

УДК 544.478
DOI 10.26456/vtchem2025.3.3

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ Cu(I) В СИНТЕЗЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

А.М. Богданова, Е.М. Егорова, А.В. Быков

Тверской государственный технический университет, г. Тверь

Исследована активность каталитической системы на основе CuBr в реакциях аминирования арилгалогенидов. Найдены оптимальные условия проведения синтеза дифениламина в присутствии комплекса меди (I), обеспечивающие высокую каталитическую активность комплекса и высокую интегральную селективность по целевому продукту. Показана устойчивость комплекса меди (I) в ходе реакции.

Ключевые слова: аминирование арилгалогенидов, каталитический комплекс меди(I), *о*-дифениламин

Введение

Использование комплексов переходных металлов для аминирования арилгалогенидов с образованием диариламинов стало преобладающей методологией синтеза замещенных аминов, которые имеют большое значение в синтезах биологически активных веществ [1-25]. Ароматические и алифатические соединения, содержащие углерод-азотную связь, также нашли широкое применение в качестве полимеров, красителей и агрохимикатов. Однако, одним из основных направлений изучения молекул, содержащих C-N связи, является установление их значения в медицинской химии [26-28]. Реакции внутримолекулярного аминирования находят широкое применение в синтезе фармацевтических препаратов и различных органических соединений. Амины, как универсальные базовые химические вещества, широко используются в качестве важнейшего сырья для промышленного синтеза фармацевтических препаратов и тонкой химии. В связи с этими и многими другими потенциальными областями применения важно разработать усовершенствованные методики для простого и экономически обоснованного синтеза C-N связей.

Катализируемое медью аминирование арилгалогенидов играет важную роль в химической промышленности, что связано с экономической эффективностью катализаторов на основе меди, по

сравнению с каталитическими системами на основе драгоценных металлов [29-31].

Настоящая работа посвящена разработке и оптимизации способа проведения реакций аминирования ароматических бромидов с использованием каталитического комплекса на основе меди (I) для селективного синтеза вторичных ароматических аминов.

Методы и методики

Методика синтеза катализатора - CuBr

Бромид меди синтезировали следующим образом. В 50,0 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании растворяли 17,40 г медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). После его полного растворения вносили 19,91 г кристаллического бромида калия (KBr) и растворяли при постоянном перемешивании. В полученный раствор при постоянном перемешивании порциями вносили 5,27 г сульфита натрия (Na_2SO_3). После окончания реакции осадок CuBr отфильтровывали, промывали двойным количеством дистиллированной воды и этиловым спиртом. Затем осадок сушили под вакуумом. В ходе синтеза получили белые кристаллы.

Методика анализа CuBr методом рентгенофотоелектронной спектроскопии

Фотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированного в вакууме образца с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС - 2403 СКБ АП РАН, оснащенный анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (производство SpecsGmbH, Германия) и рентгеновским источником MgK α /AlK α XR-50 (производство SpecsGmbH, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое излучение MgK α мощностью 250 Вт. Спектры записаны при давлении не выше $3 \cdot 10^{-6}$ Па. Обзорные спектры были получены в диапазоне 1100-0 эВ с шагом по энергии 0.5 эВ и выдержкой в точке 0.4 с; энергия пропускания анализатора составляла 40 эВ, что соответствует 1.4 эВ ПППВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d $_{5/2}$. Спектры высокого разрешения получены с шагом по энергии 0.05 эВ; энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ, что соответствует 0.9 эВ ПППВ фотоэлектронной полосы стандарта Ag 3d $_{5/2}$. Спектры получены с использованием стандартного программного обеспечения SpecsLab2. Для анализа спектров был применен программный пакет CasaXPS.

Модельное разложение спектров высокого разрешения с целью выделения индивидуальных состояний проводилось с учетом таких характеристик фотоэлектронных подуровней как энергия связи

компонент, соотношение площадей компонент, энергия спин-орбитального расщепления. В качестве модельного фона был выбран фон по Ширли. Минимизация проводилась по методу Левенберга-Марквардта.

Методика проведения реакции аминирования

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную обратным холодильником и погруженную в масляную баню помещали заранее рассчитанные количества реагентов.

В колбу при перемешивании заливали растворитель (если необходимо), бромбензол и добавляли о-фенантролин и бромид меди (I), после чего сразу продували аргоном. Затем добавляли анилин и трет-бутилат калия. Повторно продували аргоном, устанавливали перемешивание 800 об/мин и разогревали до 100-150 °С.

