



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

*C07C* 2/86 (2006.01)  
*C07C* 2/66 (2006.01)  
*C07C* 2/38 (2006.01)  
*C07C* 15/48 (2006.01)  
*C07C* 39/205 (2006.01)  
*C07C* 41/18 (2006.01)  
*B01J* 23/72 (2006.01)  
*B01J* 27/122 (2006.01)  
*B82Y* 99/00 (2011.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013113247/04, 25.03.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
25.03.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.03.2013

(45) Опубликовано: 10.08.2014 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: О.А. Kuznetsova, Е.Ф. Khmara, V.I. Filyakova, М.А. Uimin, А.Е. Ermakovb, С.К. Rheec, and V.N. Charushin "Copper and Copper Oxides Nanopowders in the Oxidative Condensations of Phenylacetylene and tert-Butylacetylene", Zhurnal Obshchei Khimii, 2007, Vol.77, No. 3, pp.439-443. RU 2111204 C1, 20.05.1998 . Craig G. Bates, Pranorm Saejueng, (см. прод.)

Адрес для переписки:

634050, г.Томск, пр. Ленина, 30, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, отдел правовой охраны результатов интеллектуальной деятельности

(72) Автор(ы):

Нгуен Хай Минь (RU),  
 Журавков Сергей Петрович (RU),  
 Чайковский Витольд Казимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Национальный исследовательский Томский политехнический университет" (RU)

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНИЛЭТИНИЛ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения фенилэтинил производных ароматических соединений. Способ характеризуется тем, что включает нагрев смеси компонентов 0,01 моль фенилацетилен, 0,01 моль иодбензола (арилиодида), 0,0006 г нанопорошка меди и 0,002 г CuI при температуре 110-120°C в течение 3 часов, после охлаждения реакционной массы ее выливают в 100 мл холодной воды при

перемешивании, экстрагируют этилацетатом, затем очищают на колонке с силикагелем, элюируя смесью растворителей этилацетат : гексан в соотношении 1:6, далее отгоняют растворитель, получая чистые продукты. Использование настоящего способа позволяет получать целевые продукты с выходами 70-100 % при значительном упрощении технологического процесса. 1 табл.

(56) (продолжение):

and D. Venkataraman, Copper-Catalyzed Synthesis of 1,3-Enynes, Organic Letters, 2004, Vol.6, No.9, 1441-1444. KR 1020100098363 A, 06.09.2010 . Matthieu BeaupÉrin, Andre Job, HÉlÈne Cattey, Sylviane Royer, Philippe Meunierand Jean-Cyrille Hierso; Copper(I) Iodide Polyphosphine Adducts at Low

R U 2 5 2 4 9 6 1 C 1

R U 2 5 2 4 9 6 1 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C07C* 2/86 (2006.01)  
*C07C* 2/66 (2006.01)  
*C07C* 2/38 (2006.01)  
*C07C* 15/48 (2006.01)  
*C07C* 39/205 (2006.01)  
*C07C* 41/18 (2006.01)  
*B01J* 23/72 (2006.01)  
*B01J* 27/122 (2006.01)  
*B82Y* 99/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013113247/04, 25.03.2013

(24) Effective date for property rights:  
25.03.2013

Priority:

(22) Date of filing: 25.03.2013

(45) Date of publication: 10.08.2014 Bull. № 22

Mail address:

634050, g.Tomsk, pr. Lenina, 30, Natsional'nyj  
issledovatel'skij Tomskij politekhnicheskij  
universitet, otdel pravovoj okhrany rezul'tatov  
intellektual'noj dejatel'nosti

(72) Inventor(s):

Nguen Khaj Min' (RU),  
Zhuravkov Sergej Petrovich (RU),  
Chajkovskij Vitol'd Kazimirovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego  
professional'nogo obrazovanija "Natsional'nyj  
issledovatel'skij Tomskij politekhnicheskij  
universitet" (RU)

