



005056875

На правах рукописи

Абра

ФРОЛЕНКО ТИМОФЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АДАМАНТИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИАЗОЛОВ

специальность 02.00.03 – органическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

13 ДЕК 2012

Красноярск – 2012

Работа выполнена на кафедре органической химии и технологии органических веществ Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» (г. Красноярск).

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент **Семиченко Елена Сергеевна**

Официальные оппоненты: **Рубчевская Людмила Петровна** доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии древесины и биотехнологии ФГБОУВПО «Сибирский государственный технологический университет»

Тарабанько Валерий Евгеньевич доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией комплексной переработки биомассы ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН (г. Красноярск)

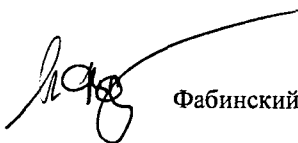
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет»

Защита состоится «25» декабря 2012 г в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.253.02 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский государственный технологический университет» по адресу: 660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82, СибГТУ. E-mail: chem@sibgtu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СибГТУ

Автореферат разослан «23» ноября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Фабинский Павел Викторович.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время известен широкий ряд методов получения диазолов, что объясняется их востребованностью в химической и фармацевтической промышленности. Однако, до настоящего времени неизвестны N-адамантил-4-нитрозопиразолы и нафто[1,2-d]имидазолы с адамантильным фрагментом, тогда как введение каркасного заместителя в диазолы может модифицировать их биологическую активность и свойства как модификаторов полимерных композиций. Существующие методы синтеза адамантилсодержащих диазолов имеют ограничения. Например, адамантирование диазолов осуществляется в жестких условиях и может протекать неселективно с образованием смеси изомеров. Для получения диазолов заданного строения более удобна двухкомпонентная циклизация, но её применение ограничено доступностью адамантилированных прекурсоров. Так, при осуществлении синтеза имидазолов и бензимидазолов каркасный заместитель может входить в состав каждого из компонентов конденсации 1,2-диаминов с карбоновыми кислотами или производными кислот, чем и объясняется препаративная широта этого метода. Тогда как сконденсированные с нафталиновым ядром имидазолы с адамантильным фрагментом до настоящего времени неизвестны. Это связано с тем, что лишь недавно изучено аминирование нитрозоафтаола адамантилалкиламинами, ведущее к нитрозоаминоафталинам, которые могли бы стать исходными соединениями для синтеза адамантилнафталин-1,2-диаминов. Отсутствуют сведения об N-адамантил-4-нитрозопиразолах, несмотря на то, что известен адамантилгидразин, который мог бы быть использован для их синтеза. Однако его циклоконденсация с 2-гидроксиимино-1,3-дикетонами не исследована.

Изложенные в диссертации исследования выполнены в соответствии с гос. бюджетным планом научно-исследовательских работ СибГТУ по теме «Синтез и свойства функциональнoзамещённых карбоциклических, гетероциклических и металлокомплексных соединений ароматического ряда», регистрационный № 01201058969.

Цель работы. Создание методов синтеза труднодоступных N-(1-адамантил)нафто[1,2-d]имидазолов и N-адамантил-4-нитрозопиразолов, изучение их свойств.

Задачи исследования:

- исследовать циклоконденсации адамантилсодержащих нафтилен-диаминов с карбоновыми кислотами и их производными;
- изучить циклизацию 2-гидроксиимино-1,3-дикетонoв с адамантилгидразином;
- исследовать циклизацию адамантилгидразина с 2-гидроксиимино-1,3-дикарбонильными соединениями;
- изучить химические свойства синтезированных 4-нитрозопиразолов;
- исследовать влияние синтезированных 4-нитрозопиразолов на процесс вулканизации полимерных композиций на основе бутадиеновых каучуков.

Научная новизна. Разработан метод синтеза ранее неизвестных 3-[(1-адамантил)алкил]-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов циклоконденсацией N^2 -[(1-адамантил)алкил]нафталин-1,2-диаминов с карбоновыми кислотами и ангидридами кислот.

Показано, что при взаимодействии N^2 -[(1-адамантил)алкил]нафталин-1,2-диаминов с бензоилхлоридами в хлороформе в присутствии триэтиламина образуются ранее неизвестные *N*-(2-[(1-адамантил)алкил]амино)нафт-1-ил)бензамиды.

Предложены методы синтеза 2-арил-3-[(1-адамантил)алкил]-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов циклизацией *N*-((2-[(1-адамантил)алкил]амино)нафт-1-ил)бензамидов, а также конденсацией N^2 -[(1-адамантил)алкил]нафталин-1,2-диаминов с бензоилхлоридами и бензальдегидами.

Впервые исследована циклоконденсация адамантилгидразина с 2-гидроксимино-1,3-дикетонами, в результате которой синтезированы ранее неизвестные *N*-адамантил-4-нитрозопиразолы.

Установлено, что в конденсации 2-гидроксимино-3-оксобутанала с гидразинами образуются ранее неизвестные 3(5)-метил-4-нитрозопиразолы. Показано, что в реакции 2-гидроксимино-3-оксобутанала с фенилгидразином происходит образование двух изомерных 4-нитрозопиразола: 3-метил-4-нитрозо-1-фенил-1*H*-пиразол и 5-метил-4-нитрозо-1-фенил-1*H*-пиразол.

При изучении свойств впервые полученных 4-нитрозопиразолов синтезированы ранее неизвестные 4-аминопиразолы.

По результатам исследования получен патент (3-Метил-4-нитрозопиразолы и способ их получения : пат. 2440343 Рос. Федерация).

Практическая значимость полученных результатов.

Применение разработанных методов синтеза адамантилсодержащих диазолов позволяет получать соединения, которые потенциально обладают биологической активностью.

Доказана перспективность использования синтезированных 4-нитрозопиразолов в качестве модификаторов процесса вулканизации ненаполненных полимерных композиций.

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе библиографических источников; в планировании, проведении экспериментов и интерпретации результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы обсуждены на 46-й, 47-й, 49-й и 50-й Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2008, 2009, 2011 и 2012 гг.), 10-й Международной конференции «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2009 г.), Всероссийской научно-практической конференции «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки» (Красноярск, 2008, 2009 и 2011 гг.), Всероссийской научно-практической конференции «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» посвященной 80 – летию СибГТУ (Красноярск, 2010 г), 5-й Региональной научно-практической конференции «Химическая наука и образование Красноярья» посвящённой году химии (Красноярск, 2011 г).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей (3 из них в журналах, рекомендованных ВАК), 8 тезисов докладов (из них 5 на международных конференциях), получен 1 патент.

Структура и объём диссертации. Диссертация изложена на 115 с. и включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, выводы, список цитируемой литературы из 97 наименований, 10 таблиц, 21 рисунок и 57 схем.

