

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра органічної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Синтез та властивості продуктів конденсації
нафталевих ангідридів з *орто*-діамінами, що містять
електронодонорні замісники в положеннях 4 та 5»**

«Synthesis and properties of naphthalic anhydrides with *ortho*-diamines condensation products
containing electron donating substituents in positions 4 and 5»

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки 102 Хімія

Ласкорунська Діана Олександрівна

Керівник: к. х. н., доц. Федько Н. Ф. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Шматкова Н.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 3 від 20 листопада 2018 р.

Завідувач кафедри

_____ д. х. н., проф. проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____

протокол № ____ від _____ 2018 р.

Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова екзаменаційної комісії

_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О.М.
(підпис)

Одеса – 2018

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі органічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена розробці методів синтезу та дослідженню властивостей продуктів конденсації нафталевих ангідридів з 1,2-діаминами. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться в рамках держбюджетної теми № 141 “Дослідження напрямків синтезу та властивостей 4,5-дизаміщених похідних 1*H*-бенз-[*de*]ізохінолін-1,3(2*H*)-діону” (номер держреєстрації 0115U003913).

Мета роботи: отримання та дослідження властивостей продуктів взаємодії нафталевих ангідридів з *орто*-діаминами, які містять електронодонорні замісники в положеннях 4 та 5.

Об'єкти дослідження – продукти конденсації заміщених в положеннях 4 і 5 нафталевих ангідридів з 1,2-діаминами.

Методи дослідження – експериментальні методи органічного синтезу, методи ІЧ, ЯМР ¹H спектроскопії.

Вперше синтезовані не описані в літературі продукти конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з *о*-фенілендіаміном, аценафтен-4,5-діаміном та етилендіаміном відповідно. Встановлено, що температури плавлення синтезованих сполук на 60-100 °С вищі, максимуми поглинання та люмінесценції зміщені батохромно на 15-30 нм, а молярний показник поглинання більший в півтора рази в порівнянні з відповідними 4-монозаміщеними похідними.

Можлива область застосування: отримання термостійких люмінофорів з підвищеною інтенсивністю флуоресценції та тривалістю світіння.

Ключові слова: аценафтен, нафталевий ангідрид, *о*-фенілендіамін, етилендіамін, 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол.

Дипломна робота складається з 57 стор. машинописного тексту, 37 використаних джерел літератури, додатку.

ЗМІСТ

	ст.
ВСТУП	5
Розділ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
Методи отримання, властивості та застосування продуктів конденсації нафталевих ангідридів з 1,2-діамінами	
1.1 Методи одержання та використання продуктів взаємодії нафталевих ангідридів з <i>o</i> -фенілендіаміном	7
1.2 Нуклеофільне заміщення в галогено- та нітропохідних 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу	18
1.3 Синтез продуктів конденсації нафталевих ангідридів з іншими ароматичними та аліфатичними 1,2-діамінами	20
Розділ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	23
Отримання продуктів конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з <i>орто</i> -діамінами	
2.1 Об'єкти дослідження	23
2.2 Методики проведення експерименту	24
2.3 Результати та їх обговорення	34
2.3.1 Синтез вихідних сполук	34
2.3.1.1 Синтез 4,5-дихлоро-, 4,5-дибromo- та 4,5-динітронафталевих ангідридів	34
2.3.1.2 Синтез 4,5-диметокси- та 4,5-діетоксинафталевих ангідридів	36
2.3.1.3 Синтез 4,5-дипіперидинонафталевого ангідриду	37
2.3.2 Синтез 4,5-дизаміщених 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів	38
2.3.2.1 Синтез 4,5-дихлоро-, 4,5-дибromo- та 4,5-динітро-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів	38
2.3.2.2 Синтез 4,5-диметокси- та 4,5-діетокси-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів	40
2.3.2.3 Синтез 4,5-діаміно-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу	42

		4
2.3.2.4	Синтез 4,5-ди(2-гідроксиетиламіно)-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу	43
2.3.2.5	Синтез 4,5-дипіперидино-1,8-нафтоїлен-1',2'- бензімідазолу	45
2.3.3	Синтез продуктів конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з аценафтен-4,5-діаміном	46
2.3.4	Синтез продуктів конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з етилендіаміном	49
2.3.5	Порівняння фізичних та спектральних властивостей 4-монозаміщених та 4,5-дизаміщених 1,8-нафтоїленбензімідазолів	50
	ВИСНОВКИ	53
	ЛІТЕРАТУРА	54
	ДОДАТОК	58

ВСТУП

Продукти конденсації нафталевих ангідридів з *орто*-фенілендіаміном – 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли – є люмінофорами з жовто-зеленим світінням, які інтенсивно флуоресціюють в розчинах та в твердому стані. Такі сполуки знайшли широке застосування як барвники, флуоресцентні сенсори на різноманітні катіони та аніони, мітчики та зонди для флуоресцентної мікроскопії та в багатьох інших галузях науки та техніки.