(54) **METHOD OF PRODUCING PHENYLETHYNYL DERIVATIVES OF AROMATIC COMPOUNDS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method includes heating a mixture of components - 0.01 mol phenylacetylene, 0.01 mol iodobenzene (aryl iodide), 0.0006 g copper nanopowder and 0.002 g CuI at temperature of 110-120°C for 3 hours; after cooling, the reaction mass is poured into 100 ml cold water while stirring, followed by extraction with ethyl acetate, purification on a column with silica

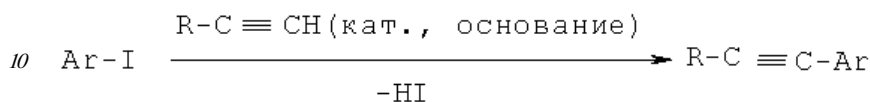
gel, elution with a solvent mixture with ratio of ethyl acetate to hexane of 1:6 and then distilling off the solvent to obtain pure products.

EFFECT: use of the present method enables to obtain end products with high output with considerable simplification of the process.

1 tbl

Изобретение относится к методам органического синтеза, а именно к способу синтеза фенилэтинил производных ароматических соединений при замещении иода в молекулах на фенилацетилен, которые имеют широкое применение в различных областях, в том числе в изготовлении люминесцирующих материалов, и используются в химии, биологии, 5 медицине.

Известны методы синтеза фенилэтинил производных ароматических соединений при замещении иода в молекулах на фенилацетилен - эта реакция с иодпроизводными происходит в присутствии основания и палладиевого катализатора (Соногашира) ().



Известны некоторые патенты в которых была использована реакция по типу Соногаширы (Производные бензодиазепина и лекарственное средство, их содержащее, № 2259360 RU, опубл. 27.08.05; Производные индола, содержащие ацетиленовую группу, 15 в качестве PPAR активаторов, № 2387639 RU, опубл. 27.04.10; Способ получения ингибиторов поли(адф-рибоза)полимераз, №2344138 RU, опубл. 20.01.09; Триазолзамещенные аминобензофеноновые соединения, № 2394818 RU, опубл. 20.07.2010). Эти реакции сочетания по методу Соногаширы предпочтительно проводят с использованием известных каталитических смесей Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/CuI. В этих системах 20 были использованы амины в качестве растворителей, такие как диэтиламин, триэтиламин, пиридин и др., которые при испарении взрывоопасны и токсичны.

Известен метод синтеза фенилэтинил производных ароматических соединений при замещении иода в молекулах на фенилацетилен (Catalytic Activity of Pd(II) Complexes with Triphenyl phosphito Ligands in the Sonogashira Reaction in Ionic Liquid Media, I. Błaszczuk 25 А.М. Trzeciak J.J. Ziołkowski, Catal. Lett. 2009, 133:262-266). При осуществлении синтеза необходим не только палладий, триэтиламин, но и ионная жидкость, а также инертная атмосфера. Для получения продукта этим способом требуется сложная установка, что является недостатком метода.

Известен метод синтеза фенилэтинил производных ароматических соединений при 30 замещении иода в молекулах на фенилацетилен (Tandem Sonogashira Coupling: An Efficient Tool for the Synthesis of Diarylalkynes. Zolta'n Nova'k, Pe'ter Nemes, and Andra's Kotschy. Organic Letters, 2004 Vol.6, No. 26, 4917-4920). Но синтез необходимо проводить в две стадии, сначала в процессе образуется промежуточный продукт между иодбензолом и 2-метил-3-бутин-2-олом. Также выходы целевых продуктов невысокие и непостоянны 35 от 17 до 84%.

