

Реакции N-функционализированных фуранов с N-арилмалеинимидами

Айзатов Марат, Максимова Юлия, МБОУ «Лицей № 2»
г. Чебоксары, 11-й класс

Руководители: Митрасов Ю. Н., доктор химических наук,
профессор, заведующий кафедрой химии и биосинтеза
ГОУ ВПО «ЧГПУ им. И.Я. Яковлева»

Михайлова Т. В., учитель химии высшей категории

Секция: Химия

Введение

Разработка новых методов синтеза, изучение химических свойств и выявление новых областей практического применения имидов малеиновой кислоты являются актуальной проблемой, так как имиды малеиновой кислоты и их производные представляют собой перспективный класс органических соединений. Благодаря наличию высокоактивной двойной связи они легко полимеризуются и сополимеризуются с различными непредельными мономерами. Малеинимиды (МИ) также могут участвовать в ряде химических реакций: например, реакции Дильса-Альдера в присутствии подходящих диенов, реакции с двойными связями аллильного типа, во взаимодействии с первичными и вторичными аминами, с цианатами, изоцианатами, азометинами и эпоксидами [1].

Наибольшее значение на практике имеют малеинимидные связующие [2-5]. Они предназначены для изготовления изделий конструкционного, электроизоляционного, триботехнического и т.п. назначения, длительно работоспособных при 220–250°C.

Ряд производных малеинимида находит применение в качестве пестицидов: они проявляют высокую инсектицидную, фунгицидную и гербицидную активность [3-7]. Малеинимиды предложены в качестве высокоэффективных фармацевтических препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе сердечно-сосудистых, болезни Альцгеймера, диабета 2-го типа, рака и ВИЧ.

На основании выше изложенного можно заключить, что разработка новых методов синтеза, изучение химических свойств и выявление новых областей практического применения имидов малеиновой кислоты являются актуальной задачей.

В связи с этим целью данной исследовательской работы явилось изучение реакций N-функционализированных фуранов с N-арилмалеинимидами.

В качестве производных фурана были использованы фурфурол и о-толил- α -фурилметиленамин, а малеинимида – N-фенилмалеинимид. Поэтому для решения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать N-фениламид малеиновой кислоты;
- синтезировать о-толил- α -фурилметиленамин;
- осуществить реакцию фурфуrolа и о-толил- α -фурилметиленамина с N-фенилмалеинимидом.

Гипотеза: работа основана на предположении, что амиды малеиновой кислоты оказывают ростостимулирующее действие на прорастание зерновок злаковых и других культур.

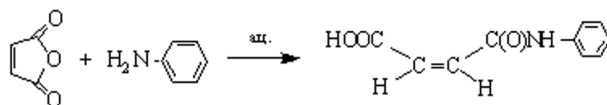
Синтез N-фенилимида малеиновой кислоты

Одним из основных способов получения малеинимидов служит двухстадийный процесс:

- на первой стадии взаимодействием амина с малеиновым ангидридом (МА) получают соответствующий моноамид малеиновой кислоты;
- на второй стадии после выделения и очистки моноамид малеиновой кислоты подвергают циклизации в присутствии различных дегидратирующих агентов.

Данный метод лёг в основу получения N-фенилимида малеиновой кислоты

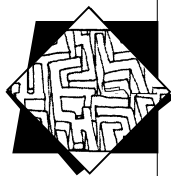
Общая методика проведения реакции заключалась в постепенном прибавлении раствора анилина в ацетоне к раствору малеинового ангидрида в ацетоне и последующем выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение 24 ч. По мере протекания реакции наблюдалось выпадение мелких кристаллов белого цвета. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровали и высушивали на воздухе при комнатной температуре.



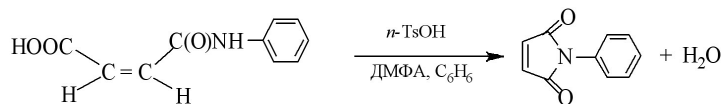
Структура амида подтверждена данными ИК спектра, в котором 3273 см⁻¹ – валентные колебания N–H связи; 3204 см⁻¹ – валентные колебания O–H связи; 3088, 3067, 3027 см⁻¹ – валентные колебания C–H связи в ароматическом кольце и при двойной связи, 1702 см⁻¹ – валентные колебания C=O связи в карбоксильной группе; 1650 см⁻¹ – валентные колебания C=O связи в амидной группе 1620 см⁻¹ – валентные колебания C=C связи; 1581, 1553 см⁻¹ – валентные колебания ароматического кольца; 691 см⁻¹ – неплоские деформационные колебания CH=CH.

На второй стадии был синтезирован N-фенилимида малеиновой кислоты (2). Методика синтеза заключалась в кипячении раствора N-фениламида малеиновой кислоты и п-толуолсульфокислоты в смеси диметилформамида и бензола с насадкой Дина-Старка в течение 2-х часов. При этом выделилось расчётное количество воды. Затем выдерживали смесь при комнатной температуре в течение 4-х дней, выпавший осадок отфильтровали и высушивали на воздухе. Получили малеинимид (2) в виде кристаллов бледно-жёлтого цвета. При обработке фильтрата водой было получено дополнительное количество целевого имида. Выход составил 90%.

В ИК спектре имида (2) отсутствуют полосы поглощения N–H и O–H групп. Однако в спектре имеется интенсивная полоса поглощения с максимумом 1705 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям C=O связи. Двойная связь характеризуется достаточно интенсивной полосой поглощения 1633 см⁻¹ (ν C=C), мало интенсивной –



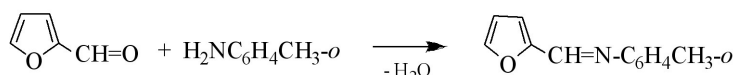
3082 cm^{-1} (ν Н-С=) и средней интенсивности – 687 cm^{-1} (δ Н-С=). Колебаниям ароматического кольца соответствуют полосы поглощения в области 1508, 3087 cm^{-1} .