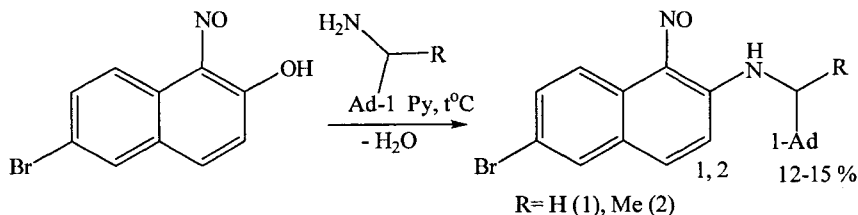
Основное содержание работы

1 Синтез нафто[1,2-d]имидазолов и 4-нитрозопиразолов с адамантильным фрагментом

1.1 Синтез исходных нафталин-1,2-диаминов

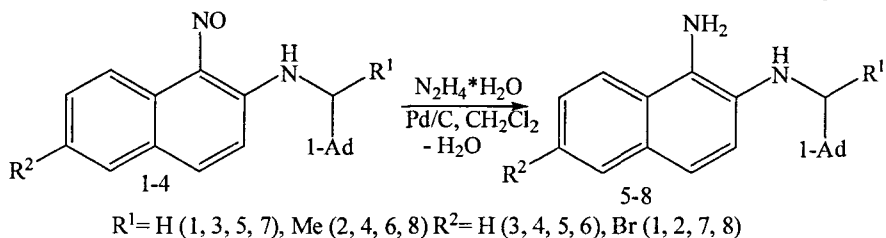
Наиболее перспективным из известных методов синтеза имидазолов является конденсация диаминов с карбоновыми кислотами и их производными. Однако N²-[(1-адамантил)алкил]нафталин-1,2-диамины, ключевые соединения в синтезе 3-[(1-адамантил)алкил]-3H-нафто[1,2-d]имидазолов до настоящего времени были неизвестны. Ранее было показано, что при аминировании 1-нитрозо-2-нафтола адамантилалкиламины с 35-40 %-м выходом образуются N-[(1-адамантил)алкил]-1-нитрозо-нафталин-2-амины, которые могли бы стать исходными соединениями для получения нафталин-1,2-диаминов. Однако известны только два N-[(1-адамантил)алкил]-1-нитрозо-нафталин-2-амины, незамещенные по нафталиновому ядру.

В связи с этим, нами впервые проведено аминирование 1-нитрозо-6-бром-2-нафтола (1-адамантил)метанмином и 1-(1-адамантил)этанмином и получены ранее неизвестные N-[(1-адамантил)алкил]-1-нитрозо-6-бромнафталин-2-амины (1), (2) (схема 1).



При восстановлении N-[(1-адамантил)алкил]-1-нитрозо-нафталин-2-аминов (1-4) гидразин-гидратом в присутствии Pd/C (схема 2) синтезированы N²-[(1-адамантил)алкил]нафталин-1,2-диамины (5-8), в том числе, ранее неизвестные диамины (6-8) с выходом 75-84 %.

Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР спектроскопии (соединения (1), (2), (6)), а состав - элементным анализом (соединения (1), (2), (6-8)). Для корректного отнесения сигналов протонов нафталинового фрагмента соединения (6) использованы кроме ЯМР ¹³C и ¹H,

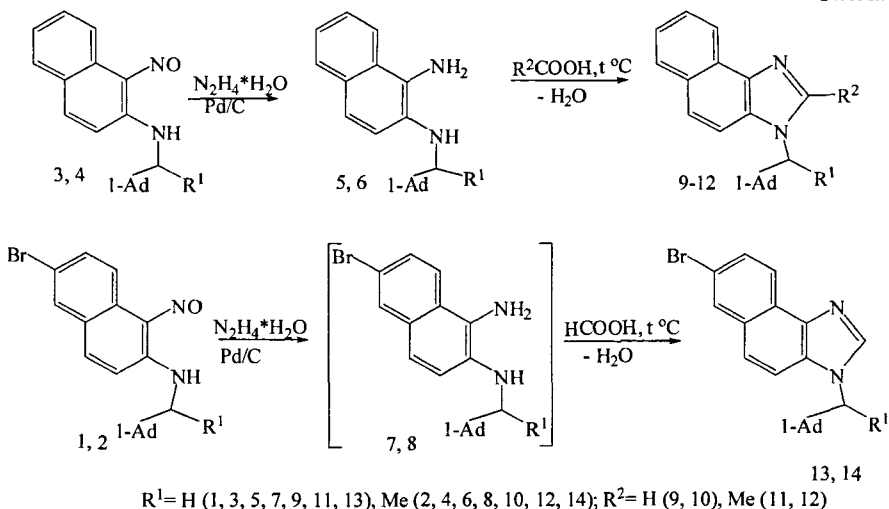


методы двумерной ЯМР спектроскопии: ^1H - ^1H COSY и ^1H - ^{13}C HSQC (спектры записаны в КРЦКП СО РАН, Красноярск). В низкотемпературном спектре ЯМР ^1H (-60°C , CDCl_3), соединения (6) имеется два сигнала протонов аминогрупп. На основании площади сигналов сделано следующее отнесение: протоны группы NH_2 дают сигнал 4.08 м.д., а NH – 3.20 м.д.

1.2 Синтез 3-[(1-адамантил)алкил]-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов

При исследовании взаимодействия адамантилсодержащих нафталин-1,2-диаминов с алифатическими карбоновыми кислотами, установлено, что при кипячении N^2 -[(1-адамантил)алкил]нафталин-1,2-диаминов (5-8) с муравьиной и уксусной кислотами происходит циклоконденсация (схема 3) с образованием ранее неизвестных 3-[(1-адамантил)алкил]-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов (9-14) с выходом 21-51 %.

Схема 3

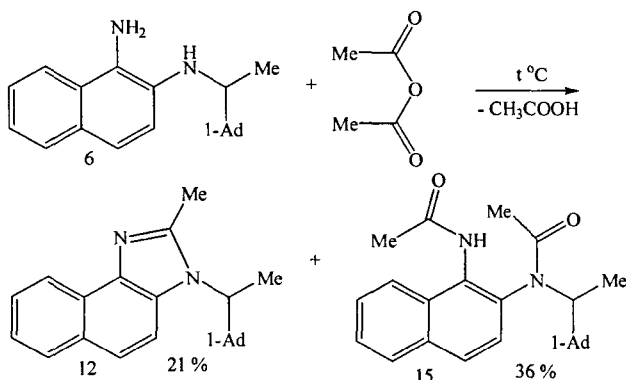


Строение и состав полученных соединений подтверждаются данными ЯМР спектроскопии (соединения (9-14)), масс-спектрометрии (соединения (9-12)) и элементного анализа (соединения (13), (14)). В спектрах ЯМР ^1H

синглетный сигнал протона имидазольного ядра соединений (9), (10) (ацетон- d_6) и (14) ($CDCl_3$) расположен на 8.23, 8.03 и 8.20 м. д., соответственно, а сигнал протонов метильной группы, соединенной с ядром имидазола нафтимидазолов (11) ($DMCO-d_6$), (12) ($CDCl_3$) – на δ 2.62 м. д. и 2.84 м. д., соответственно. В масс-спектрах соединений (9-12), кроме молекулярных ионов, соответствующих расчётным (m/z 316, 330, 330, 344), находится пик фрагментарного иона (m/z 135), который соответствует адамантил-катиону. Его дальнейшая фрагментация приводит к ионам распада адамантанового каркаса (m/z 93, 79).