Известен метод синтеза фенилэтинил производных ароматических соединений при замещении иода в молекулах на фенилацетилен с использованием CuI (Copper(I) Iodide Polyphosphine Adducts at Low Loading for Sonogashira Alkynylation of Demanding Halide Substrates: Ligand Exchange Study between Copper and Palladium, Matthieu Beaupérin, Andre 40 Job, Hélène Cattey, Sylviane Royer, Philippe Meunier and Jean-Cyrille Hierso; Organometallics, 2010, 29(12), pp. 2815-2822), в этом случае была использована очень сложная система катализаторов, так как CuI сокатализатор в системе [PdII(η<sup>3</sup>-allyl)Cl]<sub>2</sub>, что является недостатком метода.

Известен метод синтеза фенилэтинил производных ароматических соединений при 45 замещении иода в молекулах на фенилацетилен по типу Соногаширы с использованием Cu(I) (Copper-Catalyzed Synthesis of 1,3-Enynes. Craig G. Bates, Pranorm Saejueng, and D. Venkataraman. Organic Letters, 2004, Vol.6, No.9, 1441-1444). При этом была использована система Cu(I) как главный катализатор (например [Cu(bipy)PPh<sub>3</sub>Br]), Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, толуол,

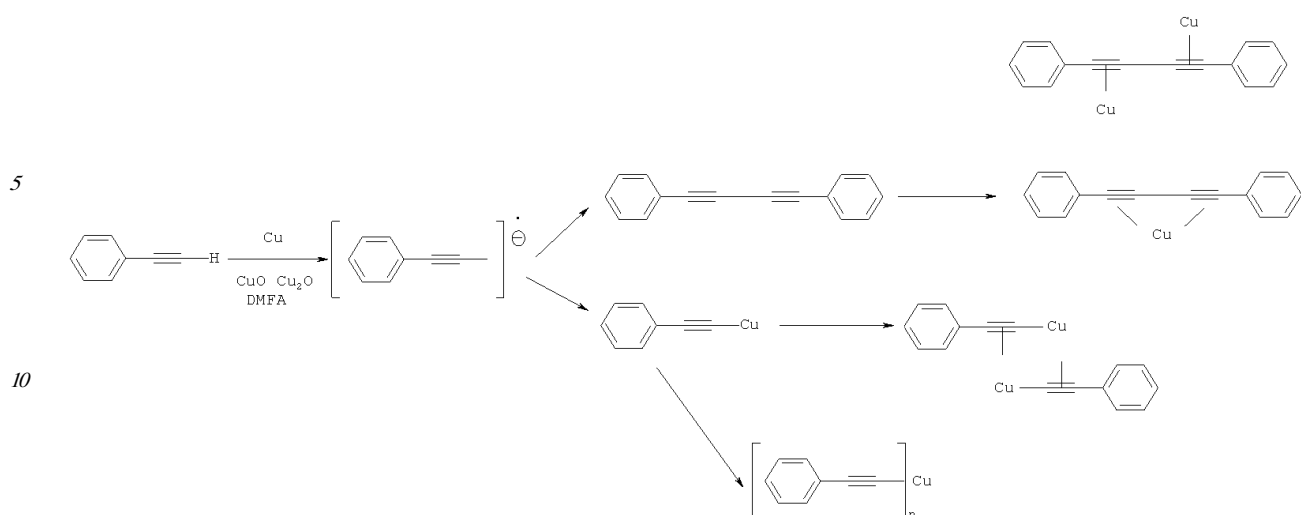
110°C, 24 часа. Это тоже сложная система, что является недостатком метода.

Задачей изобретения является разработка эффективного метода получения фенилэтинил производных ароматических соединений при замещении иода в молекулах на фенилацетилен с использованием нанопорошка меди.

