

СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ α -АМИНОНИТРИЛОВ

Чулиев Жамшид Рузобаевич

учитель кафедры химической технологии Каршинского инженерно-экономического института,
180115, Республика Узбекистан, г. Карши, ул. Кучабаг, д. 12
E-mail: jamshid028@mail.ru

Юсупова Ферузабану Зафар кизи

студентка Каршинского государственного университета,
180103, Республика Узбекистан, г. Карши, ул. Кучабаг, д. 17
E-mail: feruzabonu.y@mail.ru

Косимова Хуршида Ислом кизи

магистр Каршинского государственного университета,
180103, Республика Узбекистан, г. Карши, ул. Кучабаг, д. 17
E-mail: xurshidabonu.y@mail.ru

Кодиров Абдурахад Абдурахимович

кандидат химических наук, доцент кафедры Химии Каршинского государственного университета
180103, Республика Узбекистан, г. Карши, ул. Кучабаг, д. 17
E-mail: kodirov.abduaxad@mail.ru

SYNTHESIS OF DIFFERENT TYPE OF α -AMINONITRILISE

Jamshid Chuliyev

Senior lecturer of Karshi engineering-economical institute,
180115, Uzbekistan, Karshi city, Kuchabog str., 12

Feruzabonu Yusupova

Student of Karshi State University
180103, Uzbekistan, Karshi city, Kuchabog str., 17

Xurshida Kosimova

Master Student of Karshi State University
180103, Uzbekistan, Karshi city, Kuchabog str., 17

Abduaxad Kodirov

Docent of Karshi State University
180103, Uzbekistan, Karshi city, Kuchabog str., 17

АННОТАЦИЯ

В статье приведены реакции ацетонциангидрина с алифатическими (первичными и вторичными), алифатическими диаминами и гетероциклическими (вторичными) аминами. Изучено влияние некоторых факторов в ход реакции. Синтезировано α -аминонитрил со свободной аминогруппой.

ABSTRACT

In this article it was described the reaction of acetone cyanohydrin with aliphatic (primary and secondary), secondary aliphatic deamine and heterocyclic (secondary) amine. It was learnt the factors on reaction of synthesized α -amino-nitrile with a free amino group.

Ключевые слова: ацетонциангидрин, этил амин, диэтил амин, α -аминонитрил, бис-аминонитрил, гетероциклические амины, этилендиамин.

Keywords: acetonecyanohydrin, ethylamine, de ethylamine, α -aminonitrile, bis-aminonitrile, heterocyclic amine, ethylenediamine.

Применение химических средств защиты растений является одним из важнейших агропромышленных приемов повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Использование их, в том числе регуляторов роста растений, способствует повышению устойчивости растений к болезням неблагоприятным условиям, раннему созреванию урожая, увеличению урожайности и получению более высокосортного продукта. К одному из перспективных классов соединений в качестве стимуляторов роста растений можно отнести α -аминонитрилы - нитрилы жизненно важных α -аминокислот. В ряду последних выявлены высокоэффективные препараты [1-3].

Вместе с этим α -аминонитрилы имеют в своей молекуле несколько реакционных центров (нитрильную, амино- и активированную метиленовую группы, а также β -углеродные атомы), которые могут подвергаться различным химическим превращениям. Поэтому разработка методов синтеза α -аминонитрилов, изучение их реакций, выявление факторов, влияющих на ход реакций и поиск биологически активных веществ в этом ряду является

актуальной задачей.

В литературе известен метод синтеза N-(α -цианипропил)метиламина и N-(α -цианипропил)этиламина [4].

Но в этих работах отсутствуют данные о выходах продуктов реакции. Мы исследовали реакцию ацетонциангидрина с метил и этиламинами при комнатной температуре. Оказалось, что она идет экзотермически и заканчивается быстро. Такая экзотермическая реакция обусловлена сильной основностью используемых аминов и кислотностью ацетонциангидрина.



I. R=CH₃; II. R=C₂H₅

Синтез N-(α -цианипропил)диметиламина и N-(α -цианипропил)диэтиламина также проведен при комнатной температуре.