В реакции N^2 -[(1-адамантил)этил]-нафтилен-1,2-диамина с уксусным ангидридом, более реакционноспособным по сравнению с уксусной кислотой, наряду с 3-[1-(1-адамантил)этил]-2-метил-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолом (12) образуется N^1, N^2 -диацетил- N^2 -[(1-адамантил)этил]нафтилендиамин-1,2 (15) (схема 4). Масс-спектр нафтимидазола (12) идентичен спектру соединения, полученного циклизацией нафтилендиамина-1,2 (4) с уксусной кислотой. В масс-спектре диацетильного производного (15) присутствует пик молекулярного иона соответствующий расчётному (m/z 404).

Схема 4



Таким образом, впервые получены ранее неизвестные 3-[(1-адамантил)алкил]нафто[1,2-*d*]имидазолы (9-14), содержащие алифатический фрагмент в имидазольном ядре.

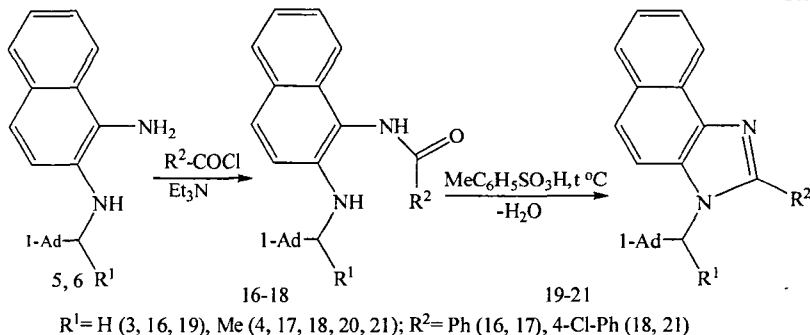
1.3 Синтез 3-[(1-адамантил)алкил]-2-арилнафто[1,2-*d*]имидазолов

Реакция нафталин-1,2-диаминами (5), (6) с хлорангидридами ароматических кислот, в зависимости от условий протекания реакции, приводит к образованию как бензамидов, так и нафтимидазолов. Нагревание реагентов в хлороформе в присутствии триэтиламина приводит к бензоилированию и получают ранее неизвестные *N*-(2-[(1-адамантил)алкил]амино)нафт-1-ил)бензамиды (16-18) (схема 5). Дальнейшее превращение бензамидов (16-18) в нафто[1,2-*d*]имидазолы удалось осуществить кипячением

в толуоле в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. Выход впервые полученных 3-[(1-адамантил)алкил]-2-арил-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов (19-21) (схема 5) варьируется от 57 до 66 %.

Строение соединений (16-18) подтверждают данные ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

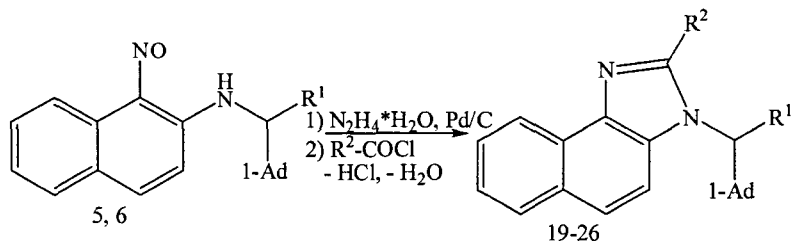
Схема 5



В ИК-спектре (вазелиновое масло) продукта бензоилирования (16) присутствует характеристическая полоса поглощения валентных колебаний амидной карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ ($1670\text{-}1680\text{ см}^{-1}$), отсутствующая в спектре соответствующего имидазола (19). Наличие $\text{C}=\text{O}$ группы в соединениях (17), (18) подтверждается сигналом карбонильного атома углерода в спектрах ЯМР ^{13}C (166.6 и 165.6 м. д., соответственно).

Повысить выход 2-арил-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов (19-21) и получить новые нафтимидазолы (22-26) (схема 6, таблица 1) удалось при проведении бензоилирования лабильных нафтилендиаминов (3), (4) сразу же после восстановления гидразин-гидратом *N*-((1-адамантил)алкил)-1-нитрознафтил-2-аминов на Pd/C в хлороформе.

Схема 6



После бензоилирования и отгонки хлороформа, полученный остаток растворили в толуоле, кипятили в течение 48 ч. и затем упарили растворитель. Полученный твёрдый остаток очистили методом колоночной хроматографии на силикагеле, выделили 2-арилзамещенные 3-*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолы (19-26) (таблица 1).

Таблица 1 – Выходы и температуры плавления 2-арил-3-[(1-адамантил)алкил]нафто[1,2-d]-имидазолов (19-26)

№	R ¹	R ²	Выход, %	Т. пл., °С
19	H	Ph	21	230
20	Me	Ph	35	168
21	Me	4-Cl-C ₆ H ₄	31	171
22	H	4-Cl-C ₆ H ₄	40	230
23	H	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	80	158
24	Me	3-NO ₂ -C ₆ H ₄	70	148
25	H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	43	220
26	Me	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	37	147

Строение полученных соединений подтверждается данными ЯМР спектроскопии (соединения (19-26)), состав - масс-спектрометрией (соединения (19), (20)) и элементным анализом (соединения (21-26)).

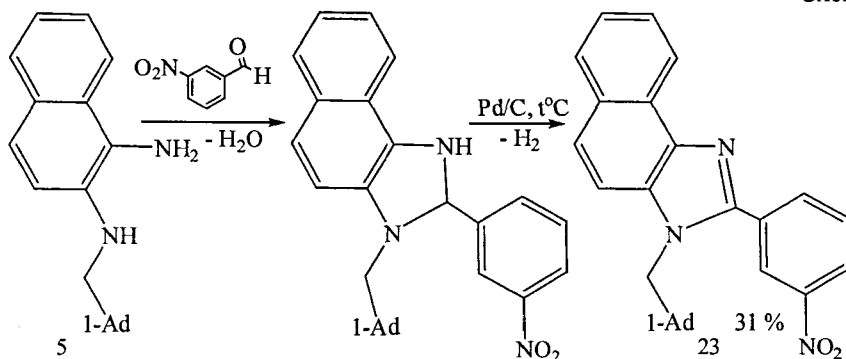
В отличие от бензамидов (17), (18), в ЯМР ¹³C спектрах соединений (19-25) отсутствует сигнал атома углерода карбонильной группы.