Все реакции проводились в среде аргона. Время проведения - 24 часа.

Методика анализа катализата методом газовой хроматомасс-спектрометрии

Идентификация веществ проводилась с применением метода газовой хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре RQ-2010s, оснащенный капиллярной колонкой HP-1MS по следующей температурной программе: 120°С (6 мин) → 260°С (10°С/мин) → 260°С (30 мин) → 300°С (15°С/мин) → 300°С (30 мин). Температуры испарителя и интерфейса хроматограф-масс-спектрометр составляли 260°С. Газ-носитель: гелий. Линейная скорость газа-носителя 20 см/с.

Методика исследования устойчивости медного комплекса в ходе реакции методом УФ - спектрофотометрии

Исследование устойчивости каталитического комплекса Cu(I) осуществлялось в диапазоне 190-1100 нм с помощью УФ-спектрофотометра Mettler Toledo UV5Bio.

Спектры раствора медного комплекса в диметилсульфоксиде регистрировались на протяжении 29 дней против растворителя.

Результаты и их обсуждение

В качестве модельной была выбрана реакция синтеза дифениламина сочетанием бромбензола и анилина в присутствии основания. Катализатором процесса служит о-фенантролиновый комплекс меди (I). Источником меди (I) служил CuBr, приготовленный по приведенной выше методике.

Для подтверждения синтеза бромида меди (I) был проведён анализ полученного порошка бромида меди (I) методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Анализ позволил установить состояние меди: энергия связи фотоэлектронного подуровня Cu 2p_{3/2} составила 931,5 эВ, кинетическая энергия L₃VV компонента LMM ожэ-серии меди 915,9 эВ. Приведённые состояния соответствуют меди +1 в ее галогенидах.

Энергия связи 3d_{5/2} подуровня брома составляет 69,2 эВ, что соответствует бромидам, а энергия связи 3p_{3/2} подуровня брома составляет 182,7 эВ, что близко к значению энергии связи этого подуровня к справочному значению для CuBr 182,4 эВ.

В ходе каталитических тестов выявляли влияние природы растворителя, температуры реакционной массы, соотношения CuBr:о-фенантролин и концентрации трет-бутилата калия, использованного как основание.

Влияние природы растворителя на скорость реакции и интегральную селективность по дифениламину оценивалось при следующих условиях: температура 100 °С; объём растворителя 5,0 мл; масса CuBr 0,0500 г; масса о-фенантролина 0,1890 г; масса трет-бутилата калия 0,2240 г; объём бромбензола 0,100 мл; объём анилина 0,087 мл. Результаты тестирования представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние растворителя на показатели процесса аминирования

Показатель	Селективность, %	Конверсия бромбензола, %
ДМСО	18,32	38,03
Октанол-1	0,00	0,00
Декалин	12,53	26,07
Толуол	22,69	32,55
Без растворителя	49,15	41,26

Из таблицы 1 следует, что применение растворителя замедляет процесс вследствие разбавления системы, а в случае ДМСО и октанола также вследствие конкуренции растворителя с о-фенантролином за координацию с медью. Таким образом, процесс наиболее активно протекает в отсутствии растворителя. В связи с чем дальнейшие тесты проводились в системе, не содержащей растворитель.

Влияние температуры реакционной массы на процесс аминирования исследовали в следующих условиях: масса CuBr 0,0500 г; масса о-фенантролина 0,1890 г; масса трет-бутилата калия 0,2240 г;

объем бромбензола 0,100 мл; объем анилина 0,087 мл. Результаты тестирования представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние температуры реакционной массы на показатели процесса
аминирования

Т, °С	Селективность, %	Конверсия бромбензола, %
100	76,97	32,77
125	49,15	41,26
150	40,20	49,30

Из таблицы 2 следует, что при температуре 100 °С достигается наибольшая селективность процесса. Увеличение температуры приводит к возрастанию скорости побочных реакций, что связано как с кинетическими особенностями побочных процессов, так и с возможной перестройкой каталитического комплекса.

Влияние отношения CuBr:o-фенантролин на процесс аминирования исследовали в следующих условиях: температура 100 °С; масса CuBr 0,0500 г; масса трет-бутилата калия 0,2240 г; объем бромбензола 0,100 мл; объем анилина 0,087 мл. Результаты тестирования представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние соотношения CuBr:o-фенантролин на показатели процесса
аминирования

CuBr:o-фенантролин, моль:моль	Селективность, %	Конверсия бромбензола, %
1:2,0	46,35	58,92
1:2,5	43,15	77,45
1:3,0	50,61	60,27
1:3,5	48,53	54,27

Как видно из таблицы 3, оптимальным является соотношение CuBr:o-фенантролин - 1:3,0, что позволяет обеспечить высокую селективность синтеза дифениламина при умеренной конверсии бромбензола.

