способны плотно и равномерно распределяться на поверхностях материалов. О способности ДНА осаждаться на поверхности материалов вместе с металлами при электрохимическом осаждении из электролитов известно с 80-х годов прошлого столетия. В результате протекания данного процесса происходит дисперсное упрочнение поверхностей деталей, повышаются их микротвердость, износостойкость, антикоррозионная стойкость. Авторами работы [5] получены результаты, подтверждающие улучшение эксплуатационных параметров материалов при нанесении хром-наноалмазных покрытий.

Следует также отметить, что ДНА применяются в виде добавок:

- в резины и пластмассы для повышения их износостойкости, увеличения предельной нагрузки;
- к металлическим порошкам для изготовления узлов трения;
- к твердым смазкам;
- к высокостойким красителям;
- в полировальные пасты, применяемые для изготовления оптики и стекол.

ДНА являются материалами XXI века, которые используются и будут использоваться при производстве материалов для автомобильной отрасли, и со временем сфера их применения будет только расширяться [6].

***

1. Сакович Г.В. Алмазы, рожденные взрывом //Наука из первых рук. Электронный ресурс: <https://yandex.ru/turbo/scfh.ru/s/papers/almazy-rozhdennye-vzryvom/>.
2. Электронный ресурс: <http://cdn01.ru/files/users/images/03/91/0391e9dd18d6bcbf7e375c40142e120e.jpg>.
3. Шепелевский А.А., Есина А.В., Возняковский А.П., Фадин Ю.А. О механизме смазочного действия присадок наноалмазов детонационного синтеза в смазочных композициях// Журнал технической физики, 2017, т.87, вып.9. С.1354-1361.
4. Пузырь А.П., Селютин Г.Е., Буров А.Е., Бондарь В.С. Наноалмазы детонационного синтеза в пластичных смазках //Материалы конференции «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы», Красноярск, 24-25 октября 2019 г. – С.19-20.
5. Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Osawa E., Орлова Е.А. Исследование свойств хром-алмазных покрытий на основе детонационных наноалмазов различных производителей. Электронный ресурс: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/63448/03-Burkat.pdf?sequence=1>.
6. Наноалмазы в науке. Электронный ресурс: http://www.diamond-auto.ru/index.php?id=8&Itemid=9&option=com_content&view=article.

Четвертакова А.В.

Моновосстановление 2,4-динитродифенилсульфида

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова
(Россия, Ярославль)*

doi: 10.18411/lj-05-2021-39

Аннотация

Изучена ориентация реакции моновосстановления 2,4-динитродифенилсульфида хлоридом олова (II) в кислой водно-спиртовой среде. Установлено, что образуется смесь изомерных нитроанилинов, преимущественно 2-амино-4-динитродифенилсульфид.

Ключевые слова: 2,4-динитродифенилсульфид, нитроанилины, моновосстановление, региоселективность

Abstract

The orientation of the mono-reduction reaction of 2,4-dinitrodiphenylsulfide by tin (II) chloride in an acidic aqueous-alcoholic medium has been studied. It was found that a mixture of isomeric nitroanilines is formed, mainly 2-amino-4-dinitrodiphenyl sulfide.

Keywords: 2,4-dinitrodiphenyl sulfide, nitroanilines, mono-reduction, regioselectivity.

Ароматические нитроамины широко используются в промышленности при производстве различной практически важной продукции [1-4]. Одним из эффективных методов их получения является реакция восстановления одной из нескольких нитрогрупп в полинитроаренах.

Закономерности данного процесса исследовались в ряде публикаций [5-7], но все еще остается много вопросов по ориентации моновосстановления, что связано со сложностью установления взаимосвязи «структура - свойство».

В продолжение этих исследований в данной работе исследовалось влияние пространственного эффекта заместителя на ориентацию моновосстановления 2,4-динитродифенилсульфида. На основе анализа литературных данных [8, 9] ожидалось, что благодаря большому объему заместителя преимущественно будет восстанавливаться *para*-нитрогруппа.

При моновосстановлении 2,4-динитродифенилсульфида (**1**) помимо двух изомерных нитроанилинов **2** и **3** возможно образование также побочного продукта 2,4-диаминодифенилсульфида (**4**) (схема 1):

Схема 1

Поэтому для изучения закономерностей моновосстановления на первом этапе работы были синтезированы 2,4-динитродифенилсульфид (**1**) и возможные продукты его восстановления **2-4**.

Синтез нитросоединений **1-3** проводили в условиях реакции S_NAr . В качестве субстрата использовали 2,4-динитрохлорбензол (**5**). Реакцию проводили в ДМФА в присутствии K_2CO_3 .

2,4-Динитродифенилсульфид (**1**) был получен при взаимодействии **5** с тиофенолом (**6**) в мягких условиях с выходом 96% (схема 2).

Схема 2

На следующей стадии был осуществлен синтез изомерных нитроанилинов. В качестве субстрата использовали 4-хлор-3-нитроанилин (**7**) и 2-хлор-5-нитроанилин (**8**) (схемы 3 и 4).