Присутствие нафтильного и арильных фрагментов соединений (19-26) подтверждает наличие сигналов ароматических протонов в области 7.61-8.74 м. д. В ЯМР ¹H спектра соединений (19-26) мультиплетный сигнал протонов метиленовых и метиновых групп адамантана находятся в области 1.20-1.89 м. д. В спектре ЯМР ¹H (CDCl₃) присутствуют сигналы протонов алкильного мостика: квартетный сигнал протона метиновой группы 4.41-4.44 м. д. (соединения (20), (21), (24), (26)) и синглетный сигнал протонов метиленовой группы в области 4.19-4.25 м. д. (соединения (19), (22), (23), (25)).

В масс-спектре соединений (19), (20) имеются молекулярные ионы, соответствующие расчётным значениям (m/z 392, 406). Так же присутствует пик фрагментарного иона (m/z 135), который соответствует адамантил-катиону и ионы распада адамантанового каркаса (m/z 93, 79).

Из литературных данных известно об альтернативном методе синтеза нафтимидазолов конденсацией нафталин-1,2-диаминов с ароматическими альдегидами с последующим дегидрированием. Представлялось целесообразным изучить данную реакцию для синтеза адамантилсодержащих нафто[1,2-d]имидазолов.

Исследовано взаимодействие N²-[(1-адамантил)-метил]-нафтилендиамин-1,2 (3) с 3-нитробензальдегидом (схема 7). Раствор реагентов в безводном бензоле нагревали 3 часа в токе аргона. Далее реакционную массу кипятили в присутствии 0.5 %-го палладия на угле в течение 6 часов. В результате синтезирован 3-[(1-адамантил)метил]-2-(3-нитрофенил)-3H-нафто[1,2-d]имидазол (23), идентичный полученному взаимодействием нафтилендиамин (3) с 3-нитробензоилхлоридом.

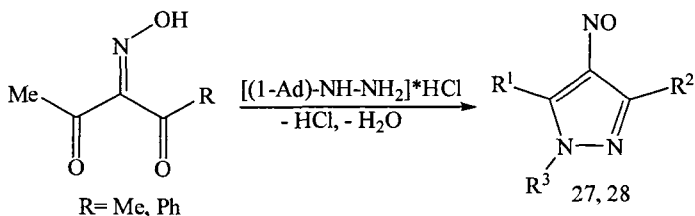


Строение и состав синтезированного нафтимидазола (23) подтверждается данными ЯМР ^1H и масс-спектрометрии. Масс-спектр соединения (23) идентичен спектру нафтимидазола (23), полученного взаимодействием диамина (3) с хлорангидридом *m*-нитробензойной кислоты.

1.4 Синтез N-адамантил-4-нитрозиопиразолов

С целью синтеза замещенных N-адамантил-4-нитрозиопиразолов, перспективных для использования в производстве полимеров в качестве модификаторов, исследована циклоконденсация 2-гидроксиимино-1,3-дикетонс с моногидрохлоридом адамантилгидразина (схема 8). Реакция протекает при комнатной температуре, в течение 12-24 ч. После хроматографической очистки получены синие-зелёные кристаллы ранее неизвестных 1-(1-адамантил)-3,5-диметил-4-нитрозио-1*H*-пиразола (27) и 1-(1-адамантил)-5(3)-метил-4-нитрозио-3(5)-фенил-1*H*-пиразола (28) (таблица 2).

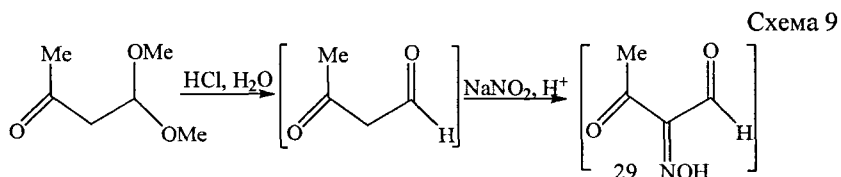
Схема 8



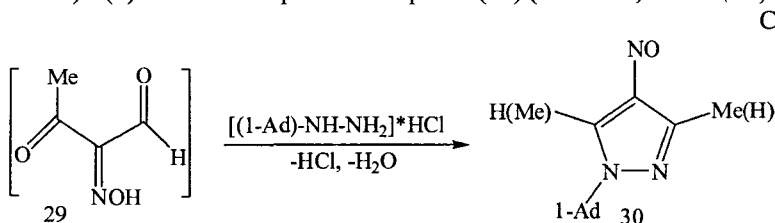
Впервые осуществлён синтез монометильного производного N-адамантил-4-нитрозиопиразола исходя из 1,1-диметоксибутан-3-она. Гидролиз 1,1-диметоксибутан-3-она в кислой среде и последующее нитрозирование приводит к неустойчивому 2-гидроксиимино-3-оксобутаналю (29) (схема 9). Исследована реакция 3-оксобутанала (29) с солянокислым адамантилгидразином в водной среде при комнатной температуре. При этом

Таблица 2 – Выходы, температуры плавления и электронные спектры N-(1-адамантил)-4-нитрозопиразолов (27, 28, 30-33)

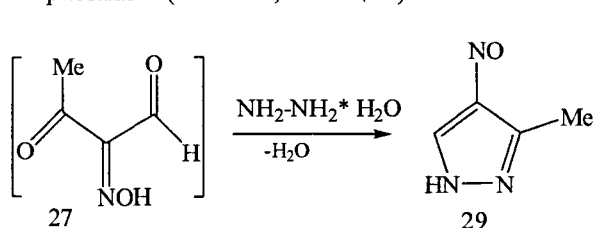
№	R ¹	R ²	R ³	Выход, %	Т. пл., °С	Электронный спектр (этанол) λ, нм (ε)
27	Me	Me	1-Ad	40	127	308 (16620), 661 (60)
28	Me (Ph)	Ph (Me)	1-Ad	35	182	309 (14740), 674 (50)
30	H (Me)	Me (H)	1-Ad	69	142	309 (16500), 680 (56)
31	H	Me	H	28	135	304 (10420), 677 (51)
32	H	Me	Ph	27	106	242 (12060), 329 (15000), 687 (57)
33	Me	H	Ph	7	70	226 (10100), 309 (15960), 690 (59)



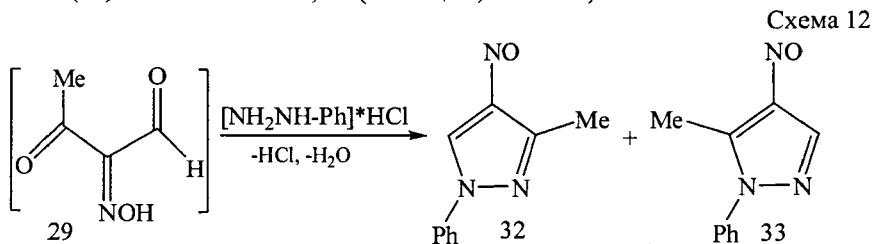
происходит образование белого осадка (предположительно неустойчивого адамантилгидразона 2-гидроксимино-3-оксобутаналь), при последующем кипячении которого в спирте синтезирован ранее неизвестный N-(1-адамантил)-3(5)-метил-4-нитрозо-1*H*-пиразол (30) (схема 10, таблица 2).