Влияние концентрации основания на процесс аминирования исследовали в следующих условиях: температура 100 °С; масса CuBr 0,0500 г; масса о-фенантролина 0,1890 г; объем бромбензола 0,100 мл;

объем анилина 0,087 мл. Результаты каталитического тестирования представлены в таблице 4.

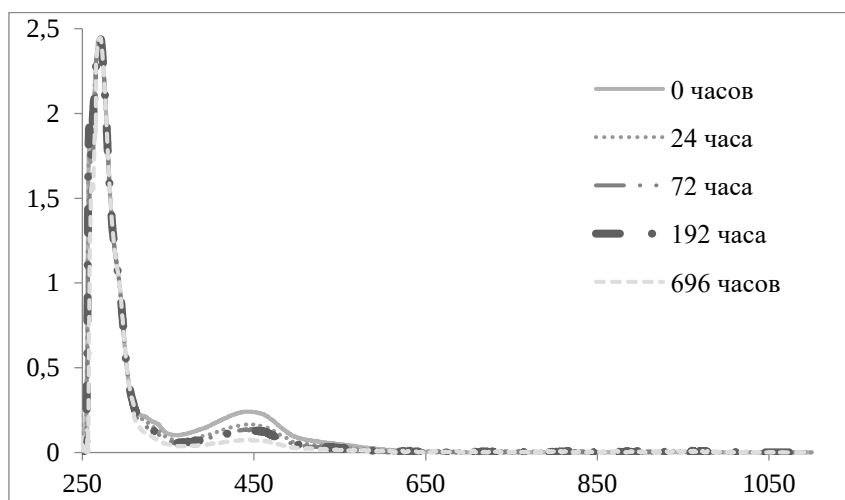
Т а б л и ц а 4.

Влияние концентрации основания на процесс аминирования		
Трет-бутилат калия, г	Селективность, %	Конверсия бромбензола, %
0,1120	72,71	8,33
0,2240	76,97	93,23
0,3360	45,99	61,85

Согласно таблице 4, стехиометрически недостаточное количество трет-бутилата калия останавливает реакцию. Количество избыточное по отношению к стехиометрии приводит к возрастанию скорости побочных реакций, что значительно снижает интегральную селективность процесса по целевому продукту. Таким образом, основание играет ключевую роль в повышении эффективности и селективности аминирования. Оно инициирует реакцию, способствует удалению протона (H^+) из аминогруппы ($-NH_2$), что делает амин более нуклеофильным.

Суммируя полученные данные максимального выхода продукта возможно добиться в инертной среде без использования растворителя, при соотношении лиганд:катализатор - 1:3,0 моль:моль, количестве основания 0,19 моль/л и температуре реакционной массы 100 °С.

Устойчивость медного комплекса в реакционной среде была исследована путём регистрации спектров каталитического комплекса в растворе ДМСО в течении 696 часов.



Р и с . 1. УФ-спектр каталитического комплекса в ДМСО

Как следует из рисунка 1 за 24 часа реакции происходит осаждение и разрушение 30 % каталитического комплекса.

Заключение

В процессе исследования было показано, что медные комплексы могут обеспечить высокую селективность в реакциях аминирования. Катализаторы на основе меди работают в более мягких условиях по сравнению с катализаторами других переходных металлов. Медь является более дешевым и доступным металлом по сравнению с золотом, платиной, палладием и родием, что делает процессы с использованием медных комплексов достаточно экономически выгодными и эффективными в реакциях синтеза вторичных аминов на основе взаимодействия бромпроизводных аренов и первичных ароматических аминов.