Схема 3

Схема 4

Однако оказалось, что при проведении реакции S_NAr данных галогенаренов с тиофенолом в достаточно жестких условиях (10 ч, 110°C) происходило образование аминонитродифенилсульфидов (**2** и **3**) с невысоким выходом. Низкий выход продуктов объяснялся наличием в субстрате дезактивирующей аминогруппы, которая увеличивала электронную плотность в молекуле и тем самым препятствовала введению нуклеофильной частицы в молекулу. Поэтому для синтеза нитроанилинов (**2** и **3**) в дальнейшем применяли N-пропионил-4-хлор-3-нитроанилин (**9**) и N-пропионил-2-хлор-5-нитроанилин (**10**) (схемы 5 и 6). В данном случае продукты замещения были получены с высокими выходами более 90%.

Схема 5

Схема 6

Гидролиз ацетамидной связи проводили при нагревании соединений **11** и **12** в 50% серной кислоте (схемы 7 и 8). Выход нитроанилинов **2** и **3** составил 87% и 89%, соответственно.

Схема 7

Схема 8

2,4-Диаминодифенилсульфид (**4**) был получен в ходе восстановления 2,4-динитродифенилсульфида (**1**) хлоридом олова (II) в кислой водно-спиртовой среде (схема 9).

Схема 9

Структура всех полученных соединений была установлена методами ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ходе анализа ^1H ЯМР спектров веществ **1-4** были выявлены наиболее характеристичные сигналы протонов, по которым определялись наличие и соотношение соединений в реакционной смеси. В качестве такового был выбран сигнал протона (H^3) имеющий вид дублета с *meta*-константой ($J = 2$ Гц) (таблица 1).

Таблица 1

Характеристичный сигнал протона в ^1H ЯМР спектрах веществ **1-4**

№	Соединение	Сигнал H^3 , м.д.
1	2,4-динитродифенилсульфид (1)	8.84
2	4-амино-2-нитродифенилсульфид (2)	7.12
3	2-амино-4-нитродифенилсульфид (3)	7.54
4	2,4-диаминодифенилсульфид (4)	5.94

Для исследования ориентации моновосстановления 2,4-динитродифенилсульфида (**1**) реакцию проводили в смеси растворителей 7% HCl и изопропанола, взятых в соотношении 1 : 1, которые также выполняли роль протонирующего агента. В качестве восстановителя использовали хлорид олова (II), который брали из расчета 100%-ной конверсии одной нитрогруппы. Процесс моновосстановления осуществляли при 50°C в течение 0.1 ч.

Анализ состава реакционной массы с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии показал, что в большей степени происходило образование нитроанилина **3** (58 %). Количество изомера **2** в реакционной смеси составило 39%. Субстрат **1** и диамин **4** содержались в следовых количествах.

Таким образом, можно констатировать, что большой объем заместителя не оказывал сильного влияния на ориентацию моновосстановления. Для объяснения результатов эксперимента нужно исследовать электронные характеристики несимметричного динитросоединения. Поэтому, в дальнейшем планируется проведение квантово-химического моделирования изучаемого процесса.

***

1. Sythetic study of bu-nena/ Q. Shen [et. all] // Energ. Mater.- Technol., Manuf. and Process.: 27 th Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, June 25-28, 1996.-Fraunhof, 1996.-P.133.1-7.
2. Пат. 5496380 США. Disperse dye composition and method employing / Imafuku Hideaki; Japan Ltd. -№ 443564; Заявл. 18.05.95; Оpubл. 05.03.96.
3. Пат. 2004563 РФ. Способ получения дисперсных моноазокрасителей / Андриевский А.М. Заявл. 22.03.91; Оpubл. 15.12.93.
4. Русанов А.Л. Конденсационные мономеры и полимеры на основе 3,4,6-тринитротолуола // Успехи химии – 2003. - Т 72, №10,- С. 1011-1024.
5. Бегунов Р.С., Орлов В.Ю., Копейкин В.В., Лейбзон В.Н. Ориентация моновосстановления в несимметричных однозамещенных динитробензолах // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1998.- т. 41, 4.- с. 61-64.
6. Бегунов Р.С., Орлов В.Ю., Копейкин В.В. Влияние природы растворителя на ориентацию моновосстановления однозамещенных 2,4-динитробензолов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. –1998.- т. 41, в. 5.- с. 9-11.
7. Voix C., Poliakoff M. Selective reduction of nitroarenes to anilines using metallic zinc in near-critical water // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, -1999, -P.1487-1490.
8. Билькис И.И., Усков С.И., Штейнгарц В.Д. Сравнительные исследования влияния заместителей X на региоселективность частичного восстановления 1-замещенных 2,4,6-тринитробензолов и электронное строение анион-радикалов этих соединений // Изв. АН СССР. Сер. хим..- 1987.-№3. - С. 111-121.
9. Билькис И.И., Усков С.И., Галдилов В.С., Штейнгарц В.Д. Анион-радикалы ароматических соединений. IX. Особенности электронного строения анион-радикалов 1-замещенных 2,4-динитробензолов в водных и водно-спиртовых средах // Журн. орг. химии. - 1986. - 22, № 6. - с. 1247-1255.