Основною сировиною для отримання похідних 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів є аценафтен – дешева та доступна сировина, яка виділяється із важких фракцій кам'яновугільної смоли на хімічних підприємствах України.

Поява новітніх технологій та областей практичного застосування вимагає створення люмінофорів з поліпшеними характеристиками і специфічними властивостями, такими, наприклад, як висока чутливість люмінофора до зміни полярності середовища, високий квантовий вихід і час світіння, можливість ефективного зв'язування з біологічними об'єктами та надання їм специфічного флуоресцентного забарвлення і т.п.

Відомі люмінофори – похідні 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу, які містять замісник в положенні 4 нафталенового ядра, тоді як дані про синтез та використання похідних 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу з замісниками в положеннях 4 та 5 в літературі відсутні. Також не описаними залишаються продукти конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з іншими аліфатичними та ароматичними 1,2-діамінами.

Введення другого замісника в положення 5 нафталенового фрагменту може призвести до батифлорного зсуву полоси випромінювання та до збільшення інтенсивності флуоресценції чи тривалості світіння люмінофору. Крім того, продукти конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з *о*-діамінами повинні мати підвищену термостійкість.

Виходячи з вищевикладеного, *метою роботи* стало отримання та вивчення властивостей продуктів конденсації 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з 1,2-діамінами.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- 1) синтезувати із аценафтену 4,5-дихлоро-, 4,5-дибромо-, 4,5-динітро-, 4,5-диметокси-, 4,5-діетокси- та 4,5-дипіперидинонафталеві ангідриди;
- 2) отримати 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли з метокси-, етокси-, аміногрупами, залишками первинних і вторинних амінів в положеннях 4 та 5;
- 3) оцінити можливість отримання 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів з електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5 заміщенням атомів хлору в 4,5-дихлоро-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолі;
- 4) отримати продукти конденсації 4,5-дихлоро- та дибромонафталевих ангідридів з етилендіаміном та аценафтен-4,5-діаміном.
- 5) порівняти люмінесцентні властивості отриманих 4,5-дизаміщених продуктів конденсації нафталевих ангідридів з 1,2-діамінами з відповідними 4-монозаміщеними сполуками.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що не описані в літературі 4,5-дизаміщені 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли, 1,8-нафтоїлен-1',2'-аценафтоїмідазоли та 1,8-нафтоїлен-1',2'-дигідроїмідазоли та можуть бути синтезовані конденсацією 4,5-дизаміщених нафталевих ангідридів з *o*-фенілендіаміном, аценафтен-4,5-діаміном та етилендіаміном відповідно.
2. Показано, що 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазоли з електронодонорними замісниками в положеннях 4 та 5 можуть бути отримані з високими виходами заміщенням атомів хлору в 4,5-дихлоро-1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолі.
3. Встановлено, що 4,5-дизаміщені похідні 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу є більш термостійкими люмінофорами, температури плавлення яких на 60-100 °C вищі в порівнянні з відповідними 4-монозаміщеними похідними.
4. Встановлено, що максимуми поглинання та люмінесценції 4,5-дизаміщених похідних 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу зміщені батохромно на 15-30 нм, а молярний показник поглинання більший в півтора рази в порівнянні з відповідними 4-монозаміщеними похідними.

