

УДК 547.658.2

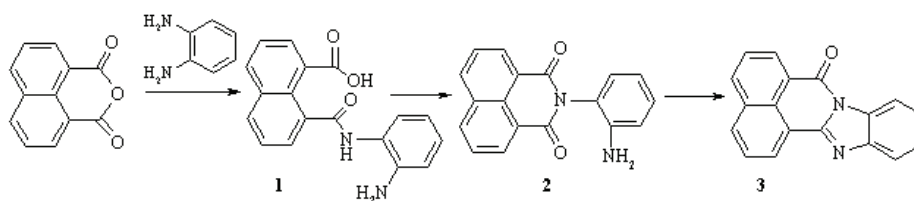
**Н. Ф. Федько**Одеський національний університет імені І.І.Мечникова  
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua**МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА  
ЗАСТОСУВАННЯ ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ НАФТАЛЕВИХ  
АНГІДРИДІВ З 1,2-ДІАМІНАМИ (ОГЛЯД)**

Систематизовані літературні дані про методи отримання та спектральні властивості продуктів циклоконденсації нафталевих ангідридів з ароматичними та аліфатичними 1,2-діаминами та про їх застосування в ролі люмінесцентних матеріалів.

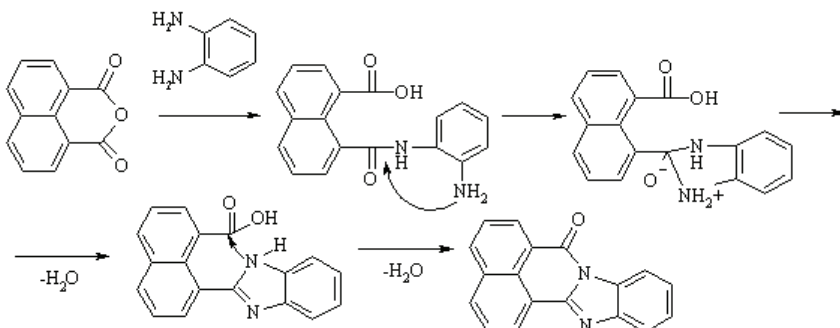
**Ключові слова:** 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол, нафталевий ангідрид, *o*-фенілендіамін, люмінесценція.

Продукт конденсації незаміщеного нафталевого ангідриду з *o*-фенілендіаміном – 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазол (НБІ) – є люмінофором з жовто-зеленим світінням, який інтенсивно люмінесцює як в розчинах, так і в твердому стані [1]. На сьогодні НБІ та його похідні, насамперед ті, які містять замісники в положенні 4 нафталенового ядра, знайшли широке застосування при отриманні матеріалів для люмінесцентної дефектоскопії [2], люмінесцентних полімерів [3], органічних світлодіодів (OLED) [4], люмінесцентних сенсорів на катіони різних металів [5, 6]. Досліджується також біологічна активність похідних НБІ, в першу чергу їх цитотоксична активність по відношенню до клітин різноманітних пухлин [7].

НБІ (**3**) був вперше описаний Бистржицьким та Ризі, які вважали, що проміжним продуктом взаємодії нафталевого ангідриду з *o*-фенілендіаміном є моноамід **1**, далі внаслідок відщеплення молекули води утворюється *o*-амінофенілнафтальмід **2**, який при більш високих температурах втрачає ще одну молекулу води та перетворюється в НБІ **3** [8].

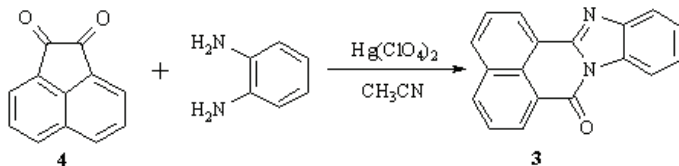


В подальшому, на основі експериментальних даних, було висловлено припущення, що процес перетворення сполуки **1** в НБІ може відбуватися з утворенням в першу чергу імідазольного, а потім вже імідного кільця. В результаті атаки неподіленої пари електронів азоту аміногрупи атому вуглецю амідної групи утворюється продукт приєднання, який після втрати молекули води утворює похідне нафталеномонокарбонової кислоти, що містить імідазольний цикл; подальша атака атомом азоту карбоксильної групи та відщеплення молекули води приводить до отримання НБІ [1].