Разработанный способ синтеза монометилпиразола (30) из 1,1-диметоксибутан-3-она оказался универсальным и использован нами для синтеза других монометил-4-нитрозопиразолов. При конденсации соединения (29) с гидразин-гидратом получен новый 3-метил-4-нитрозо-1*H*-пиразол (31) в виде сине-зелёных кристаллов (схема 11, таблица 2).



Показано, что реакция циклоконденсации альдегидокетона (29) с хлоргидратом фенилгидразина приводит к образованию двух изомеров: 3-метил-4-нитрозо-1-фенил-1*H*-пиразола (32) и 1-фенил-5-метил-4-нитрозо-1*H*-пиразола (33) в соотношении 3,7:1 (таблица 2, схема 12).



Смесь изомеров разделена методом колоночной хроматографии на силикагеле. Строение изомеров определено на основании данных ЯМР ^1H спектроскопии. Сигналы протонов метильной группы в 5-ом положении пиразольного ядра находятся в более слабом поле (3.10 м. д.), чем 3-замещённого (2.70 м. д.), что обусловлено дезэкранирующим действием фенильного заместителя. Подтверждением строения 3-метил-4-нитрозо-1-фенил-1*H*-пиразола (32) также послужило образование при его восстановлении известного соединения - 4-амино-3-метил-1-фенил-1*H*-пиразола (J. Chem. Soc. 1958. V. 23. P. 3259-3263). Для вещества со структурой (32) по сравнению с соединением (33) при хроматографировании на силикагеле наблюдается меньшее время удерживания, что, вероятно, связано с экранированием метильным и фенильным заместителями неподелённой пары электронов атома азота пиразольного ядра, из-за чего взаимодействие с силикагелем ослаблено.

Строение и состав полученных 4-нитрозопиразолов (27), (28), (30-33) подтверждают данные электронной, ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии, двумерного эксперимента ^1H - ^{13}C HSQC, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Наличие нитрозогруппы в синтезированных пиразолах (27), (28), (30-33) подтверждается тем, что в электронных спектрах соединений в области 660-690 нм находится пик поглощения π,π^* -перехода NO-группы, связанной с пиразольным ядром.

В спектрах ЯМР ^1H метил-4-нитрозопиразолов (30-33) (CDCl_3) сигнал протона пиразольного ядра находится в области 7.16-8.62 м. д. Протоны метильной группы в 3-м положении дают сигналы в области 3.10-3.35 м. д. (соединения (27), (30-32)), тогда как протоны метильной группы в положении 5 находятся в более сильном поле: 2.22-2.71 м. д. (соединения (27), (28), (33)). В спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) соединений (27), (28), (30) наблюдаются сигналы протонов алмагантильного фрагмента в области 1.82-2.41 м. д. Для корректного отнесения сигнала протонов метильной группы в 5-ом положении нитрозопиразола (27) (2.22 м. д.) и слабо разрешенного мультиплетного сигнала метиновых групп алмагантиана (2.30 м. д.) привлечены данные 2D эксперимента ^1H - ^{13}C HSQC. Сигналы протонов фенильного заместителя соединений (28), (32), (33) присутствуют в области 7.3-7.9 м. д.

2 Структура и свойства синтезированных соединений

2.1 Исследование строения N²-[1-(1-адамантил)этил]-нафталин-1,2-диамина, бензамидов и 2-арил-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов методами ЯМР спектроскопии

Отнесение сигналов протонов нафталинового цикла N²-[1-(1-адамантил)этил]-нафталин-1,2-диамина (4), бензамидов и имидазолов, а также арильных фрагментов бензамидов (17), (18) и 2-арилнафто[1,2-*d*]имидазолов (19-25) в спектрах ¹H (CDCl₃) из-за близости химических сдвигов, мультиплетности ароматических неэквивалентных протонов и атомов углерода затруднено. Например, на рисунке 1 приведены мультиплетные сигналы протонов в области 7.5 – 8.7 м. д. Для корректного отнесения сигналов привлечены данные ЯМР ¹³C, интерпретированные с применением методик АРТ, двумерного эксперимента ЯМР: ¹H-¹H COSY и ¹H-¹³C HSQC.

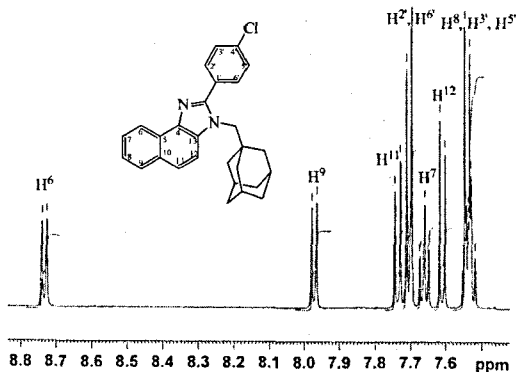
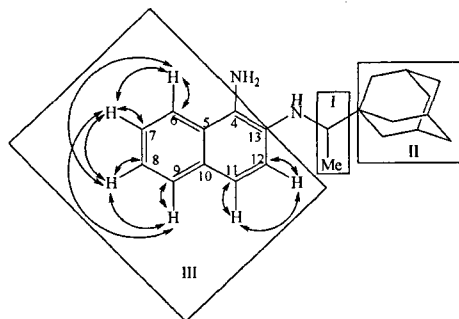


Рисунок 1 – Фрагмент ЯМР ¹H спектра (CDCl₃) 3-[(1-адамантил)метил]-2-(4-хлорфенил)-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазола (22)

На схеме 13 указаны корреляции, выявленные из спектров ¹H-¹³C HSQC ¹H-¹H COSY между протонами и атомами углерода нафталинового фрагмента (III) в ЯМР ¹H спектре диамина (4).