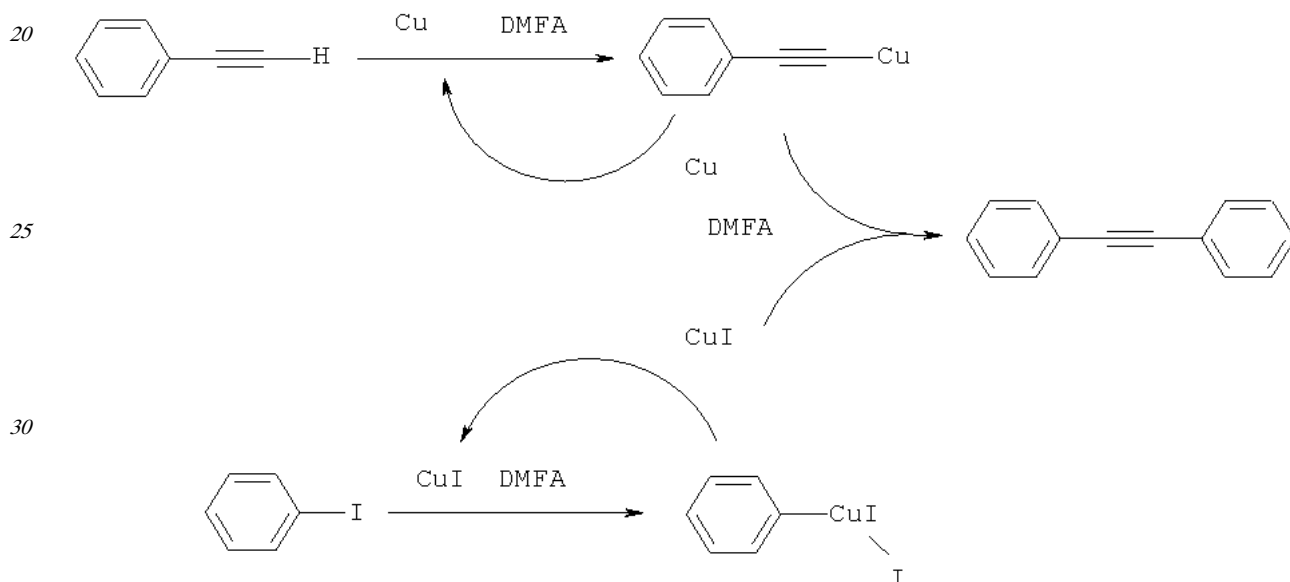
5 Нанопорошок меди приготовлен по известному методу электрического взрыва проволоки в атмосфере инертного газа аргона (Яворовский Н.А., Пустовалов А.В., Лобанова Г.Л., Журавков С.П. Исследование свойств порошков алюминия, полученных в аргоне с добавками кислорода. // Известия вузов. Физика. 2012, Т.55, №6/2, с.236-244).  
 10 Для получения нанопорошка меди использовалась установка УДП-4Г, медная проволока марки «ММ» диаметром 0,25 мм. Длина взрываемого за один импульс отрезка проволоки - 105 мм, напряжение зарядки  $U=21$  кВ, емкость конденсаторной батареи  $C=2,24$  мкФ. Давление аргона в установке 2,5 атм. Для получения нанопорошков  
 15 электровзрывным методом, через металлическую проволочку пропускают импульсный ток большой плотности ( $10^{10}$  А/м<sup>2</sup>), вследствие чего проводник взрывообразно разрушается, продукты взрыва конденсируются в атмосфере инертного газа и образуют  
 20 наноразмерные частицы. Порошок, полученный таким способом, имеет величину удельной поверхности  $S_{уд}=8$  м<sup>2</sup>/г, что соответствует среднеарифметическому размеру частиц 84 нм (размеры агломератов до 150-300 нм), и обладает высокой химической активностью. Порошок темно-бурого цвета. Форма частиц сферическая. Насыпная  
 плотность - около 5 г/см<sup>3</sup>. Порошок содержит металлическую медь (Cu) около 98% масс.; остальное - сорбированные газы, оксид меди CuO менее 1%, Cu<sub>2</sub>O менее 1% и H<sub>2</sub>O.

