₂Cl₂/MeCN/ТГФ.



Рис. 3. Схема синтеза 1,4-бис(2-трет-бутилтетразолил-5)бутадиина-1,3

Общая методика синтеза 1,4-бис(2-трет-бутилтетразолил-5)бутадиина-1,3 аналогична таковой для ДФБД.

Полученный сухой остаток перекристаллизовали из EtOH. Получали белые кристаллы с температурой плавления 175-176 °С.

Несмотря на высокие результаты в синтезе ДФБД, в случае 2-трет-бутил-5-этинилтетразола применение морфолина и CuCl дает только следовые количества целевого продукта. Наиболее эффективным оказалось применение системы CuBr/TMEDA/CH₂Cl₂ с выходом целевого диина 65%. Строение полученного соединения подтверждено методами ИК- и ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопии [3].

Библиографические ссылки

1. Shi, W., Lei, A. 1,3-Diyne chemistry: synthesis and derivations. *Tetrahedron Letters*, **2014**, 55(17), 2763–2772.
2. Diederich, F., Stang, P. J., Tykwinski, R. R. Acetylene Chemistry: Chemistry, Biology and Material Science; Wiley-VCH, **2005**.
3. Belousov, G. K., Zuraev, A. V. New approach to the synthesis of tetrazole-containing buta-1,3-diyne: The total synthesis of 1,4-Bis(2-(tert-butyl)-2H-tetrazol-5-yl)buta-1,3-diyne. *Tetrahedron Letters*, **2019**, 60(45), 151217.