ЛІТЕРАТУРА

1. Афанасиади Л. М. Моно- и бифлуорофоры/ Л. М. Афанасиади, Б.М. Красовицкий. – Х.: ВНИИ монокристалов, 2002. – 448 с.
2. Xuhong Q. Photoelectric sensitizing effects of 1,8-naphthalimides and 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[d,e]isoquinolin-7-ones derivatives on ZnO / Q. Xuhong, Z. Zhenghua, C. Kongchang // Materials Chemistry and Physics. – 1989. – № 23. – P.335-339.
3. Strzelczyk R. Naphthoylenebenzimidazolone dyes as one-component photoinitiators / R. Strzelczyk, R. Podsiadly // Coloration Technology. – 2017. – Vol. 133, № 2. – P. 178-183.
4. Pat. CN 107652286 A three-aryl amine derivatives and organic light-emitting device. Hui C., Chunxue H., Hai C. Publ. 2.02.2018.
5. Synthesis, sensor activity, and logic behavior of a highly water-soluble 9,10-dihydro-7H-imidazo[1,2-b]benz[d,e]isoquinolin-7-one dicarboxylic acid / [Georgiev N., Lyulev M., Alamry K.A. et al.]// Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry – 2015. – Vol.297. – P.31-38.
6. A novel fluorescent sensor derived from benzimidazo[2,1-a]benz[de]isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid for Cu^{2+} , Cd^{2+} and PPI / [Liu Z., Peng C., Lu Z. et al] // Dyes and Pigments – 2015. – Vol. 123. –P. 85-91.
7. Pat. US 106728 Methods and compositions for treating beta-thalassemia and sickle cell disease. Shen C.; Chou Y., Su T. Publ. 21.04.2016.
8. Bistrzycki A.Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäureanhydrid / A. Bistrzycki, I. Risi // Helv. Chim. Acta. – 1925. – Bd.8. – S.810-820.
9. Yarnell J. E. Efficient Phosphorescence from Naphthalenebenzimidazole-Coordinated Iridium(III) Chromophores / J. E. Yarnell; P. De La Torre, F. N. Castellano // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 2017, № 44. – P. 5238-5245.

10. Synthesis and photophysical properties of three ladder-type chromophores with large and rigid conjugation structures / [Zhang K., Dai Y., Zhang X. et al] // *Dyes and Pigments*. – 2014. – Vol. 102. – P. 1-5.
11. Synthesis of a highly phosphorescent emitting iridium(III) complex and its application in OLEDs / [Hu J., Zhang G., Shih H. et al] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2008. – Vol. 693, № 16. – P. 2798-2802.
12. Pat US 284947 Novel color converter. Wagenblast G., Send R., Ivanovici S., Dekeyzer G., Koenemann M. Publ. 29.09.2016.
13. Mamada M. Green Synthesis of Polycyclic Benzimidazole Derivatives and Organic Semiconductors / M. Mamada, C. Perez-Bolivar, P. Anzenbacher // *Organic Letters*. – 2011. – Vol. 13, № 18. – P. 4882-4885.
14. A new fluorogenic chemodosimetric system for mercury ion recognition / [Ren W. X., Bhuniya S., Zhang J. F et al] // *Tetrahedron Letters*. – 2010. – Vol. 51, №44. – P.5784-5786.
15. Claudio-Catalan M.A. A versatile synthesis of bicyclic lactams from 1,8-naphthalaldehydic acid: an extension of Meyers' method / M.A. Claudio-Catalan, M.A. Reyes-Gonzalez, M. Ordonez // *Arkivoc*. – 2013. – Vol. 2013, № 4. – P. 413-423.
16. A naphthalene benzimidazole-based chemosensor for the colorimetric and on-off fluorescent detection of fluoride ion / [Li D., Zhong Z., Zheng G et al] *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 185. – P. 173-178.
17. Anion binding modes in *cis-trans*-isomers of a binding site–fluorophore– π -extended system / [Zhou M., Chen J., Liu C. et al] // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol. 50, № 94. – P. 14748-14751.
18. Positional isomeric chemosensors: fluorescent and colorimetric cyanide detection based on Si–O cleavage / [Chen Y., Zhao L., Fu H. et al] // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41, № 17. – P. 8734-8738.

