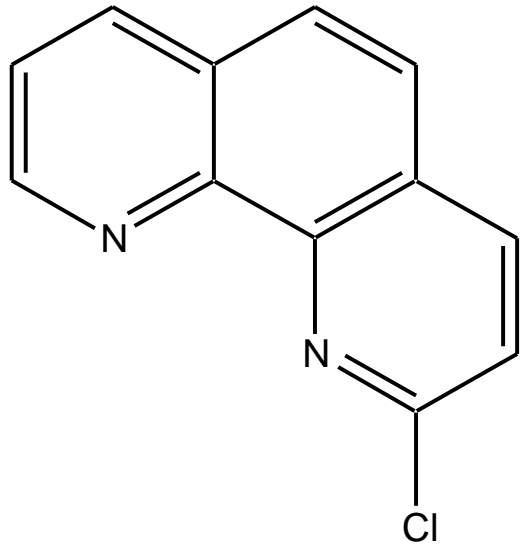


Курсовая работа

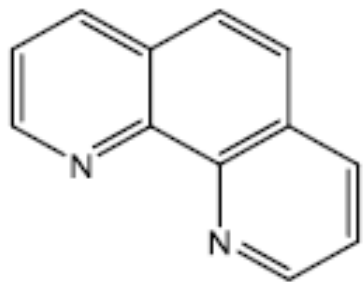
Синтез 2-хлор-1,10-фенантролина и его аминирование полиаминами



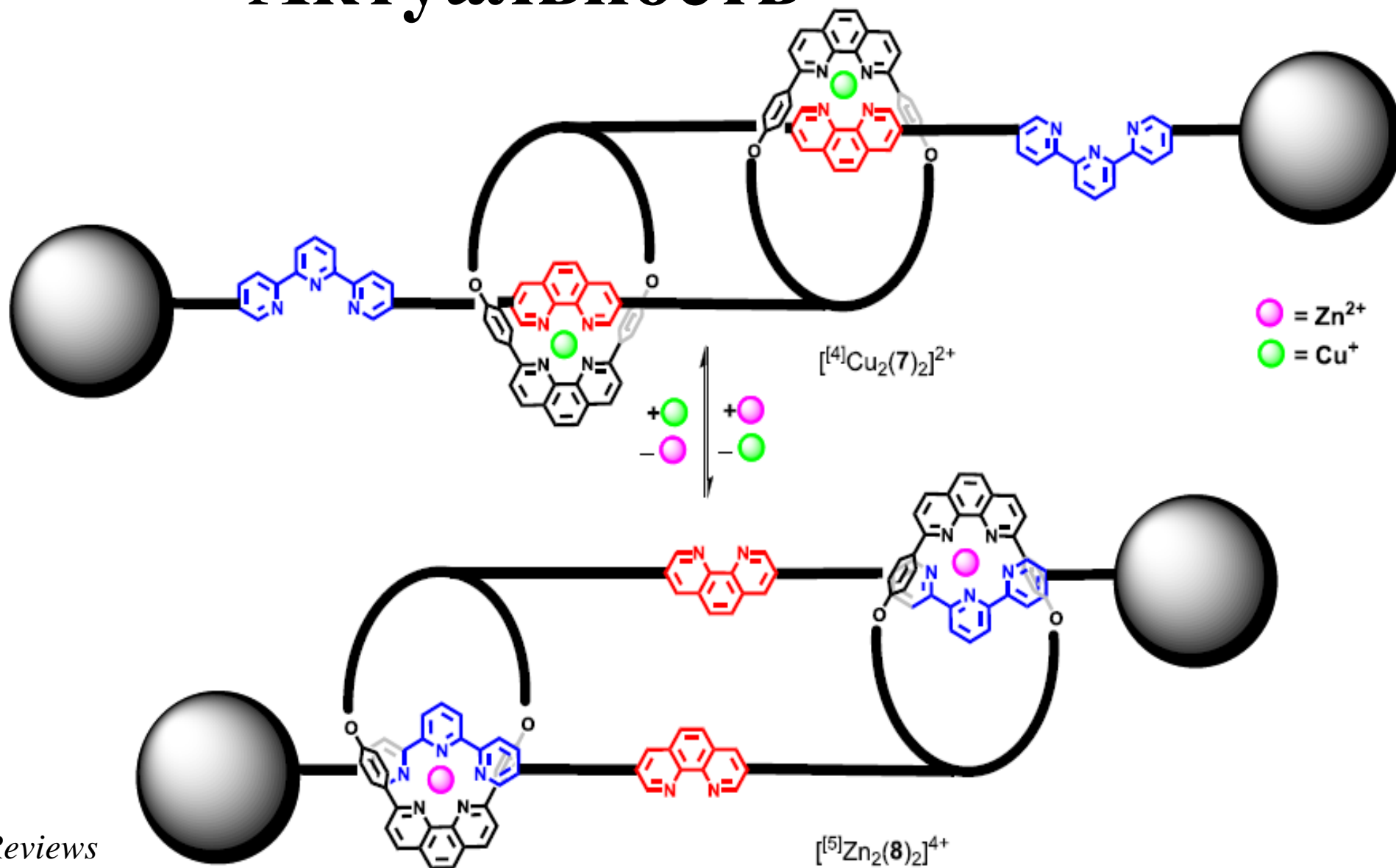
Выполнил: ученик 11 «Л» класса СУНЦ МГУ
Видерский Константин Сергеевич