Надо отметить, что при этом продукты реакции получены с высокими выходами.

Исследование реакции ацетонциангидрина с гетероциклическими (морфолин, пиперидин) аминами представляет интерес для синтеза потенциальных биологически активных веществ.



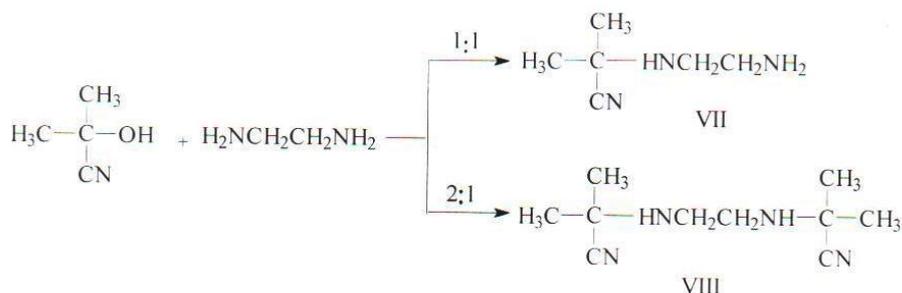
III. R=R¹=CH₃; IV. R=R¹=C₂H₅

При проведении ее при комнатной температуре выходы ожидаемых α -аминонитрилов были низкими. Поэтому мы решили проводить реакцию при температуре кипения растворителя (бензола) и с отгонкой выделяющейся воды. В этом случае выходы продуктов реакции были высокие и достигали 90-92%.



V. X=CH₂; VI. X=O

Увеличение выходов продуктов реакции при отгонке выделяющейся воды обусловлено сдвигом равновесия реакции направо в сторону образования α-аминонитрилов.



В литературе известен метод синтеза N,N-бис(α-цианизопропил)этилендиамина из ацетонциангидрина и этилендиамина. Это соединение получено как взаимодействием ацетона с цианистым калием и водным раствором этилендиамина, так и из ацетонциангидрина и этилендиамина.

Реакция ацетонциангидрина с этилендиамином может протекать по крайней мере в двух направлениях с образованием моно- и диаминонитрилов VII и VIII.

В литературе отсутствуют какие-либо сведения о моноаминонитрилах типа VII. α-Аминонитрилы, имеющие подобную свободную аминогруппу представляют большой теоретический интерес, поскольку они могут служить в качестве исходных веществ для изучения разнообразных химических превращений, из-за наличия в их молекуле NH-, NH₂ и CN групп. Кроме того они интересны и с практической точки зрения.

Нам удалось синтезировать как моно-, так и бис-аминонитрилы, подбирая условия реакции.

Для получения монопродукта мы провели реакцию при охлаждении в

ледяной бане. Реакцию осуществляли прибавлением ацетонциангидрина к этилендиамину по каплям, а продолжительность ее были 1-2 часа.

На ход реакции ацетонциангидрина с диаминами существенное влияние оказывает температура, природа растворителя и т.д.

Этилендиамин относится к сильноосновным соединениям. Поэтому при соотношении этилендиамин:ацетонциангидрин 1:1 при комнатной температуре образуется исключительно бис-аминонитрил, а при температуре +5-7°C была получена смесь моно- и бис-аминонитрилов. Проведение реакции при соотношении этилендиамин :ацетонциангидрин 1:1 температуре ниже 0°C (ледяная баня) позволяет получить моно-аминонитрил с хорошими выходами.

Причем анализ реакционной смеси с помощью ТСХ показывает, что при этом образуется исключительно один продукт, т.е. в ней отсутствуют бис-аминонитрилы VIII.

Как видно из этих данных выходы продуктов реакции высокие, что обусловлено относительно высокой основностью используемого диамина.

Изучение ИК-спектров соединений I-VIII показывают, что в них имеются интенсивные полосы поглощения при 2218-2230 см⁻¹, но в большинстве случаев они четко проявляются в области 2223-2226 см⁻¹, характерные для CN-групп.