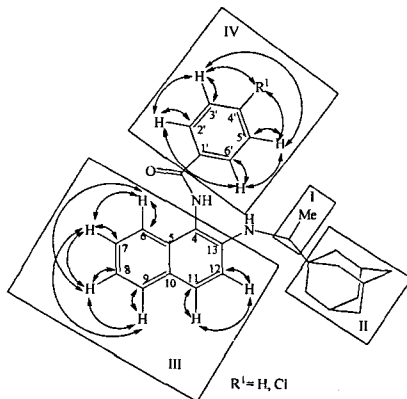
Схема 13



Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C (CDCl_3) 4-хлоро-N-(2-([1-(1-адамантил)-этил]амино)нафт-1-ил)бензамида (18) и N-(2-([1-(1-адамантил)-этил]амино)нафт-1-ил)бензамида (17) имеют сходство.

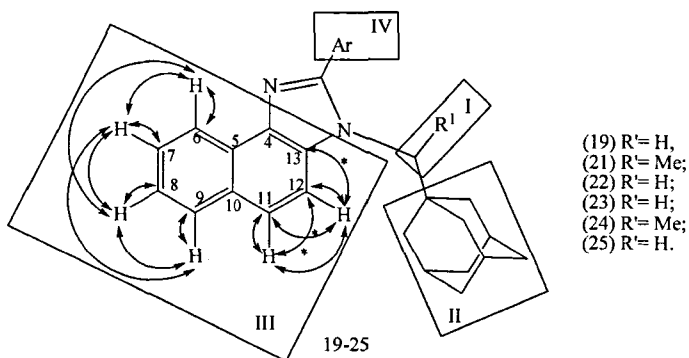
Корреляции между сигналами протонов и атомов углерода указаны на схеме 14. Спектр ЯМР ^1H бензамида (17) отличается от спектра соединения (18) только сигналом протона в 4-м положении бензольного ядра фрагмента IV.

Схема 14



Спектры ЯМР ^1H синтезированных нафтимидазолов (19-25) имеют существенные различия со спектрами нафтилендиамин (6) и нафтилбензамидов (17, 18). На схемах 15 и 16 указаны корреляции в спектрах ^1H - ^{13}C HSQC ^1H - ^1H COSY между сигналами протонов и атомов углерода нафтиленового и арильного фрагментов (III и IV) в ЯМР ^1H спектре соединений (19-25). Дополнительная информация получена из спектра ^1H - ^{13}C HMBC соединения (22).

Схема 15



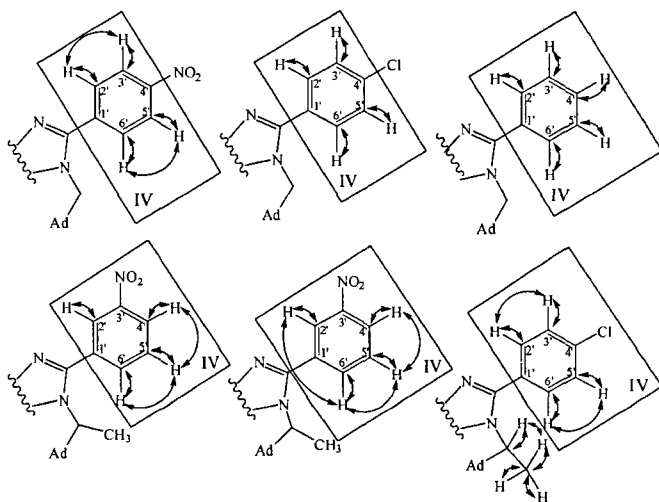
- (19) R¹ = H;
- (21) R¹ = Me;
- (22) R¹ = H;
- (23) R¹ = H;
- (24) R¹ = Me;
- (25) R¹ = H.

* - Слабое взаимодействие из спектра ^1H - ^{13}C HMBC соединения (22)

В спектрах ЯМР ^1H имидазолов (19), (21-25) сигналы протонов H^6 (8.75-8.74 м. д.) и H^{12} (7.61-7.83 м. д.), находятся в более слабом поле по сравнению с

аналогичными сигналами протонов H^6 (7.61 м. д.) и H^{12} (7.21 м. д.) бензамидов (17), (18), а также нафтилендиамина (4) - H^6 (7.44 м. д.) и H^{12} (7.21 м. д.).

Схема 16



Спектры ЯМР ^{13}C и 1H имидазолов (22), (25) и (19) различаются только химическими сдвигами сигналов атомов арильных фрагментов и атомов углерода имидазольного ядра, что вполне объяснимо разницей в электронакцепторных свойствах нитрогруппы и хлора. Отличия в ЯМР 1H спектрах 2-(3-нитрофенил)-нафтоимидазолов (23), (24) по сравнению со спектрами 2-(4-хлорфенил)-нафтоимидазола (21) и 2-(4-нитрофенил)-нафто[1,2-*d*]имидазола (25) относятся только к химическим сдвигам и мультиплетности сигналов арильных протонов и возникают из-за присутствия заместителя в *орто*- или *мета*-положении к нафтиимидазольной группе (фрагмент IV, схема 16).

2.3 Некоторые химические свойства синтезированных 4-нитрозопиразолов

Представлялось целесообразным изучить восстановление синтезированных 4-нитрозопиразолов (27), (28), (30-32) с целью получения 4-аминопиразолов, поскольку известно о биологической активности некоторых производных 4-аминопиразолов. В тоже время аминогруппа обладает высокой реакционной способностью, поэтому может быть модифицирована в диазогруппу, которая в дальнейшем способна замещаться на разнообразные функциональные группы.

При восстановлении нитрозопиразолов (27, 28, 30-32) гидразин-гидратом в присутствии катализатора (0,5 %-го Pd/C) при 24⁰C в дихлорметане получены соответствующие аминопроизводные (34-38) с выходом 51-95 % (схема 17, таблица 3). 4-Аминопиразолы (34-38) – светло-жёлтые кристаллические вещества, растворимые в эфире, этаноле, хлороформе. 4-Амино-3-метил-1*H*-

пиразол (34) также выделен в виде гидрохлорида (39). Один из синтезированных 4-аминопиразолов (соединение (35)) ранее был известен (J. Chem. Soc. 1958. V. 23. P. 3259-3263), однако для его получения применяют 4-нитропиразол, который синтезируют многостадийным способом.