25 Известно, что нанопорошок меди реагирует с фенилацетиленом в диметилформамиде (ДМФА), образуя желтый осадок - комплекс дифенилбутадиина и меди. (Copper and Copper Oxides Nanopowders in the Oxidative Condensations of Phenylacetylene and tert-Butylacetylene. O.A. Kuznetsova, E.F. Khmara, V.I. Filyakova, M.A. Uimin, A.E. Ermakovb, C.K. Rhee, and V.N. Charushin. Zhurnal Obshchei Khimii, 2007, Vol.77, No. 3, pp.439-443).  
 30 Нанопорошки на основе меди и ее оксидов в окислительной конденсации фенилацетилена и трет-бутилацетилена, О. А. Кузнецова, Е. Ф. Хмара, В. И. Филякова, М. А. Уймин, А. Е. Ермаков, С.К. Rhee, В. Н. Чарушин. Журнал общей химии. 2007, Т.77, вып.3, с.439-443). (Synthesis and crystal structure of tetranuclear nickel(0) complex with 1,4-diphenylbutadiyne in the  $\eta_2$ ,  $\eta_2$ -bridging mode. Maekawa, M., Munakata, M., Kuroda-Sowa, T., and Hachiya, K.,  
 35 Inorg.Chim.Acta, 1995, vol.231, p.213.) (Synthesis and crystal structure of unsymmetrical trinuclearnickel(0) complexes with the 1,3-butadiynes in the monodentate and  $\mu_2$ - $\eta_2$ ,  $\eta_2$ -bridgin mode [Ni<sub>3</sub>(L)(cod)<sub>3</sub>] (L=tmsb and dpbd) Maekawa, M., Munakata, M., Kuroda-Sowa, T., and Hachiya, K., Polyhedron, 1995, vol.14, p.2879).

40 Это значит, что в ДМФА в присутствии нанопорошка меди фенилацетилен может димеризоваться. Но перед образованием дифенилбутадиина появляются радикальные частицы типа фенилацетиленил [PhC≡C].

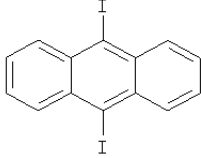
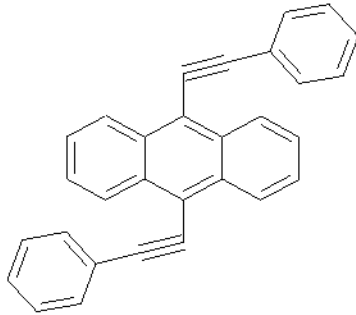
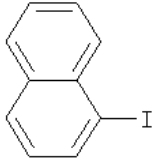
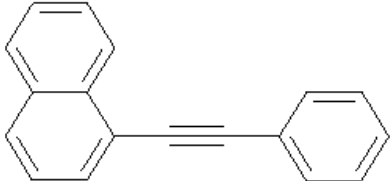
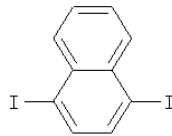
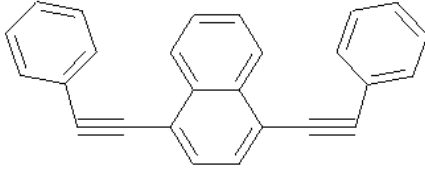
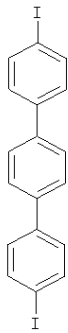
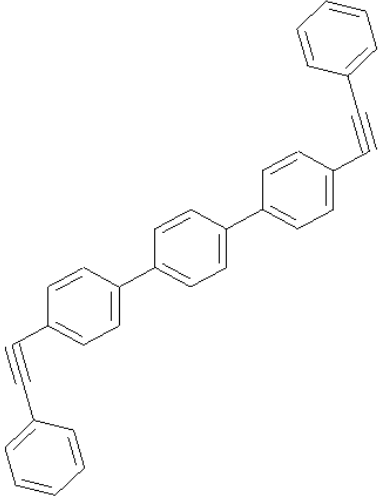