Научный руководитель:
н.с., к.х.н. А.С. Абель

Актуальность



1,10-фенантролин



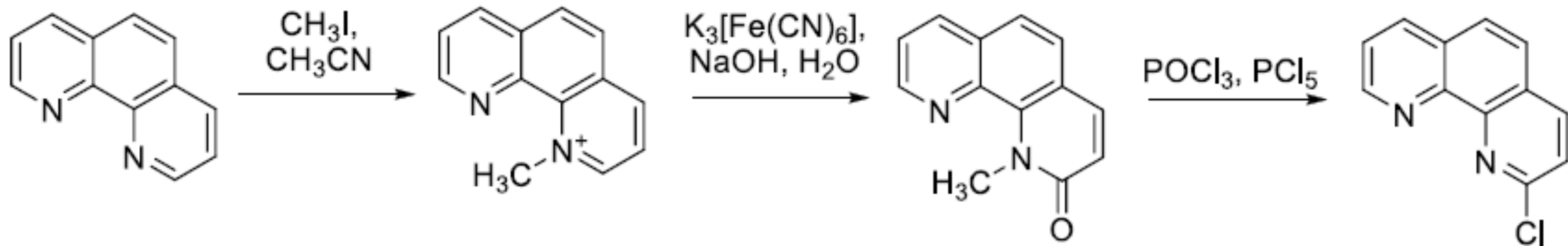
Цель и задачи исследовательской работы

Цель: изучение реакций каталитического и некаталитического аминирования 2-хлор-1,10-фенантролина диаминами

Задачи:

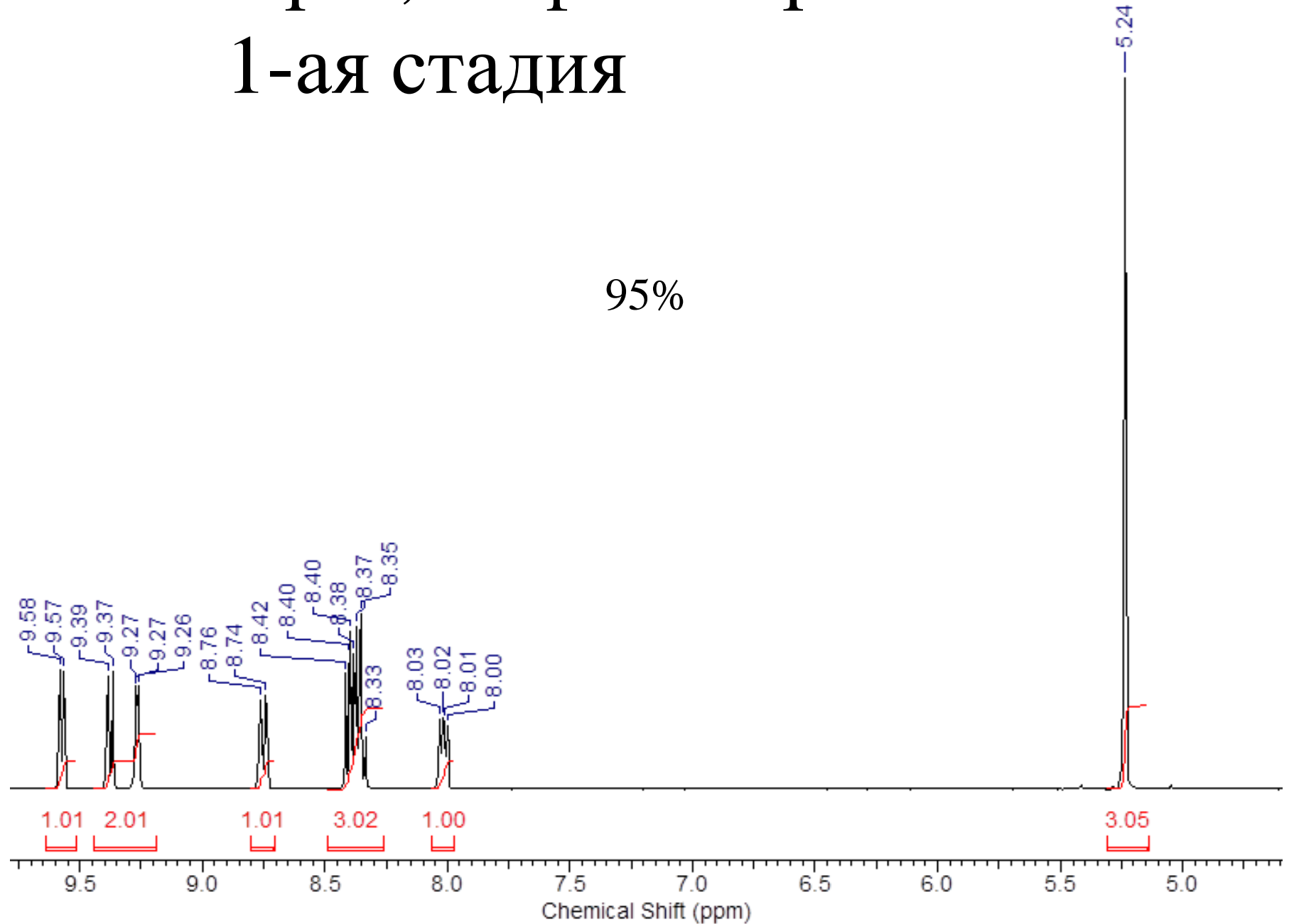
- Синтез 2-хлор-1,10-фенантролина
- Изучение реакции некаталитического аминирования 2-хлор-1,10-фенантролина диамином
- Изучение реакции Pd-катализируемого аминирования 2-хлор-1,10-фенантролина диамином