Схема 17

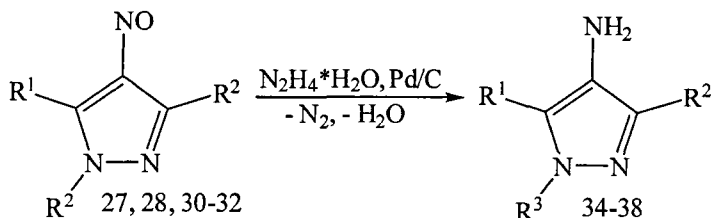


Таблица 3 – Выходы, температуры плавления и масс-спектры 4-аминопиразолов

№	R ¹	R ²	R ³	Выход, %	Т. пл., °С	Масс-спектр, m/z (I _{отн.} , %)
34	H	Me	H	52	74	97 (100) [M ⁺], 86 (6), 84 (8), 70 (28), 56 (52), 55(8), 54 (6), 53 (7), 52 (5), 51 (6)
35	H	Me	Ph	86	88	173 (73) [M ⁺], 134 (20), 131 (42), 104 (100), 78 (18), 77 (60), 51 (26).
36	H (Me)	Me (H)	Ad	60	114	231 (100) [M ⁺], 135 (50), 97 (30), 93 (12), 91 (8), 79 (16), 77(8), 56 (8)
37	Me	Me	Ad	51	104	245 (100) [M ⁺], 135 (72), 111 (68), 107 (8), 93 (20), 91 (12), 79 (21), 77 (12), 70 (28), 67 (8), 55 (7).
38	Me (Ph)	Ph (Me)	Ad	95	171	307 (100) [M ⁺], 173 (35), 135 (50), 104 (20), 93 (18), 91 (12), 79 (21), 77(18), 42 (10).

Строение и состав аминов (34-39) подтверждают данные ЯМР ¹H и масс-спектрометрии.

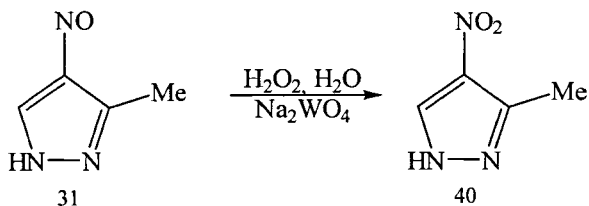
В спектрах ЯМР ¹H (CDCl₃) соединений (34-38) присутствуют сигналы протонов ароматической аминогруппы в области 2.45-4.05 м. д. Синглетный сигнал протона пиразольного ядра соединений (34-36) находится в области 7.15-7.47 м. д. Протоны фенильной группы соединения (35) дают два триплетных сигнала 7.19 и 7.41 м. д., а также один дублетный 7.58-7.59 м. д., а соединения (38) – два мультиплетных сигнала 7.34 и 7.45 м. д. Сигнал протонов метильной группы в 3-м положении аминопиразолов (34-37) расположен в области 2.23-2.39 м. д., а метильной группы в 5-м положении в виде синглета 2.19 м. д. (37), 2.26 м. д. (38) В спектре соединений (34-38) наблюдаются сигналы протонов алмагантильного фрагмента в области 1.56-2.28 м. д.

В ЯМР ^1H спектре (CF_3COOH) гидрохлорида (39) синглетный сигнал протона пиразольного ядра находится в области 9.07 м. д. Сигнал протонов метильной группы расположен в области 3.19 м.д. Сигнал протонированной аминогруппы (NH_3^+) имеет вид уширенного синглета в области 11.40 м. д.

В масс-спектре соединений (34-38) имеются молекулярные ионы, соответствующие расчётным значениям (m/z 97, 173, 231, 245, 307). В соединениях (36-38) присутствует пик адамантил-катиона (m/z 135), и фрагментарные ионы дальнейшей фрагментации адамантанового каркаса (m/z 93 и 79).

Окисление 4-нитропиразола (31) 20 %-ной пероксидом водорода в присутствии вольфрамата натрия (схема 18) даёт 3-метил-4-нитро-1*H*-пиразол (40), который соответствует по температуре плавления такому же нитропиразолу, полученному ранее путем нитробромирования 4-бром-5-метилпиразола азотной кислотой в 80 %-ой серной кислоте (Austral. J. Chem. 1979. V. 32, N 8. P. 1727-1734). Кроме того, состав и строение соединения (40) подтверждают данные ЯМР ^1H и масс-спектрометрии.

Схема 18



В спектре ЯМР ^1H в CDCl_3 соединения (40) присутствует синглетный сигнал протона пиразольного ядра в области 8.22 м.д. Сигнал протонов метильной группы в 3-м положении расположен в области 2.70 м.д. В масс-спектре соединения (40) имеется молекулярный ион, соответствующий расчётному (m/z 127).

2.4 Исследование влияния синтезированных 4-нитропиразолов на рекинетику вулканизации ненаполненных эластомерных композиций

Известно, что некоторые 4-нитропиразолы, добавленные в полимерные композиции на основе бутадиеновых каучуков, проявляют свойства ускорителей вулканизации, стабилизирующих агентов и модификаторов адгезии, то есть, могут быть использованы в качестве компонентов полифункционального действия (Каучук и резина. 2007. №1. С. 20).

Исследовано влияние синтезированных нитропиразолов (31-32) на параметры процесса вулканизации (минимальный и максимальный крутящие моменты, индукционный период, оптимальное время вулканизации) ненаполненных полимерных композиций на основе неполярного 1,4-цис-полибутадиенового каучука СКД (ГОСТ 14924-75), и полярного бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28АМН (ТУ 38.30313-2008). На основе

экспериментальных данных произведён расчёт скорости вулканизации и кажущейся энергии активации (ГОСТ 12535-84).

В смеси на основе бутадиен-нитрильного каучука в присутствии 4-нитропиразола (32) наблюдается увеличение на 18 % максимального крутящего момента, показывающего степень сшивания, что характеризует соединение (32) как вторичный вулканизирующий агент. В композициях на основе полибутадиенового каучука нитропиразолы (31), (32) не оказали значительного влияния на степень сшивания.

Композиции на основе полибутадиенового каучука в присутствии нитропиразолов (31), (32) имеют значительно меньший индукционный период вулканизации (на 56-64 %), сопоставимый с уменьшением уровня кажущейся энергии активации процесса вулканизации (на 55 %).

В присутствии 3-метил-4-нитрозо-1-фенил-1*H*-пиразола в композициях на основе полибутадиенового каучука наблюдается сокращение оптимального времени вулканизации на 53 %. 3-Метил-4-нитрозо-1*H*-пиразол обеспечивает сокращение оптимального времени вулканизации на 36 % как в композициях на основе полибутадиенового каучука, так и в системах на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Применение синтезированных 4-нитропиразолов (31), (32), может увеличить валовый выпуск продукции за счет сокращения цикла вулканизации резиновых изделий из-за уменьшения оптимального времени вулканизации,

Выводы

1 Установлено, что в реакции N^2 -[(1-адамантил)-алкил]нафталин-1,2-диаминов с алифатическими карбоновыми кислотами и ангидридами кислот образуются ранее неизвестные нафто[1,2-*d*]имидазолы с адамантильным фрагментом.

2 Строение продуктов реакции N^2 -[(1-адамантил)алкил]нафталин-1,2-диаминов с хлорангидридами ароматических кислот зависит от условий её проведения. При кипячении в хлороформе образуются продукты бензоилирования - N -(2-[(1-адамантил)алкил]амино)нафт-1-ил)бензамиды, а при нагревании в толуоле - новые адамантилсодержащие 2-арилнафто[1,2-*d*]имидазолы.