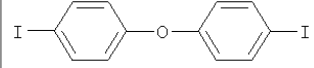
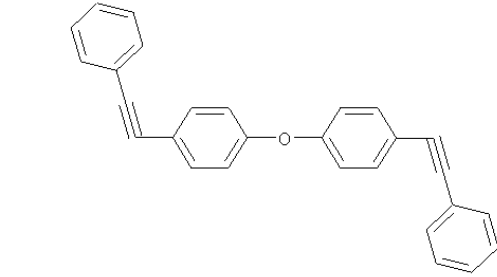
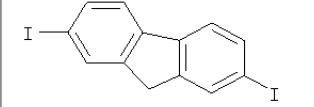
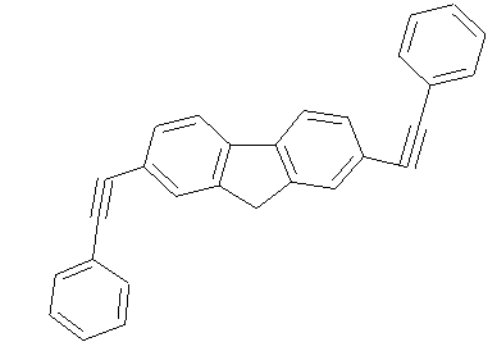
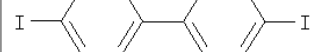
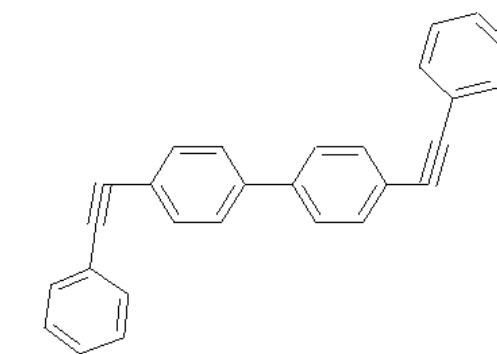
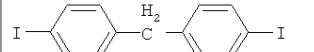
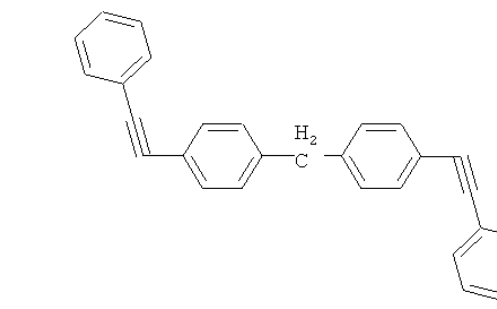
Приготовим смесь двух катализаторов - нанопорошок Cu и CuI, при этом нанопорошок Cu реагирует с фенилацетиленом, чтобы образовалась радикальная частица фенилацетиленила, и одновременно CuI реагирует с иодбензолом (арилиодидом), при этом активируя его. В результате две переходные частицы реагируют между собой образуя дифенилацетилен.




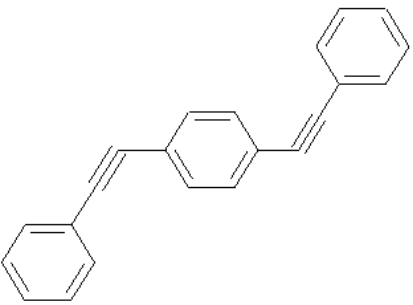
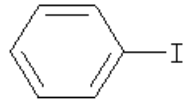
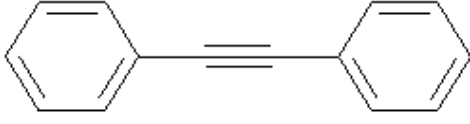
Поставленная задача достигается тем, что производят нагрев смеси компонентов 0,01 моль фенилацетилена, 0,01 моль иодбензола (арилидида), 0,0006 г нанопорошка меди и 0,002 г CuI при температуре 110-120°C в течение 3 часов. После охлаждения реакционной массы ее выливают в 100 мл холодной воды при перемешивании, экстрагируют этилацетатом. Затем очищают на колонке с силикагелем, элюируя смесью растворителей этилацетат : гексан в соотношении 1:6. Далее отгоняют растворитель, получая чистые продукты. Смесь реагентов нанопорошка меди и CuI играет роль катализатора, который реагирует с двумя субстратами по механизму на основе реакции Соногашеры.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет получать фенилэтинил производные ароматических соединений при замещении иода в молекулах на фенилацетилен с использованием нанопорошка меди. Метод дает выходы целевых продуктов от 70 до 90%, значительно упрощает технологический процесс (см. таблицу).