Список литературы

1. Yahya, M.A. C-N Cross coupling Reactions of Amines with Aryl Halides Using Amide Based Pincer Nickel (II) Catalyst / M.A. Yahya, Ambar B. RanguMagar1, Andrew Brandt, Hunter A. Wayland // Catalysts. - 2019. - p. 2-4;
2. Yusuke, O. Microwave-Assisted Synthesis of 2'-O-Aryluridine Derivatives / O.Yusuke, I.Yoshihiro, Haruhiko Taguchi, Akihiro Ohkubo, Khoji Seio, Mitsuo Sekine // Department of Life Science, Tokyo Institute of Technology, Japan. - 2016. - p. 1-4;
3. Janey, J. M. Buchwald-Hartwig amination / J. M Janey, Li J. J., Corey E. J. Eds. // Hoboken, NJ. - 2017. - p. 564-609;
4. Lavoisier, A. Elements of Chemistry / A. Lavoisier, K. Robert // Edinburgh, Scotland. - 2020. - p. 85-86;
5. Fuchs, P.L. Reagents for Silicon-Mediated Organic Synthesis / P.L. Fuchs // Purdue University, West Lafayette, IN, USA. - 2024. - p. 6-8;
6. Bae, J. W. A one-pot synthesis of N-alkylaminobenzenes from nitroaromatics: reduction followed by reductive amination / J. W. Bae, Y. J. Cho, S. H. Lee, C.-O. M. Yoon, C. M. Yoon // Chem. Commun. - 2000. - p. 1857-1858;
7. Jie, Jack Li Name reactions, a collection of detailed reaction mechanisms / Jie Jack Li // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - 2003. - p. 390;
8. Anderson, L. Proton-catalyzed hydroamination and hydroarylation reactions of anilines and alkenes: A dramatic effect of counteranions on reaction efficiency / L. Anderson, Arnold J., Bergman // J. Am. Chem. Soc. - 2005. - p. 127;
9. Hatton, J. Synthesis of N-Aryl Carbamates from Aryl(TMP)iodonium Salts via C-N Coupling / J. Hatton, D.R. Stuart // Department of Chemistry, Portland State University, Oregon, United States. - 2025. - p. 5;

10. Cervantes-Reyes, A. Sterically Demanding AgI and CuI N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structures, Steric Parameters, and Catalytic Activity / A. Cervantes-Reyes, Dr. Frank Rominger, Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi // *Chemistry-A European Journal*. - 2020. - p. 5303-5551;
11. Lim, C.H. C-N Cross-Coupling via Photoexcitation of Nickel-Amine Complexes / C.H. Lim, Max Kudisch, Bin Liu, Garret M. Miyake // *Journal of the American Chemical Society*. - 2018. - p. 7667-7672;
12. Geeks, F.G. Catalysis - Definition, Mechanism, Types, Characteristics / F.G. Geeks // *Noida, Uttar Pradesh*. - 2023. - p. 7;
13. Cui, X. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts / X. Cui, Wu Li, Pavel Ryabchuk, Kathrin Junge & Matthias Beller // *Nature Catalysis*. - 2018. - p. 385-387;
14. Stone, F.S. Adsorption and Catalysis / F. S. Stone // *New York: Academic Press, Inc.; London: Academic Press, Inc.* - 2010. - p. 60-61;
15. Maxted, E.B. Catalysis / E. B. Maxted // *Reinhold Publishing Corporation, London*. - 2010. - p. 88-89;
16. Zheng, B. LuoJetalOrganometallic nickel (III) complexes relevant to cross-coupling and carbon-heteroatom bond formation reactions / B. Zheng, F. Tang // *J.Am.Chem.Soc.* - 2023. - p. 6499-6504;
17. Kudisch, M. C-N Cross-Coupling of Nickel Complexes / M. Kudisch Chern-Hooi Lim, Bin Liu // *Journal of the American Chemical Society*. - 2019. - p. 7890-7910;
18. Guria, S. Energy-efficient CO₂/CO interconversion by homogeneous copper-based molecular catalysts / S. Guria, D. Dolui, Chandan Das, Santanu Ghorai, Vikram Vishal, Debabrata Maiti, Goutam Kumar Lahiri & Arnab Dutta // *Nature Communications*. - 2023. - p. 6859;
19. Tirsoaga, A. C-N cross-coupling on supported copper catalysts: The effect of the support, oxidation state, base and solvent / A. Tirsoaga, B. Cojocaru, C. Teodorescu, F. Vasiliu, Maria Nicoleta Grecu, D. Ghica, Vasile I. Parvulescu, Hermenegildo Garcia // *Journal of Catalysis*. - 2017. - p. 329;
20. Fatemeh, F. Synthesis and applications of polyvinylpyridine-grafted silica containing palladium nanoparticles as a new heterogeneous catalyst for heck and suzuki coupling reactions / Fatemeh F. // *Journal of the Iranian Chemical Society*. - 2011. - p. 12;
21. Sherwood, J. Solvent effects in palladium catalysed cross-coupling reactions / J. Sherwood, James H. Clark, Ian J. S. Fairlamba and John M. Slattery // *Department of Chemistry, University of York, Heslington, UK*. - 2024. - p. 119;
22. Chiba, S. Simple Molecules, Highly Efficient Amination / S. Chiba and K. Narasaka // *Amino Group Chemistry*. - 2024. - p. 54;
23. Sawant, S.K. Synthesis, characterization and catalytic study of Schiff base copper(I) complexes for the amination of aryl halide / S.K. Sawant, G.A. Gaikwad, V.A. Sawant, B.A. Yamgar, S.S. Chavan // *Department of Chemistry, Shivaji University, Kolhapur, India* - 2019. - p. 632-635;

