

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АНИЛИНА С α -ОЛЕФИНАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Махмутов Айнур Рашитович

канд. хим. наук, доцент, Бирский филиал Башкирского Государственного Университета,
452453, Российская Федерация, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10
E-mail: ainurmax@mail.ru

Нуртдинова Расиля Рафилевна

магистрант, Бирский филиал Башкирского Государственного Университета,
452453, Российская Федерация, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10
E-mail: rasilya777n5@mail.ru

Каматов Алексей Юрьевич

аспирант, Бирский филиал Башкирского Государственного Университета,
452453, Российская Федерация, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10
E-mail: rasilya777n5@mail.ru

Усманов Салават Мударисович

д-р физ.-мат. наук, профессор, Бирский филиал Башкирского Государственного Университета,
452453, Российская Федерация, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10
E-mail: academy@birsk.ru

PHOTOCATALYTIC CYCLIZATION OF ANILINE WITH α -OLEFINS IN THE AQUEOUS MEDIA

Aynur Makhmutov

candidate of Chemical Sciences, associate professor, Birsk branch of Bashkir State University,
452453, Russian Federation, Birsk, Internatsyonalnaya St., 10

Rasilya Nurtdinova

master's degree student, Birsk branch of Bashkir State University,
452453, Russian Federation, Birsk, Internatsyonalnaya St., 10

Alexey Kamatov

postgraduate student, Birsk branch of Bashkir State University,
452453, Russian Federation, Birsk, Internatsyonalnaya St., 10

Salavat Usmanov

doctor of Physico-Mathematical sciences, Professor, Birsk branch of Bashkir State University,
452453, Russian Federation, Birsk, Internatsyonalnaya St., 10

АННОТАЦИЯ

В статье рассмотрены результаты исследования процесса фотоциклизации гидрохлорида анилина с α -олефинами (*гексен-1*, *гептен-1* и *октен-1*) в водном растворе солей никеля ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Продуктами реакции являются 2-замещенные хинолины. Фотосинтез хинолиновых оснований протекает под действием УФ-излучения при комнатной температуре. Каталитическая активность ионов никеля, в ряде изученных солей, мало зависит от лигандного окружения. Исследованный процесс фотосинтеза в водной среде относится к доступным и экологически безопасным способам синтеза 2-замещенных хинолинов.

ABSTRACT

In the article research results of the photocyclization process of aniline hydrochloride with α -olefins (*hexene-1*, *heptene-1* and *octene-1*) in an aqueous nickel salt solution ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ and $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) are considered. Reaction products are 2-substituted quinolines. Photosynthesis of quinoline bases occurs under the action of UV radiation at room temperature. The catalytic activity of nickel ions, in a number of studied salts, less depends on the ligand environment. The investigated photosynthesis process in the aqueous media refers to available and environmentally safe methods of the synthesis of 2-substituted quinolines.

Ключевые слова: фотокатализатор, фотоциклизация, гидрохлорид анилина, алкены, замещенный хинолин.
Keywords: photocatalyst photocyclisation, aniline hydrochloride, alkenes, substituted quinoline.

Хинолиновые основания обладают широким спектром биологического действия, проявляют противомаларийную, противобактериальную, антидиабетическую и противовоспалительную активность [4-2]. Полихинолины, полученные из хинолинов, могут использоваться при синтезе нано- и мезоструктурных соединений представляющих интерес в качестве материалов для органической электроники и нелинейной оптики. Некоторые производные хинолинов (например, тетрагидрохинолин) являются антиоксидантами (противостарителями) каучуков и ингибиторами коррозии.

Существует методы классического синтеза хинолиновых азотгетероциклических соединений и современные методы, с использованием металлокомплексных катализаторов [4].

Нами разработан новый способ синтеза замещенных хинолинов методом фотокатализа [3, 2]. Обнаружено, что в присутствии ионов никеля (фотокатализатор – $NiSO_4 \cdot 6H_2O$) протекает реакция фотоциклизации анилина с гексен-1 под действие УФ-излучения. Найденная реакция близка к методу синтеза индолов путем фотоциклизации ариламинов и терминальных алкинов с бензохинонами в присутствии $CuCl$ [5].

Данная статья посвящена исследованию фотоциклизации гидрохлорида анилина с α -олефинами (гексен-1, гептен-1 и октен-1) в водном растворе солей никеля. Выбор водной среды для синтеза обусловлен доступностью и дешевой растворителя – воды. Кроме того, синтез в водной среде более экологически безопасен по сравнению с применением токсичных растворителей.

Для выполнения исследования применялась приборная база лаборатории экологического мониторинга физико-химических загрязнений окружающей среды Бирского филиала БашГУ.

Фотокаталитическая реакция проводилась в фотокаталитической установке *Photo Catalytic Reactor Lelesil Innovative Systems* с кварцевым реактором объемом 250 мл (фотореактор типа Штрмейера с магнитной мешалкой). Применяемые реактивы имели квалификацию ХЧ.

Гидрохлорид анилина (хлорид фениламмония, $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$) синтезирован по известной методике,

основанной на реакции анилина с концентрированной соляной кислотой [1].

В качестве катализаторов тестировались следующие водорастворимые соли никеля: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Навеску катализатора (30 ммоль) при постоянном перемешивании растворяли в 100,0 мл дистиллированной воды. К полученному раствору катализатора внесли навеску синтезированного гидрохлорида анилина массой 15,5 г. После полного растворения водный раствор перелили в фотореактор и при интенсивном перемешивании по каплям прилили 15,0 мл соответствующего алкена: гексен-1, гептен-1 и октен-1.

