

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

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: «Синтез і властивості нітропохідних 1,2-
аценафтендіолу»

«Synthesis and properties of 1,2-acenaphthenediol nitro derivatives»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Мансурова Марія Олексіївна

Керівник: д. х. н., проф. Анікін В. Ф. _____
(підпис)

Рецензент: д. х. н., проф. Кокшарова Т. В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 4 від 6 грудня 2019 р.

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

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії №__
протокол № _____ від «___» _____ 2019 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

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

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі Органічної та Фармацевтичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена вивченню особливостей синтезу 1- та 1,2- галоген- і гідроксипохідних аценафтену і аценафтилену нітрозаміщених в ароматичному ядрі. Робота є частиною наукових досліджень, які виконувалися у рамках держбюджетної теми “Синтез і властивості 3-заміщених нафталімідів”, № держреєстрації 0109U000949.

Мета роботи: розробка методів синтезу і вивчення властивостей 1- та 1,2-гідроксипохідних аценафтену.

Методами нітрування, фотохімічного бромовання, дегідробромовання і нуклеофільного заміщення синтезований спектр 1-, 1,2-бром- і ацетоксипохідних 3- і 5-нітрозаміщених аценафтену, спрощені методи їх отримання і очистки.

Методи дослідження – експериментальні методи органічного синтезу, колоночна та тонкошарова хроматографія, термометрія, методи ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР та ІЧ спектроскопії.

Можлива область застосування: виробництво високостійких фарбників, синтетичних волокон, пластифікаторів, лікарських препаратів; вихідні речовини для синтезу більш складних молекул, модельні об'єкти для вивчення механізмів органічних реакцій.

Ключові слова: аценафтен, аценафтилен, нітросполуки, бромовання, ацетоліз.

Дипломна робота складається з: 34 стор. машинописного тексту, 11 рисунків, 1 таблиці, 23 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1. Методи отримання нітропохідних аценафтену	5
1.2. Методи отримання аценафтиленгліколей та їх похідних.....	7
1.2.1. Галогенпохідні аценафтиленгліколю.....	9
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	10
2.1. Об'єкти дослідження.....	10
2.2. Методики проведення синтезів.....	11
2.3. Результати та їх обговорення.....	17
2.3.1. Синтез вихідних сполук.....	17
2.3.2. Синтез продуктів бромовання 5 і 3-нітрозаміщених аценафтену	17
2.3.3. Синтез ацетатів нітрозаміщених аценафтен-1-олу.....	21
2.3.4. Синтез 5- і 3- нітроаценафтиленів.....	24
2.3.5. Синтез 1,2-дибром-3-нітроаценафтену	26
2.3.6. Ацетоліз Е-1,2-дибром-3-нітроаценафтену	28
.....	
.....	
ВИСНОВКИ	32
ЛІТЕРАТУРА	33

ВСТУП

Аценафтен є доступним вуглеводнем – продуктом коксохімічної промисловості України. Його похідні вже використовуються для отримання цінних барвників та люмінофорів. Однак, ступінь переробки аценафтену малий, а синтетичні можливості вивчені далеко не повністю.

В літературі описано багато похідних аценафтену, аценафтилену і серед них гідроксипохідні, які є цікавими потенційними вихідними сполуками для отримання таких органічних речовин, як хінони, естери і карбонільні сполуки. Серед цих гідроксипохідних відсутні нітрозаміщені в ароматичному ядрі.

Після синтетичної та технологічних проробок вони могли б бути використані як модельні об'єкти для вивчення механізмів органічних реакцій, а також для отримання відповідних нітрогенвмісних продуктів, високостійких барвників, синтетичних волокон, пластифікаторів, лікарських препаратів; вихідні речовини для синтезу більш складних молекул.

Виходячи з вищевикладеного, **метою роботи** стала розробка методів синтезу та вивчення властивостей 1- та 1,2-гідроксипохідних аценафтену.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання:**

- отримати вихідні сполуки – 5-нітро- і 3-нітроаценафтен;
- провести синтези проміжних продуктів – 1-бром-5-нітро- і 1-бром-3-нітроаценафтенів, 5-нітро- і 3-нітроаценафтиленів, 1,2-дибром-3-нітроаценафтену, і спробувати удосконалити їх методики проведення;
- провести ацетоліз 1-бром-5-нітро-, 1-бром-3-нітроаценафтену та 1,2-дибром-3-нітроаценафтену і отримати відповідні ацетати і діацетати.

ВИСНОВКИ

Внаслідок нашої кваліфікаційної роботи можна зробити наступні висновки:

1. Освоєні і вдосконалені методи отримання 3- і 5-нітроаценафтену, 1-бром-3-нітро- і 1-бром-5-нітроаценафтену. Встановлена можливість скорочення часу проведення синтезу.

2. Показано, що спосіб отримання 3- і 5-нітроаценафтиленів з відповідних 1-бромпохідних може бути спрощений виключенням токсичного піридину і використанням гідроксиду калію як дегідробромуючого агенту.