3 Впервые конденсацией 2-гидроксимино-1,3-дикетонов с адамантилгидразином получены 3,5-дизамещённые N -(1-адамантил)-4-нитропиразолы.

4 Разработан метод синтеза ранее неизвестных 3(5)-метил-4-нитропиразолов взаимодействием 2-гидроксимино-3-оксобутанала с гидразинами. Показано, что при конденсации 2-гидроксимино-3-оксобутанала с фенилгидразином образуются два изомерных 4-нитропиразола: 3-метил-4-нитрозо-1-фенил-1*H*-пиразол и 5-метил-4-нитрозо-1-фенил-1*H*-пиразол.

5 Исследованы некоторые химические превращения синтезированных N -адамантил-4-нитропиразолов. При восстановлении получен ряд новых

4-аминопиразолов. Окисление 3-метил-4-нитропиразола приводит к 3-метил-4-нитропиразолу.

6 Синтезированные 4-нитропиразолы могут быть использованы в качестве модификаторов процесса вулканизации бутадиеновых каучуков СКД и БНКС-28АМН.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Синтез нафто[1,2-*d*]имидазолов, содержащих адамантильный фрагмент / Н. А. Гаврилова, Т. А. Фроленко, Е. С. Семиченко, Г. А. Субоч // Журнал органической химии. 2010. Т. 46, Вып. 5. С. 783-784.

2. 4,4-Диметоксибутан-2-он в синтезе 4-нитропиразолов / Т. А. Фроленко, Е. С. Семиченко, Е. В. Роот, Г. А. Субоч // Журнал органической химии. 2011. Т. 47, Вып. 4. С. 615-616.

3. Синтез нитрозо- и amino-N-адамантилпиразолов / Т. А. Фроленко, Е. С. Семиченко, М. Г. Мельникова, Н. А. Гаврилова, Г. А. Субоч // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2011. Т. 4, № 3. С. 301-306.

4. 3-Метил-4-нитропиразолы и способ их получения: пат. 2440343 Рос. Федерация. № 2010126423 / Субоч Г. А., Семиченко Е. С., Роот Е. В., Фроленко Т. А.- №; заявл. 28.06.2010; опубл. 20.01.2012, Бюл. № 2 (I ч). 5 с.

5. Реакция аминирования *n*-нитрозофенола и α -нитрозо- β -нафтола 1-адамантилметиламином : материалы 46-й междунар. науч. студен. конф. «Студент и научно-технический прогресс» / Т. А. Фроленко, И. С. Сиренко, А. Л. Гомонова, Н. А. Гаврилова, г. Новосибирск, 2008. С. 41.

6. Фроленко Т. А., Гаврилова Н. А., Семиченко Е. С. Синтез замещенных нафтимидазолов : материалы 47-й междунар. науч. студен. конф. «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 2009. С. 63.

7. Фроленко Т. А., Гаврилова Н. А., Семиченко Е. С. Получение N-[1-(1-адамантил)этил]-1-нитрозо-6-бромнафталин-2-амин : тр. 10-й междунар. конф. «Актуальные проблемы современной науки». Естеств. науки. Часть 8. Орган. химия, г. Самара, 2009. С. 47.

8. Фроленко Т. А., Гаврилова Н. А., Семиченко Е. С. Получение нафтимидазола, содержащего адамантильный фрагмент : сб. статей студ. и молодых учёных всерос. науч-практ. конф. «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки», Красноярск, 2009. Т. 2. С. 270-272.

9. Фроленко Т. А., Гаврилова Н. А., Семиченко Е. С. Взаимодействие N²-[(1-адамантил)метил]нафтилендиамина-1,2 с бензоилхлоридом : сб. статей студ. и молодых учёных по итогам всерос. науч-практ. конф. «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки», г. Красноярск, 2009. Т. 4. С. 421-423.

10. Получение 2-нитрофенил-3-[(1-адамантил)алкил]-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов : сб. статей по материалам всерос. науч-практ. конф. посвященной 80 – летию СибГТУ «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» / Т. А. Фроленко, Н. А. Гаврилова, А. Е. Васюк, Л. В. Матвеев, Е. С. Семиченко, г. Красноярск, 2010. Т. 2. С. 195-197.

11. Синтез N-адамантил-3,5-диметил-4-нитропиразола : материалы 49-й междунар. науч. студенческой конф. «Студент и научно-технический

прогресс» / Т. А. Фроленко, Н. А. Гаврилова, М. Г. Мельникова, Е. С. Семиченко, г. Новосибирск, 2011. С. 77.

12. Синтез 1-адамантил-5-метил-4-нитрозо-3-фенил-1*H*-пиразола : материалы V регион. науч-практ. конф. посвящённой Году химии «Химическая наука и образование Красноярья» / Т. А. Фроленко, Н. А. Гаврилова, М. Г. Мельникова, Е. С. Семиченко, г. Красноярск, 2011. С. 90-92.

13. К синтезу 2-(3-нитрофенил)-3-[(1-адамантил)метил]-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазола / Т. А. Фроленко, Н. А. Гаврилова, А. А. Кондрасенко, Е. С. Семиченко: сб. статей студ. и молодых учёных по итогам всерос. науч-практ. конф. (с междунар. участием) «Молодые ученые в решении актуальных проблем науки», г. Красноярск, 2011. Т. 2. С. 121-124.

14. 4,4-Dimethoxybutan-2-one in the Synthesize of 4-Nitrosoanilines and 4-Nitrosopyrasoles: Book of abstracts «Current Topics in Organic Chemistry» / E. S. Semichenko, N. A. Gavrilova, T. A. Frolenko, A. S. Kositsyna, E. V. Root, G. A. Suboch, Novosibirsk, Russia, 2011. P. 186.

15. Синтез 3-[(1-адамантил)алкил]-7-бром-3*H*-нафто[1,2-*d*]имидазолов : материалы 50-й междунар. науч. студенческой конф. «Студент и научно-технический прогресс» / Т. А. Фроленко, Н. А. Гаврилова, Е. С. Семиченко, Новосибирск, 2012. С. 74.

16. Исследование влияния нитрозопиразолов на реокинетику вулканизации ненаполненных эластомерных композиций : сб. статей по материалам всерос. науч-практ. конф. «Лесной и химический комплексы – проблемы и решения» / Т. А. Фроленко, В.Д. Ворончихин, Е.В. Рот, Е. С. Семиченко, г. Красноярск, 2012. Т. 2. С. 137-139.

*Подписано в печать 22.11.2012
Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 1,0.
Изд. № 6/8. Заказ № 1584. Тираж 100 экз.*

*Редакционно-издательский центр СибГТУ
660049, г. Красноярск, пр. Мира, 82
факс (391) 211-97-25,
тел. (391) 227-69-91*