19. Verma M. Synthesis, in vitro evaluation and molecular modelling of naphthalimide analogue as anticancer agents / M. Verma, V. Luxami, K. Paul // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2013. – Vol. 68. – P. 352-360.
20. Krasovitskii B. M. Organic luminescent materials/ B. M. Krasovitskii, B.M. Bolotin. – Mannheim. Vch., 1988. – 310 p.
21. Органічна хімія / Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.
22. Versatile Nitro-Fluorophore as Highly Effective Sensor for Hypoxic Tumor Cells: Design, Imaging and Evaluation / [Dai M., Zhu W., Xu Y. et al] // *Journal of Fluorescence*. – 2008. – Vol.28, №2. – P. 591-597.
23. Synthesis and Metal Ion Probe Properties of Four 1,8-Naphthalimides / [Liu Q., Fang Y., Yi X. et al] // *Asian Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 25, №6. – P. 1-3.
24. Assembly of New Merocyanine Chromophores with a 1,8-Naphthalimide Core by a New Method for the Synthesis of the Methine Function / [Vasilev A.A., Balushev S., Cheshmedzhieva D. et al] // *Australian Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol.68, № 9. – P. 1399-1408.
25. Syntheses, Structure and Photoluminescence Properties of Silver(I) Complexes with Naphthalene Iminoimides / [Yang H., Lao Y., Chen J. et al] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2009. – № 19. – P. 2817-2824.
26. Solvent-free reaction between acenaphthoquinone, various benzyls and ammonium acetate: synthesis of 9,10-diaryl-7H-benzo[d,e]imidazo[2,1-a]isoquinolin-7-ones / [Mehdi A., Bagher M., Ansari S. et al.] // *Tetrahedron Letters*. – 2011. – Vol.52, №18. – P.2299-2300.
27. Травень В.Ф. Практикум по органической химии / В.Ф. Травень, А.Е. Щекотихин. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 592 с.
28. Дашевский М.М. О 4,5-дихлораценафтене и продуктах его окисления / М.М. Дашевский, Г.П. Петренко // *Укр. хим. ж.* – 1955. – Т. 21, вып. 3. – С. 370-372.
29. Structural Effects on the Electronic Properties of Extended Fused-RingThieno[3,4-b]pyrazine Analogues / Nietfeld J. P., Schwiderski R. L., Gonnella T. P., Rasmussen S. C. // *Journal of Organic Chemistry*, 2011. – Vol 76, № 15. – P.

6383-6388.

30. Дашевский М.М. Аценафтен / М.М. Дашевский. – М.: Химия, 1966. – 460 с.
31. Синтез та властивості тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених нафталімідів / Федько Н.Ф., Шевченко М.В., Мокруха І.С., Ведута В.В. // Вісник ОНУ. Серія: Хімія, 2018. –Т.23, №2. – с.77-85.
32. Преч Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М: Мир, 2012. – 438 с.
33. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation. – Elsevier, 2011. – 228 p.
34. Воловенко Ю.М. Ядерний магнітний резонанс / Ю.М. Воловенко, О.В. Туров. – К.: Ірпінь: ВТФ “Перун”, 2007. – 480 с.
35. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. Учебник для химических специальностей вузов / [Ю.М. Воловенко, В.Г. Карцев, И.В. Комаров и др.] – М: ICSPF, 2011. – 704 с.
36. Реутов О.А. Органическая химия / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2013. – 624 с.
37. Пожарский А.Ф. Протонные губки, конденсированные с пиридазиновым и пиррольными ядрами / А. Ф. Пожарский, М. А. Мех, В. А. Озерянский // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – №2. – С.277-283.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ

1. Синтез та властивості тетраоктиламонійних солей 4,5-дизаміщених нафталімідів / Шевченко М.В., Федько Н.Ф., Ласкорунська Д.О., Ведута В.В. // Збірник наукових праць XVI наукової конференції “Львівські хімічні читання-2017”. – Львів, 2017.
2. Tetraalkylammonium salts of 4,5-disubstituted naphthalimides / Fedko N., Shevchenko M., Veduta V., Laskorunska D. // Abstracts of IX international conference in chemistry Kyiv-Toulouse 2017 (ICKT-9). – Kyiv, 2017. – P. 130.
3. Синтез та властивості 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів з електроно-донорними замісниками в положеннях 4 та 5 / Ласкорунська Д.О., Мокруха І.С., Федько Н.Ф., Ведута В.В. // Матеріали II Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження і перспективи» – Житомир, 16 травня 2018. – С. 283-284.
4. Synthesis of 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazoles with electron donating substituents in positions 4 and 5 / Fed'ko N.F., Anikin V.F., Veduta V.V., Laskorunska D.O. // Abstracts of VIII International Conference “Chemistry of nitrogen containing heterocycles”. – Kharkov, 12-16 November, 2018. – P. 84.
5. Синтез 4,5-дизаміщених 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолів / Н. Ф. Федько, В.Ф. Анікін, В.В. Ведута, Д. О. Ласкорунська // Питання хімії та хімічної технології. – 2019. – № 1 (в друку).