Синтез 2-хлор-1,10-фенантролина



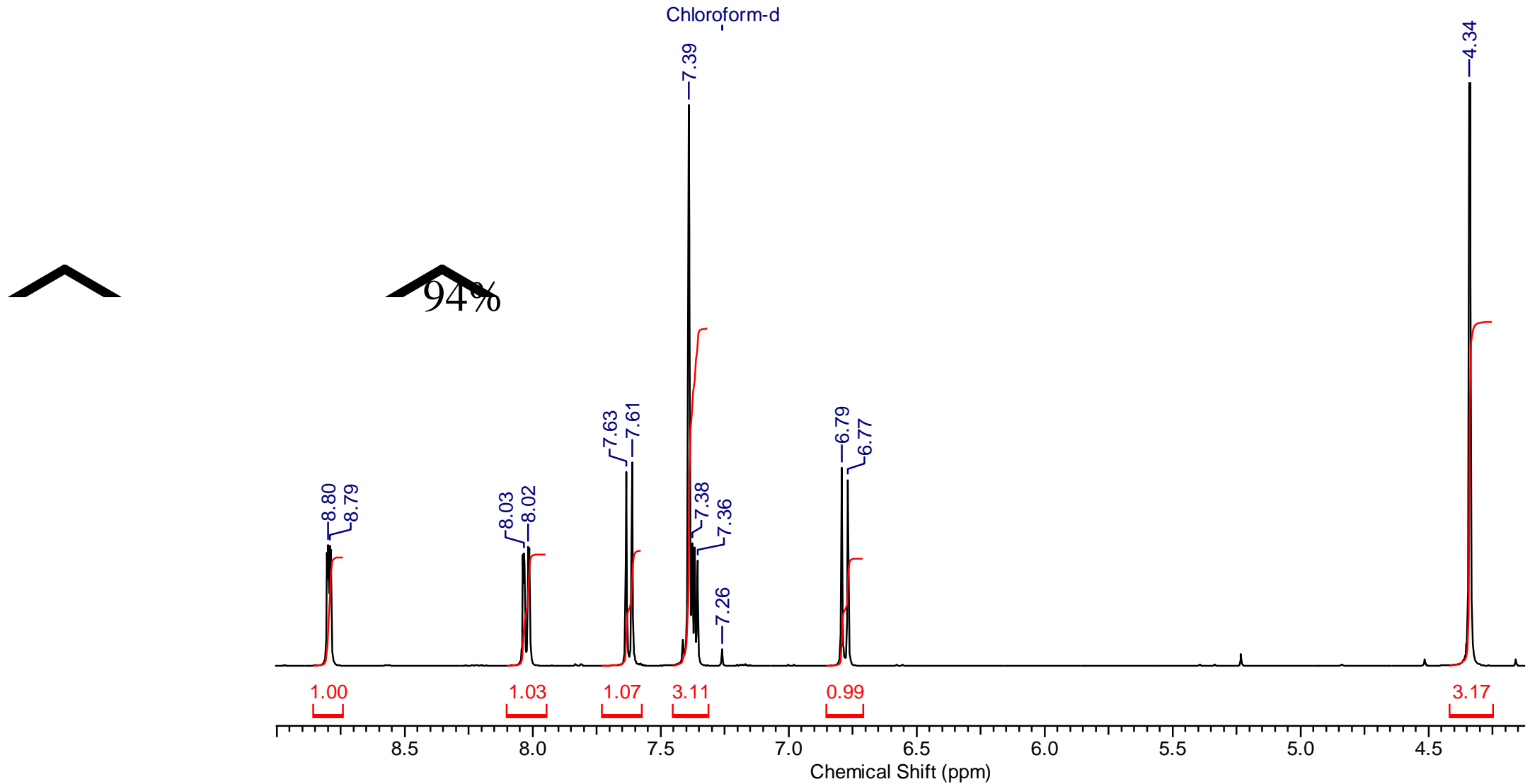
Синтез 2-хлор-1,10-фенантролина 1-ая стадия