Надо отметить, что в ИК-спектрах соединений VII-VIII ярко выражены полосы поглощения в области 3460-3480 см⁻¹, что соответствуют свободной аминогруппе, а также наблюдается интенсивные полосы поглощения в области 3318-3338 см⁻¹, характерные для NH-групп.

В масс-спектрах синтезированных соединений наблюдаются пики молекулярного иона с небольшой интенсивностью, а наиболее часто встречаются фрагменты, соответствующим отщеплению изопропилового остатка и нитрильной группы из молекулярного иона.

Таким образом нами разработан метод получения моно- и бис- α-аминонитрилов. Эти соединения представляют собой низкоплавкие или маслообразные вещества, без запаха.

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики

моно- и бис- α -аминонитрилов.

Соединение	Выход, %	Т.пл. или Т.кип., °С	R _f	Мол. вес	Брутто формула
1	2	3	4	5	6
I	83	105-107 (10мм рт.ст.)	0.86	98	C ₅ H ₁₀ N ₂
II	86	110-112 (10мм рт.ст.)	0.72	112	C ₆ H ₁₂ N ₂
III	88	120-122 (10мм рт.ст.)	0.67	127	C ₆ H ₁₂ N ₂
IV	94	132-134 (10 мм рт.ст.)	0.52	140	C ₈ H ₁₆ N ₂
V	86	72-73	0.77	152	C ₉ H ₁₆ N ₂
VI	85	81-83	0.68	138	C ₈ H ₁₄ N ₂
VII	89	53-55	0.50	127	C ₆ H ₁₃ N ₃
VIII	94	47-48	0.41	194	C ₁₀ H ₁₈ N ₄

Надо отметить при комнатной температуре N,N-бис(α -цианизопропил)этилендиамин превращался из кристаллического состояния в маслообразного состояния. Из ходя из этого мы провели рентгеноструктурный анализ данного α -аминонитрила. Полученные данные показывает, что в структуре данного аминонитрила изменение не наблюдалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры получены на Фурье-спектрометре модели 2000 (Perkin Elmer) в таблетках KBr, Масс-спектры сняты на приборе MX-1303, спектры ПМР- на приборе JNM-4H-100 Varian Unity 400(+) в CD₃OD, внутренний стандарт ГМДС. Чистота продуктов и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в разных системах растворителей.

Проявители: пары йода, УФ-свет. Температура плавления полученных соединений определили в микроскопе Бэутуса.

Получение исходных соединений



Пиперидин, морфолин, этилендиамин и ацетонциангидрин очистили перегонкой в вакууме или при атмосферном давлении или же перекристаллизацией из соответствующего растворителя, также этилендиамин использован в виде 50% и 70%-ного водного раствора. В отдельных случаях безводный этилендиамин получен перегонкой под вакуума и после сушки над сульфата натрия или хлорида кальция.

Растворители очищены и абсолютированы по методике [5]. Циангидрин получен по методике [6].

Список литературы:

1. H.C. Freeman, M.R.Snov, I. Nitta and K.Tomita, A refinement of the structure of bisglycinocopper (II) monohydrate. Acta Crystallografica-1994. Т. 17. № 11. С. 1463-1470.
2. Ratner S., Clarke H.T. The Action of formaldehyde upon Cysteine// J. Am. Chemical Society, 2014. – Vol. 59. Iss. 1. – P. 200-206
3. Ratner S., Clarke H.T. Production of Cystiene: Approaches, Challenges and Potential. J. of Biotechnology for Wellness Industries. 2015 3(3) 95-101
4. Tiemann G., Piest K. Ueber Phenylanilidoeisegsaure, his Amid und nitrile// Chem. Ber. -1988. -Jg.15.- P. 2028
5. Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. Органикум //Практикум по органической химии. Пер с нем. Под. ред. Попова В.М., Пономарева С.В. -М.: Мир., 1979. Т.2. С. 353-380.
6. Назаров И.Н., Архем А.А. Синтез циангидринов // ЖОХ. -1955. -Т.25. С-1345-1347.