24. Patil, N.M. Heterogenized copper catalysts for the amination of arylhalide: Synthesis, characterization and catalytic applications / N.M. Patil, Sunil P. Gupte, Raghunath V. Chaudhari // Chemical Engineering and Process Development Division, National Chemical Laboratory, Pune, India. - 2020. - p. 73-81;
25. Тойкка, Ю.Н. Синтез и структурные особенности моно- и олигодерных комплексов меди (I) и (II) с N-донорными лигандами: научная статья / Ю.Н. Тойкка. - Санкт-Петербургский государственный университет, 2023. - 208с;
26. Berg, R. Advancements in the mechanistic understanding of the copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition / R. Berg, B.F. Straub // Organisch-Chemisches Institut, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, Heidelberg, Germany. - 2024. - p. 2715-2750;
27. Teyssot, M.L. Improved Copper(I)-NHC Catalytic Efficiency on Huisgen Reaction by Addition of Aromatic Nitrogen Donors / M.L. Teyssot, Aurélien Chevy, Mounir Traïkia Dr., Malika El-Ghozzi Dr., Daniel Avignat Dr., Arnaud Gautier Dr. // Chemistry A European Journal. - 2019. - p. 6322-6326;
28. Reactions of Ph_3SbS with Copper (I) Complexes Supported by N-Donor Ligands: Formation of Stable Adducts and S-Transfer Reactivity / Inorganic Chemistry. - 2018. - p. 2606-2612;
29. Jehdaramarn, A. Effects of the ligand linkers on stability of mixed-valence Cu(I)Cu(II) and catalytic aerobic alcohol oxidation activity / A. Jehdaramarn, T. Chantarojsiri, T. Worakul, P. Surawatanawong, Kittipong Chainok, Preeyanuch Sangtrirutnugul // Scientific Reports. - 2024. - p. 14;
30. Putri, S.P. Gas Chromatography-Mass Spectrometry / S.P. Putri, Muhammad Maulana Malikul Ikram, Arisa Sato, Hadi Akbar Dahlan, Della Rahmawati, Yukina Ohto, Eiichiro Fukusaki // Osaka University-Shimadzu Omics Innovation Research Laboratories, Osaka University, Suita, Japan. - 2022. - p. 425-423;
31. Watson J.T. Introduction to Mass Spectrometry / J. T. Watson // Cambridge University Press, Cambridge, UK. - 2012. - p. 191-213.

Об авторах:

БОГДАНОВА Анна Михайловна – студент 4 курса химико-технологического факультета по направлению «Химия» ФГБОУ ВО «Тверской государственной технический университет» (170026, г. Тверь, ул. Афанасия Никитина, 22); e-mail: bogdanova.set@mail.ru

ЕГОРОВА Екатерина Максимовна – студент 3 курса химико-технологического факультета по направлению «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Тверской государственной технический университет» (170026, г. Тверь, ул. Афанасия Никитина, 22); e-mail: kegoliar@mail.ru

БЫКОВ Алексей Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, ул. Афанасия Никитина, 22); e-mail: bykovav@yandex.ru

INVESTIGATION OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF Cu(I) COMPLEXES IN THE SYNTHESIS OF SECONDARY AMINES

A.M. Bogdanova, E.M. Egorova, A.V. Bykov

Tver State Technical University, Tver

The activity of a CuBr-based catalytic system in aryl halide amination reactions has been studied. Optimal conditions for the synthesis of diphenylamine in the presence of a copper(I) complex have been found, providing high catalytic activity of the complex and high integral selectivity for the target product. The stability of the copper(I) complex during the reaction is shown.

Keywords: *amination of aryl halides, catalytic complex of copper(I), o-diphenylamine*

Дата поступления в редакцию: 04.08.2025.

Дата принятия в печать: 11.08.2025.