3. Оптимізовані умови проведення ацетолізу 1- та 1,2-бромпохідних 3- і 5-нітрозаміщених аценафтену і синтезовані ацетати 5-нітроаценафтен-1-олу, 3-нітроаценафтен-1-олу і діацетат 3-нітроаценафтен-1,2-діолу.

4. Синтезовані речовини охарактеризовані комплексом спектральних (^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР, ІЧ), хроматографічних і термічних даних.

ЛІТЕРАТУРА

1. Quincke F. Ueber die Reactionsproducte des Acenaphtens mit der Salpetersäure und einige Derivate derselben / Chem. Ber. – 1888. – Bd. 21. – S. 1454-1463.
2. Quincke F. Zur Kenntniss des Acenaphtens / Chem. Ber. – 1887. – Bd. 20. – № 1.– S. 609-611.
3. Graebe C., Briones N. Ueber die Constitution der Derivate des Acenaphtens und Naphalsäure // Lied. Ann. – 1903. – Bd. 327. – S. 77-103.
4. Sachs F., Mosebach G. Zur Kenntnis Ueber Acenaphtens // Chem. Ber. – 1911. – Bd. 44. – S. 2852.
5. Дашевский М. М. Аценафтен. – М.: Издательство «Химия», 1966. – 460 с.
6. Левченко А. И. Получение 5-нитроаценафтена и восстановление его до аминааценафтена / А. И. Левченко, В. П. Пивненко, А. П. Нагорная // Журн. прикладной химии. – 1962. – С. 896-899.
7. G. T. Morgan, H. A. Harrison. Studies in the Acenaphthene Series. Part V. J. Soc. Chem. Ind., 1930, V. 49, № 18, 413T-421T.
8. Ворожцов Н. Н. Синтез некоторых моногалоидаценафтенов / Н. Н. Ворожцов, А. И. Точилкин // Научные доклады Высшей школы, Химия и химическая технология. – 1959. – № 2.– С. 325-329.
9. Ewan T. Oxidation Products of Acenaphthene / T.Ewan , J. Cohen // J. Chem. Soc. – 1889. – № 55. – С. 578-582.
10. Jack K. M. Stereochemistry of Acenaphthylene and Tetrahydroacenaphthylene glycols. Part I. / K. M. Jack, H. G. Rule // J. Chem. Soc. – 1938, – pp. 188-192.
11. Петренко Г. П. Галогенпроизводные аценафтиленгликоля. I. Синтез 5,6-дихлораценафтиленгликоля / Г. П. Петренко, В. Ф. Аникин // Журн. орг. химии. – 1972. – Т. 8, вып. 5. – С. 1061-1064.
12. Петренко Г. П. Галогенпроизводные аценафтиленгликоля. II. 5-Галогензамещенные аценафтиленгликоля / Г. П. Петренко, В. Ф. Аникин // Журн. орг. химии. – 1973. – Т. 9, вып. 4. – С. 786-791.

13. Петренко Г. П. Галогенпроизводные аценафтиленгликоля. III. 3-Галогензамещенные аценафтиленгликоля / Г. П. Петренко, В. Ф. Аникин // Журн. орг. химии. – 1974. – Т. 10, вып. 2. – С. 367-370.
14. Аникин В. Ф. 1, 2-Производные аценафтилена. VI.* Синтез и свойства 4-, 3,5-, 5,6- и 3,5,6-бромпроизводных аценафтен-1,2-диола / В. Ф. Аникин, Т. И. Левандовская, Х. Гильен, Э. И. Иванов // Журн. орг. химии. – 1988. – Т. 24, вып. 1. – С. 174-181.
15. Беккер Г и др. Практикум по органической химии II / Г. Беккер. – М.: Мир, 1979. – 392 с.
16. Wolinski J. Pochodne acenaftenu i acenaftyleny. I. Reakcje dienowe niektorych pochodnych acenaftenu i acenaftyleny // Roczniki Chem. – 1963. – Vol. 37, P. 81-90.
17. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Г. Беккер. – М.: Мир, 1977. – 632 с.
18. Воловенко Ю.М. Ядерный магнитный резонанс / Ю.М. Воловенко, О.В. Туров. – К.: Ірпінь: ВТФ “Перун”, 2007. – 480 с.
19. 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.
20. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 259 с.
21. Wolinski J. Pochodne acenaftenu i acenaftyleny. IV. Synteza 3- i 4-nitroacenaftylenow. Ustalenie budowy 1-bromo-3-, 4-, i 5-nitroacenaftenow / J. Wolinski, J. Trojnar, S. Sawicz, M. Chmielewski, A. Ejchart, J. Jurczak // Roczniki Chem.- 1970.- Vol. 44 - № 9, P. 1721- 1732.
22. Е.Н.Тельнюк, Петренко Г.П. Нитропроизводные аценафтилена. II. Синтез 3-нитроаценафтилена из 3-нитроаценафтена // Журн. орг. химии. – 1970. – Т. 6, вып. 9. - С. 1916-1917.
23. Е.Н.Тельнюк, Петренко Г.П. О 5-нитроаценафтилене // Журн. орг. химии. – 1970. – Т. 6, вып. 7. - С. 1491-1492.