Источником ультрафиолетового излучения служила ртутная лампа низкого давления ДРТ-125-1. Свет достигал реакционной системы проходя через водный слой, термостатируемый при 20 °С. Время проведения фотокаталитического процесса – 6 часов.

После окончания процесса реакционную массу нейтрализовали 20% раствором карбоната натрия (до щелочной реакции среды) и экстрагировали 100 мл диэтилового эфира. Экстракт сушили безводным сульфатом магния и после отгонки эфира фракционировали в вакууме (10 мм. рт. ст., 20 °С).

Для идентификации структуры продуктов реакции применялся газовый хроматомакс-спектрометр **GCMS-QP2010S Ultra** фирмы **SHIMADZU**.

Основная фотохимическая реакция протекает на границе раздела двух жидких фаз, т.к. реакционная система изначально является гетерогенной. Нижний реакционный слой – водный раствор солей никеля и гидрохлорида анилина (1), верхний органический слой представляет собой жидкий алкен: гексен-1 (2), гептен-1 (3) или октен-1 (4). Момент окончания процесса фотосинтеза четко отслеживается по исчезновению верхней органической фазы. В среднем расходование алкена на фотохимическую реакцию происходит в течение 6-8 часов. Данное явление, вероятно, будет использовано для исследования кинетики процесса фотосинтеза хинолинов.

Основной фотохимический процесс протекает согласно схеме 1 с образованием водорастворимого гидрохлорида хинолина 5-7.

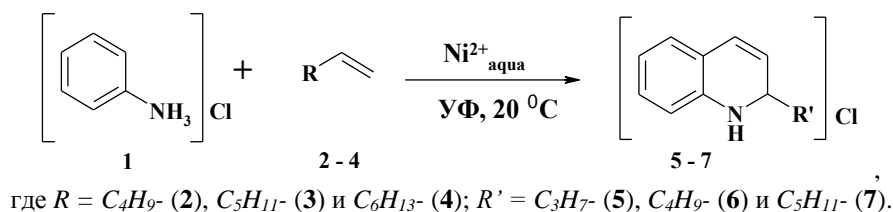
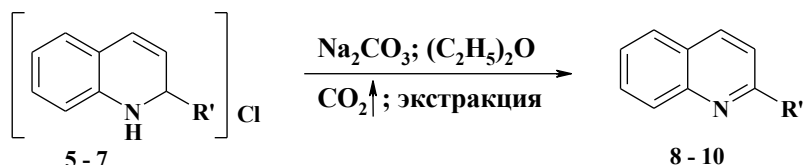


Схема 1. Фотоциклизация гидрохлорида анилина с алкенами

Синтезированные замещенные хинолины выделяли из реакционной смеси по реакции нейтрализации 20% раствором карбоната натрия. Процесс протекает согласно схеме 2. Желтый органический слой соответствующего замещенного хинолина 8-10

всплывает на поверхности густой творожной массы и подвергается экстракции.

Выход продуктов реакции 8-10 на фотокатализаторе $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, по результатам вакуумного фракционирования, представлен в таблице 1.



где $R' = C_3H_7-$ (**8**), C_4H_9- (**9**) и $C_5H_{11}-$ (**10**).

Схема 2. Выделение продуктов реакции фотоциклизации

Таблица 1.

Выход замещенных хинолинов при фотоциклизации гидрохлорида анилина с алкенами в водной среде (фотокатализатор - $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Алкен	Замещенный хинолин	Выход продукта, %
гексен-1 (2)	2-пропилхинолин (8)	35
гептен-1 (3)	2-бутилхинолин (9)	29
октен-1 (4)	2-пентилхинолин (10)	21

Наибольший выход наблюдается при синтезе продукта **8** – 35%, а наименьший для продукта **10** – 21%. Таким образом, выход продуктов фотоциклизации снижается с увеличением длины углеводородного радикала алкена.

Исследовано влияние природы фотокатализатора, т.е. лигандного окружения иона никеля на выход замещенного хинолина **8** в водной среде. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние природы фотокатализатора на выход 2-пропилхинолина

Фотокатализатор	Выход 2-пропилхинолина, %
NiSO_4	35
NiCl_2	36
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	33
без катализатора	0

Обнаружено, что изученный ряд солей ионов никеля существенного влияния на выход продукта **8** не оказывает. Это связано с образованием устойчивых гидратных комплексов ионов никеля в водном растворе свободных от лигандного влияния солеобразующих ионов. В отсутствие катализатора фотоциклизация гидрохлорида анилина с гексеном-1 не происходит.

Исследованный фотосинтез замещенных хинолинов в водной среде в присутствии фотокатализаторов на основе ионов никеля является доступным и экологически безопасным методом синтеза замещенных хинолинов.

Список литературы:

1. Аграномов А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974, изд. 2. – С. 104.
2. Махмутов А.Р., Каматов А.Ю., Нуртдинова Р.Р., Усманов С.М. Исследование фотоциклизации ариламинов с α -олефинами // «Естественные и математические науки в современном мире»: сборник статей по материалам ХLI международной научно-практической конференции. Новосибирск: Изд. АНС «СибАК», 2016. – №4 (39). – С. 196-201.
3. Махмутов А.Р., Каматов А.Ю., Нуртдинова Р.Р., Усманов С.М. Фотокаталитическая конденсация анилина с гексеном-1 // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. № 1. – С. 46-48.
4. Селимов Ф.А., Пташко О.А., Джемилев У.М. Синтез пиридиновых оснований под действием металло-комплексных катализаторов. Уфа: «Гилем», 2002. – 304 с.
5. Angew. Chem. Int. Ed., DOI: 10.1002/anie.201506579.