95%



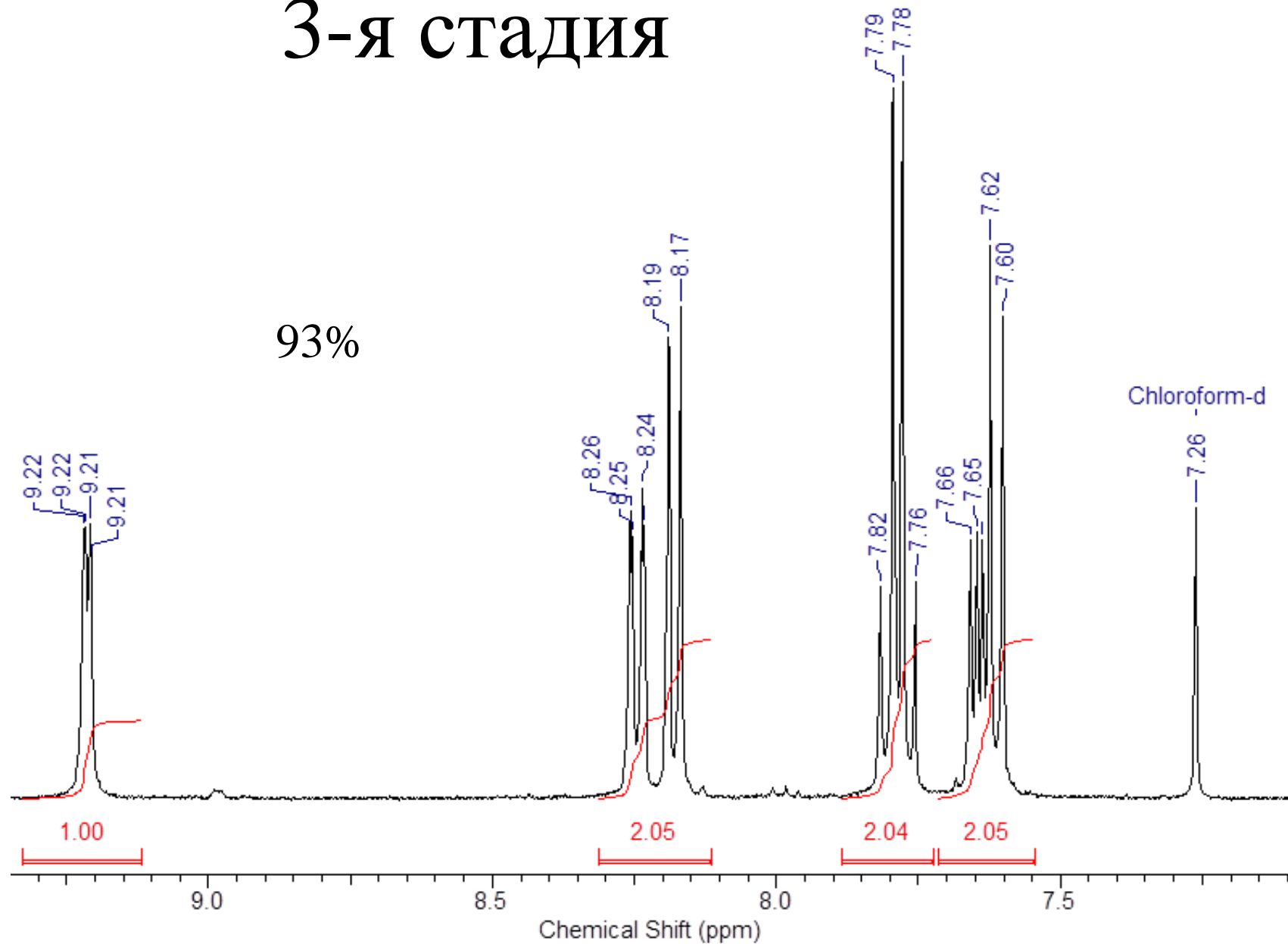
Синтез 2-хлор-1,10-фенантролина

2-ая стадия



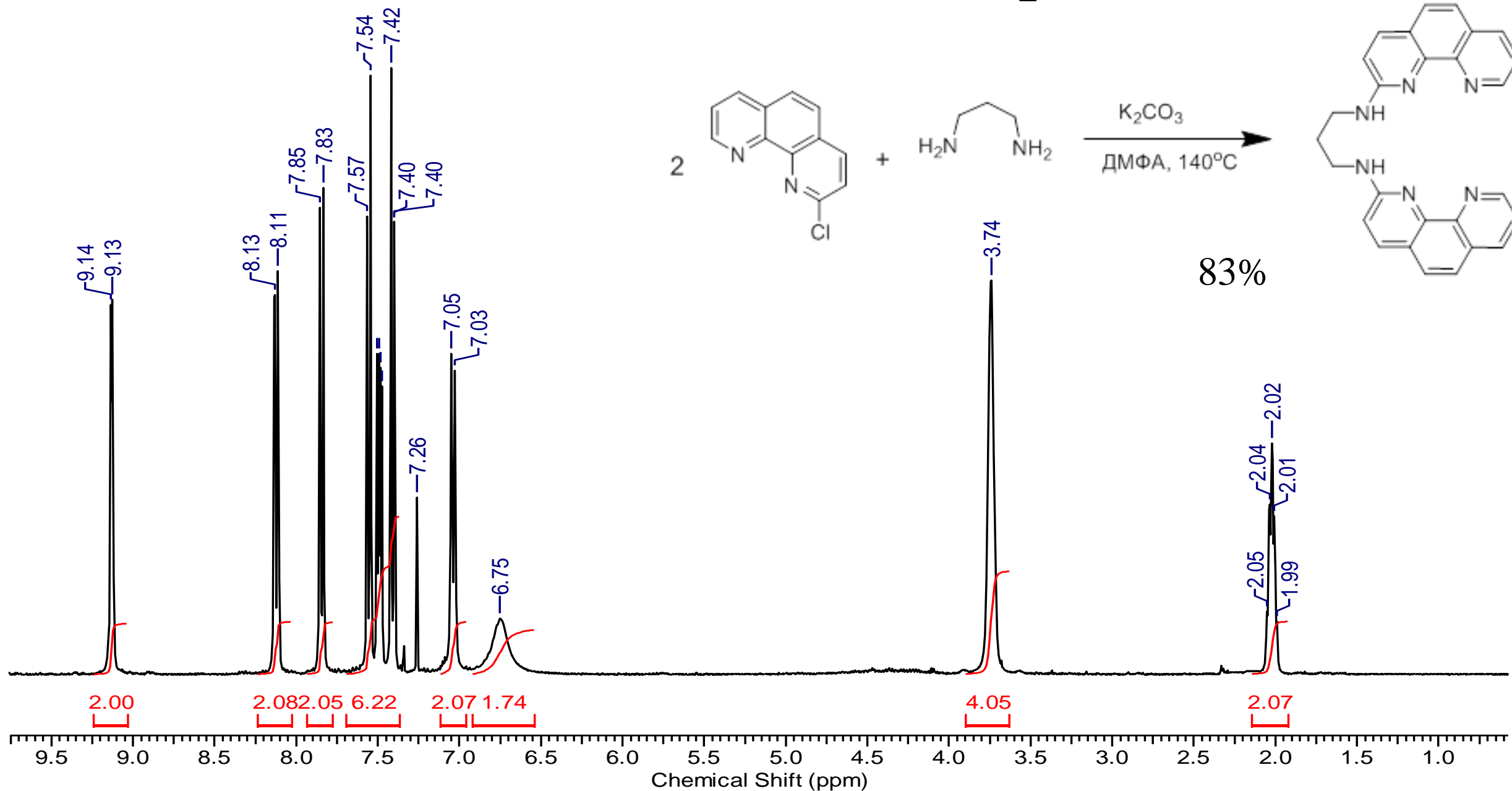
Синтез 2-хлор-1,10-фенантролина

3-я стадия

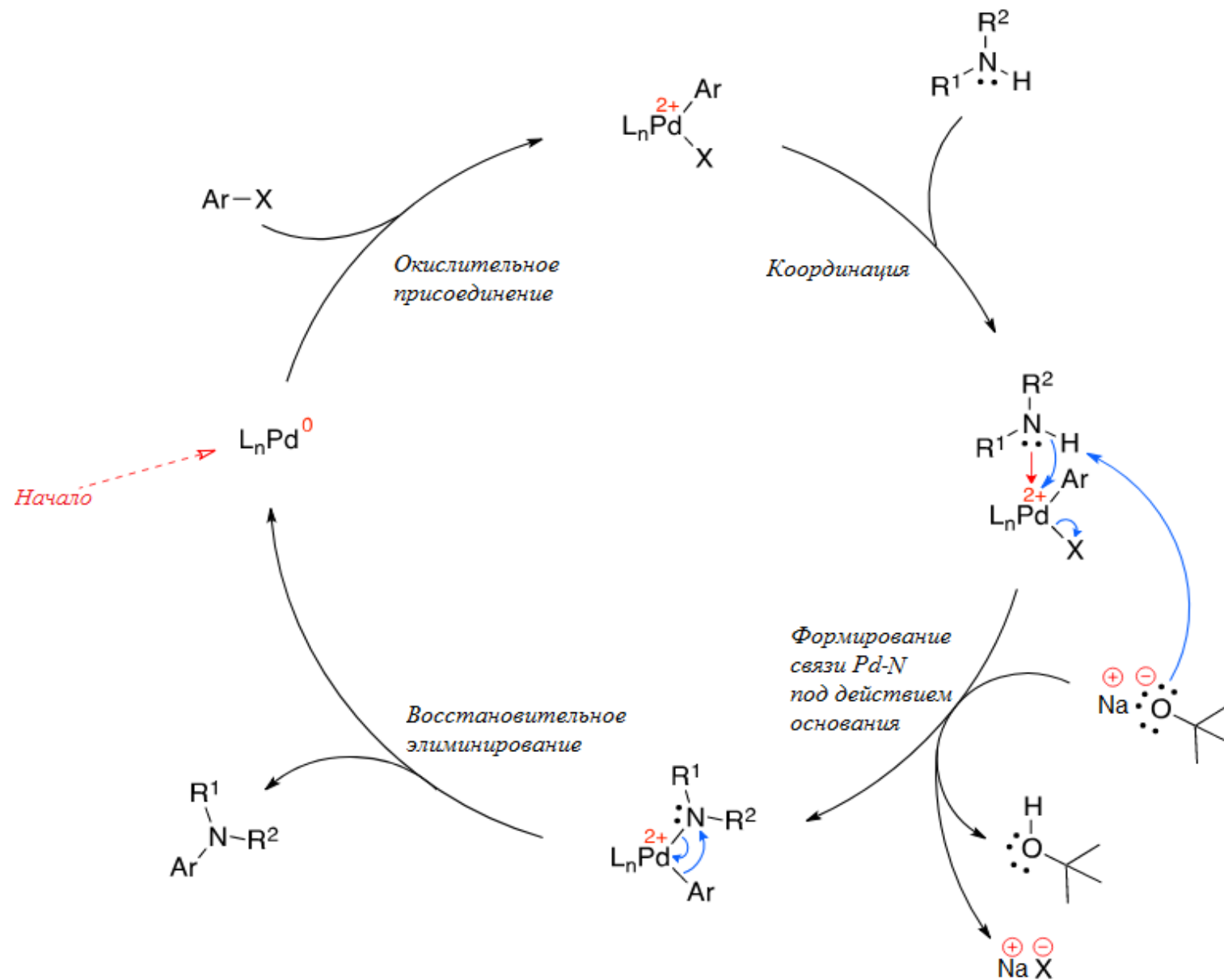


Некаталитическое аминирование

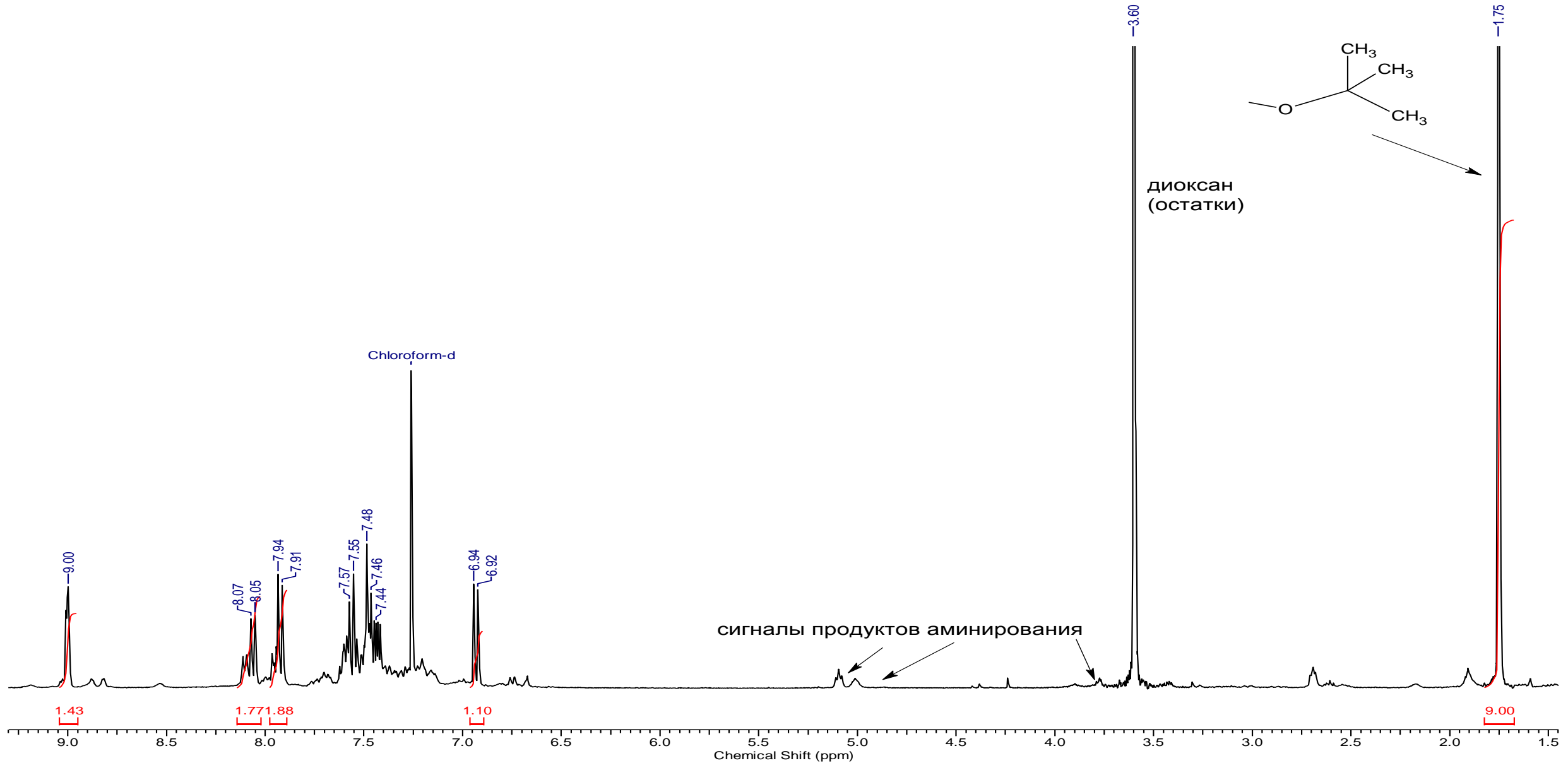
Некаталитическое аминирование



Каталитическое аминирование



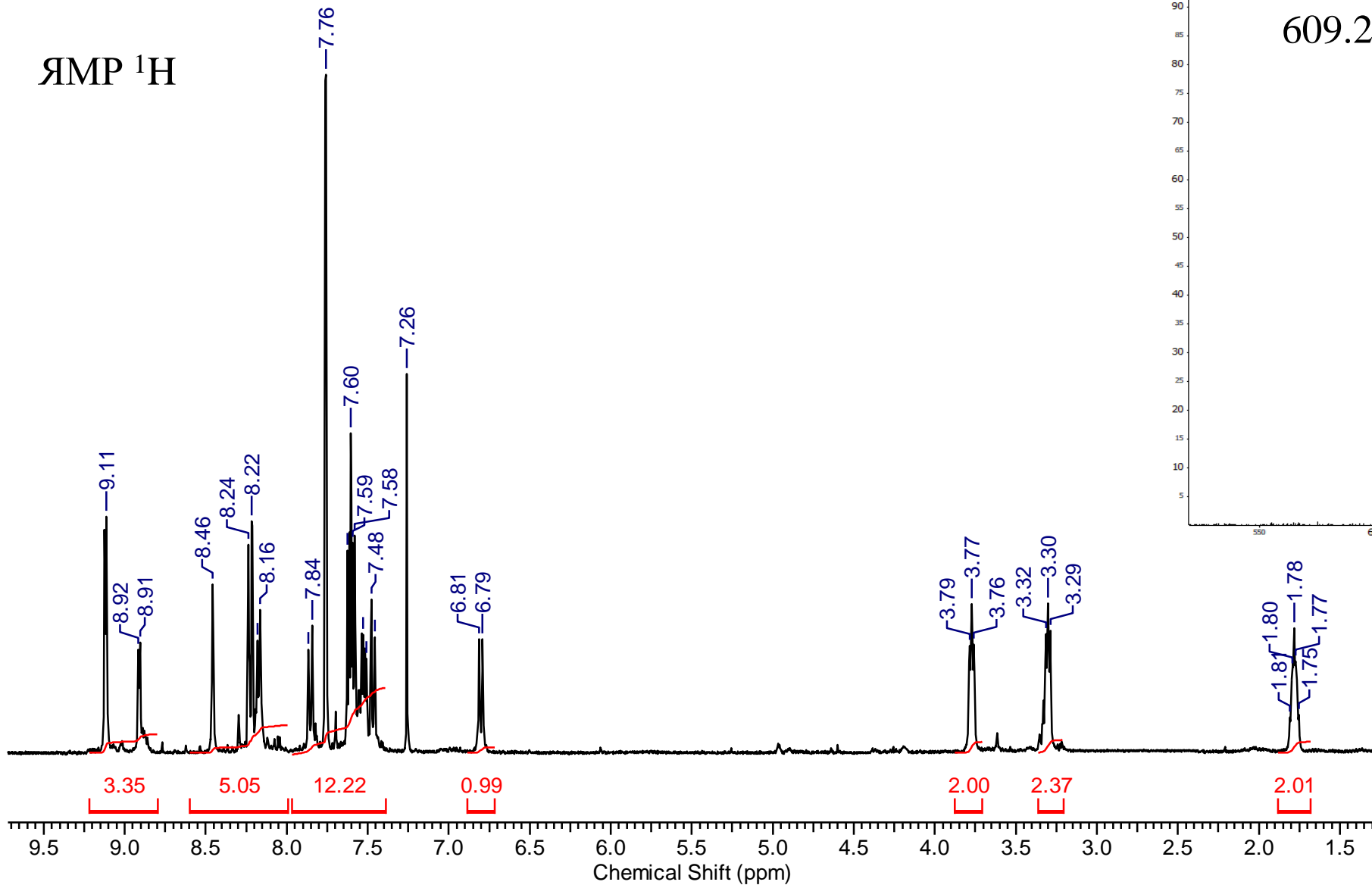
Каталитическое аминирование



Каталитическое аминирование

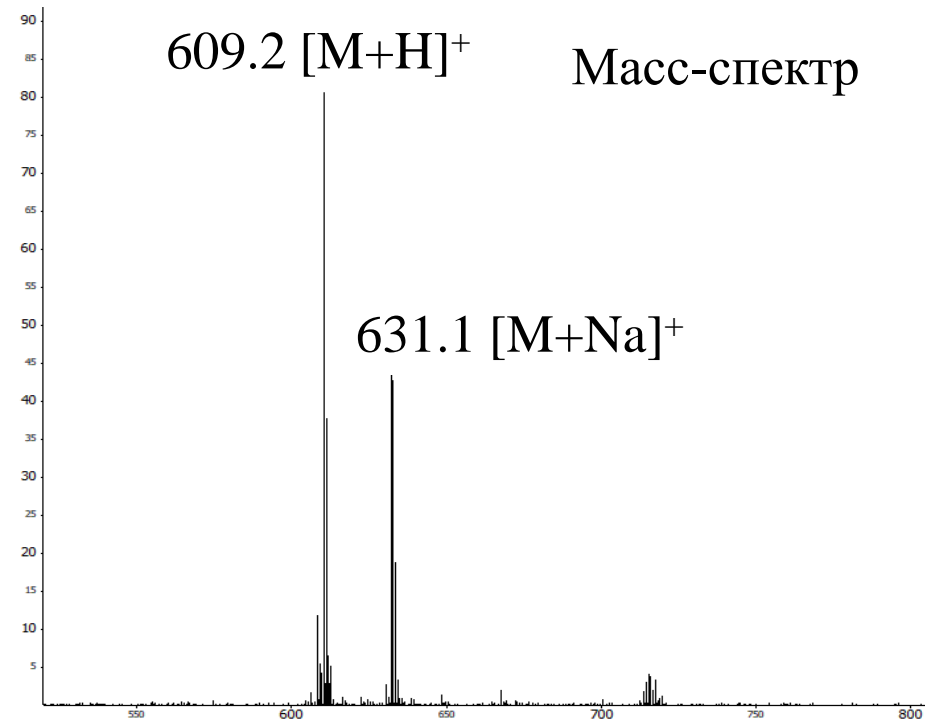
Каталитическое аминирование

ЯМР ^1H



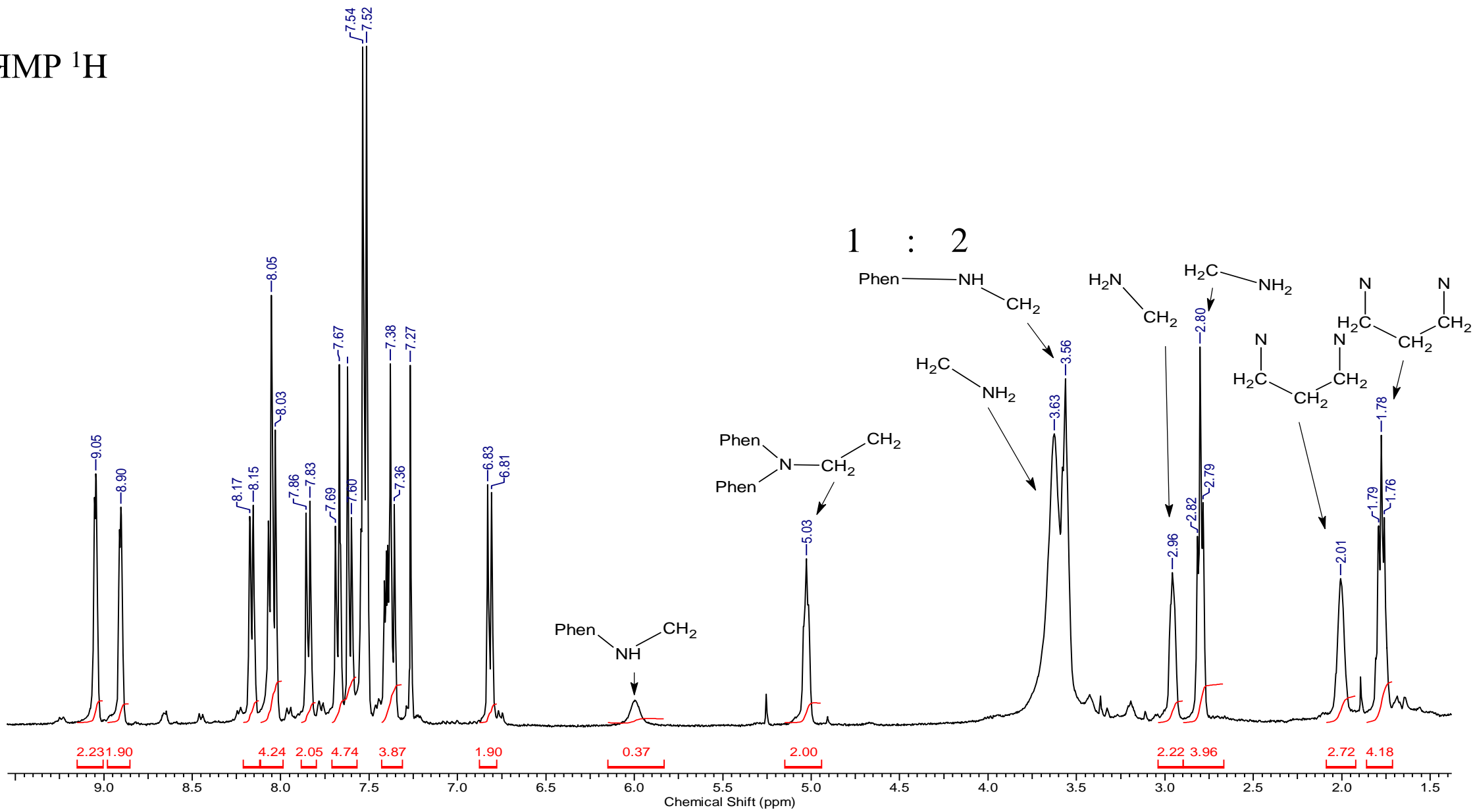
609.2 $[\text{M}+\text{H}]^+$

Масс-спектр



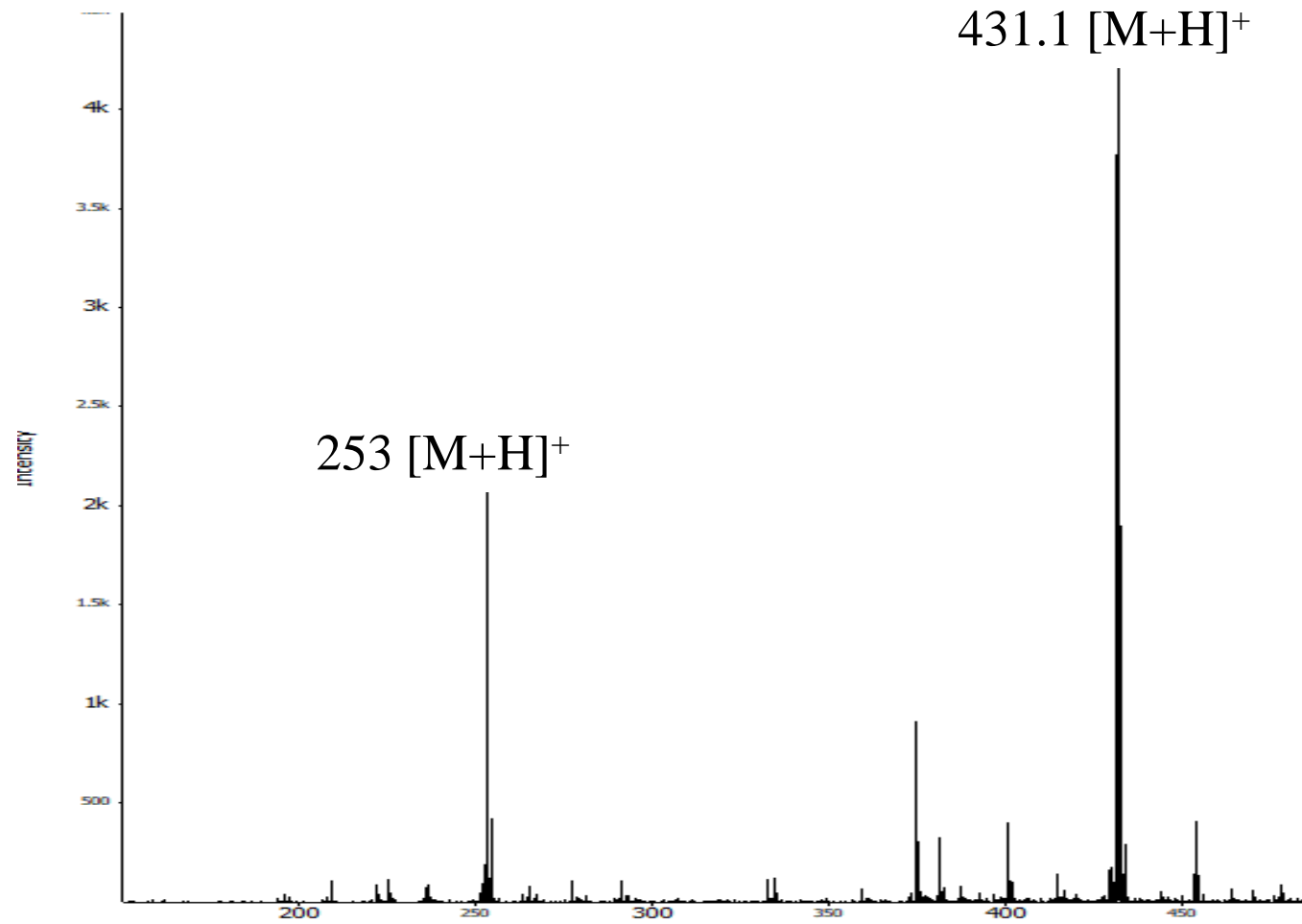
Каталитическое аминирование

ЯМР ^1H



Каталитическое аминирование