Синтез о-Толлил- α -фурилметиленамина

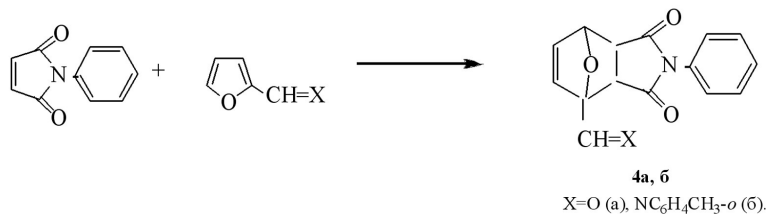
На третьей стадии был синтезирован о-толил- α -фурилметиленамин (3). Методика синтеза заключалась в кипячении раствора фурфурола и о-толуидина в бензоле с насадкой Дина-Старка в течение 2 ч до прекращения выделения расчетного количества воды. После охлаждения раствора выпал осадок, который отфильтровали и высушили на воздухе. Образовавшийся имин (3) представляет собой блестящие коричневатые пластинки.

Строение о-толил- α -фурилметиленамина подтвердили данными



ИК спектра.

В ИК спектре содержится интенсивная полоса поглощения с максимумом 1628 cm^{-1} , которая характерна для валентных колебаний С=N-связи. Колебаниям ароматического и фуранового колец соответствуют полосы поглощения в области 1020, 1558, 3080 cm^{-1}



Синтез 4-Аза-10-окса-3,5-диоксо-1-Х-4-фенилтрицикло[5,2,1,0^{2,6}]дец-8-ен.

На завершающей стадии осуществили взаимодействие N-фенилимида малеиновой кислоты с фурфуролом и о-толил- α -фурилметиленамином. Процесс проводили при эквимольном соотношении реагентов при температуре от 25 до 80 $^{\circ}$ С в течение 6 ч. В качестве растворителя использовали абсолютный бензол. После отгонки растворителя целевые продукты выпадали в виде осадков телесного цвета.

Изучение строения полученных соединений по данным ИК спектров показало что им соответствуют структуры 1-Х-4-аза-10-окса-3,5-диоксо-4-фенилтрицикло[5,2,1,0^{2,6}]-дец-8-енов.

В ИК спектре соединения (а) наличие альдегидной группы однозначно подтверждается полосой поглощения валентных колебаний с

максимумом 1700 см^{-1} . Наряду с этим в спектре имеются полосы поглощения, характерные для карбонильной (1707 см^{-1}) и эфирной ($1109, 969 \text{ см}^{-1}$) групп, двойной связи ($\nu_{\text{C=C}} = 1633 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 750 \text{ см}^{-1}$) и ароматического кольца ($\nu_{\text{C-C}} = 1598, 1512 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{C-H}} = 857 \text{ см}^{-1}$).

Исследование биологической активности N-фениламида малеиновой кислоты

В целях выявления биологической активности синтезированных соединений представляется повышенный интерес изучения их влияния на энергию прорастания и лабораторную всхожесть злаковых культур.

Определение энергии прорастания (ЭП) и лабораторной всхожести (ЛВ) проводили согласно ГОСТ 12038-84 «Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести».

По сравнению с контролем 0,001%-ный раствор N-фениламида малеиновой кислоты оказывает стимулирующее действие на ЭП и ЛВ зерновок пшеницы сорта «Москва-35» на 6–8%.

Влияние водных растворов N-фениламида малеиновой кислоты на энергию прорастания и лабораторную всхожесть семян пшеницы

Соединение	Концентрация раствора, %	Энергия прорастания, %	Лабораторная всхожесть, %
Контроль (вода)	0	79	80
N-Фениламид малеиновой кислоты	0,001	84,5	87,5
	0,005	80,5	81
	0,01	76	79

Выводы

1. Изучили методы синтеза производных N-фенилмалеинамида. А именно: провели 5 синтезов и получили 5 веществ: N-фенилмалеинамид; N-фенилмалеинимид; о-толил- α -фурилметиленамин; 4-Аза-10-окса-3,5-диоксо-1-формил-4-фенилтрицикло[5,2,1,0^{2,6}]дец-8-ен; 4-аза-10-окса-3,5-диоксо-1-(о-толилиминометил)-4-фенилтрицикло[5,2,1,0^{2,6}]-дец-8-ен.

2. Полученные результаты подтвердили данными ИК спектра.

3. Выяснили что N-фениламид малеиновой кислоты оказывает ростостимулирующее значение на прорастание зерновок пшеницы.

Список литературы

1. Молдавский Б. Л. Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота / Молдавский Б. Л., Кернос Ю. Д.: Химия, 1976. 289 с.
2. Архипова И. А., Жубанов Б. А., Рафиков С. Р. // Успехи химии. 1978. Т. 47. Вып. 4. С. 705–738.
3. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. С. 528–623.
4. Оллок Г. Гетероциклические соединения и полимеры на их основе. М.: Мир, 1970. С. 684–740.
5. Михайлин Ю.А., Мийченко И.П. // Пластические массы. 1992. №5. С. 56–64.
6. Светличный В.М., Кудрявцев В.В. // ВМС. Серия Б. 2003. Т. 45. №6. С. 984–1036.
7. Васильева С.Ю., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. // Вестник Чувашского ун-та. 2000. №3–4. С. 69–73.