Таблица Способ получения фенилэтинил производных ароматических соединений			
Субстраты	Продукты	Выход, % (время)	T пл (р-ль)/ %C %H
<p>5</p>  <p>10</p> <p>9,10-Диодантрацен (1а)</p>	 <p>9,10-ди(фенилэтинил) антрацен (1б)</p>	95 (0.5 час)	248-250°C (AcOBu) %C 94,92 %H 4,83
<p>15</p>  <p>20</p> <p>1-иоднафталин (2а)</p>	 <p>1-фенилэтинил-нафталин (2б)</p>	90 (1 час)	188-190°C (AcOEt) %C 94,69 %H 5,25
<p>25</p>  <p>30</p> <p>1,4-диидонафталин (3а)</p>	 <p>1,4-ди(фенилэтинил) нафталин (3б)</p>	87 (2 час)	155-156°C (AcOBu) %C 94,95 %H 4,75
<p>35</p>  <p>40</p> <p>4,4'-диид-п-терфенил (4а)</p> <p>45</p>	 <p>4,4'-ди(фенилэтинил) -п-терфенил (4б)</p>	85 (2 час)	338-341°C (AcOBu) %C 94,90 %H 4,93

5	 <p>Бис(4-иодфенил)эфир (5а)</p>		87 (2 час)	186-188°C (AcOBu) %C 90,82 %H 4,82 %O 4,32
10	<p>1,1'-оксибис[4-(фенилэтинил)бензол] (5б)</p>			
15	 <p>4,4'-дииод-флуорен (6а)</p>		82 (2.5 час)	242-244°C (AcOBu) %C 94,92 %H 4,85
20	<p>4,4'-ди(фенилэтинил)-флуорен (6б)</p>			
25	 <p>1,4-дииодбифенил (7а)</p>		75 (3 час)	253-254°C (AcOEt) %C 94,91 %H 5,00
30	<p>1,4-ди(фенилэтинил) бифенил (7б)</p>			
35	 <p>бис(4-иодбензол)метан (8а)</p>		77 (3 час)	136-137°C (AcOEt) %C 94,82 %H 5,15
40	<p>[4-(фенилэтинил)бензол]метан (8б)</p>			
45				



<p>5</p>  <p>1,4-дидиодбензол (9а)</p>	 <p>1,4-ди(фенилэтинил) бензол (9б)</p>	72 (3 час)	176-178°C (AcOEt) %C 94,96 %H 4,95
<p>15</p>  <p>иодбензол (10а)</p>	 <p>1,2-дифенил-этин (10б)</p>	70 (3 час)	62-63°C (EtOH) %C 94.34 %H 5.66

### Формула изобретения

Способ получения фенилэтинил производных ароматических соединений, включающий нагрев смеси компонентов 0,01 моль фенилацетилена, 0,01 моль иодбензола (арилиодида), 0,0006 г нанопорошка меди и 0,002 г CuI при температуре 110-120°C в течение 3 часов, после охлаждения реакционной массы ее выливают в 100 мл холодной воды при перемешивании, экстрагируют этилацетатом, затем очищают на колонке с силикагелем, элюируя смесью растворителей этилацетат : гексан в соотношении 1:6, далее отгоняют растворитель, получая чистые продукты.