Масс-спектр



Выводы

- Из 1,10-фенантролина в результате трёхстадийного синтеза получен 2-хлор-1,10-фенантролин с общим выходом 82%. Строение и чистота конечного и промежуточных продуктов подтверждены методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .
- На примере 1,3-пропандиамина показано, что арилирование диаминов 2-хлор-1,10-фенантролина в некаталитических условиях приводит к селективному образованию симметричного продукта диарилрования.
- Предложен и осуществлён синтез неопisanного ранее лиганда – N,N-бис(1,10-фенантролин-2-ил)пропан-1,3-диамина. Лиганд выделен в чистом виде с выходом 80% и охарактеризован методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C и масс-спектропии MALDI-TOF.
- На примере 1,3-пропандиамина исследовано палладий-катализируемое арилирование диаминов 2-хлор-1,10-фенантролина. Выявлено, что при взятии реагентов в стехиометрическом соотношении реакция аминирования протекает неселективно с образованием продуктов моно-, ди-, три- и тетраарилрования, ввиду протекания N,N-диарилрования. Образующиеся продукты идентифицированы с использованием спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектропии MALDI-TOF.

Благодарности

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова д.х.н. Аверину Алексею Дмитриевичу за регистрацию спектров ЯМР и масс-спектров МАЛДИ.

Список литературы

1. Lewis R.J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. - 12ed., Vol. 1-5. - Wiley, 2012. - С. 3539
2. Химическая энциклопедия / Редкол.: Зефилов Н.С. и др.. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — Т. 5 (Три-Ятр). — 783 с. — ISBN 5-85270-310-9.
3. Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) № 6(32)/2009. – СПб., – 110 с., илл.
4. Heteroleptic copper phenanthroline complexes in motion: From stand-alone devices to multi-component machinery / A. Goswami, M. Schmittel / Coordination Chemistry Reviews 376 (2018) 478–505
5. Silvia Sparapani, Synthesis and biological evaluation of nucleosides and nucleotides as antitumor agents (PhD thesis), Università di Camerino, 2006
6. Halcrow, B. E.; Kermack, W. O. J. Chem. Soc., 1946, 155-157.
7. Аминирование хлорпроизводных гетероаренов адамантансодержащими аминами / А. С. Абель, О. К. Григорова, А. Д. Аверин, О. А. Малошицкая, Г. М. Бутов, Е. Н. Савельев, Б. С. Орлинсон, И. А. Новаков, И. П. Белецкая / Известия Академии наук. Серия химическая, 2016, № 7
8. Organic Chemistry J. Clayden , Oxford University Press
9. Nucleophilic Aromatic Substitution—Addition and Identification of an Amine Steven W. Goldstein, Ashley Bill, Jyothi Dhuguru, and Ola Ghoneim Journal of Chemical Education Article ASAP doi:10.1021/acs.jchemed.6b00680
10. F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 5969; A. S. Guram, S. L. Buchwald J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7901. M. Kosugi, M. Kameyama, T. Migita, Chemistry Letters 1983, 927.
11. Hartwig, J. F. Angewandte. Chemie., Int. Ed. Engl. 1998, 37, 2046-2067.