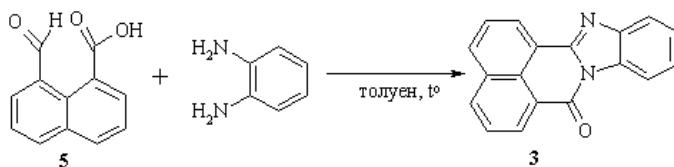


Найчастіше реакцію нафталенового ангідрида з *o*-фенілендіаміном проводять в оцтовокислому середовищі [9, 10], також в літературі є приклади застосування в ролі розчинників 1-бутанолу [11], хіноліну [12] та проведення реакції конденсації без розчинника в присутності ацетату цинку як каталізатора [13].

Замість нафталенового ангідриду як вихідний продукт при отриманні НБІ може бути використаний аценафтенхінон. Так, авторам роботи [14] вдалось отримати НБІ з виходом 38 %, проводячи реакцію аценафтенхінону (**4**) з *o*-фенілендіаміном в ацетонітрилі в присутності перхлорату меркурію (II) та при УФ опроміненні протягом 5 хвилин.

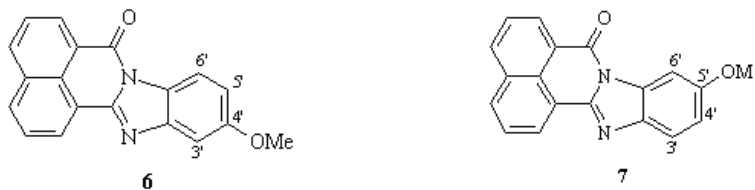


Також в літературі є приклади використання як вихідної сполуки для синтезу НБІ 8-форміл-1-нафтоїної кислоти (**5**). При кип'ятінні цієї кислоти з *o*-фенілендіаміном в толуені впродовж 12 годин НБІ отримується з виходом 23 % [15].



При конденсації нафталенового ангідриду з заміщеними *o*-діаминами і в реакціях 4-заміщених нафталенового ангідриду з *o*-фенілендіаміном можливе утворення суміші структурних ізомерів, обумовлене нееквівалентністю двох аміногруп *o*-діаміну чи двох карбонільних груп ангідриду. При проведенні синтезів в однакових умовах співвідношення ізомерних речовин не змінюється, а люмінесцентні властивості сумішей залишаються постійними [1].

Так, наприклад, показано, що в суміші ізомерів (**6**) і (**7**), які утворюються із нафталенового ангідриду і 4-метокси-1,2-фенілендіаміну, інтенсивніше люмінесціює перший з них – сполука з більш короткохвильовим світінням.

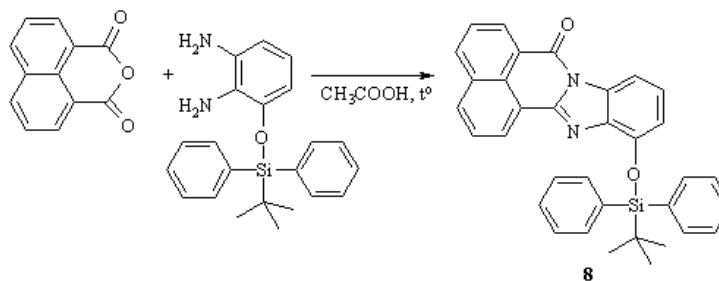


Спрямований синтез цього люмінофора **6**, який пов'язаний зі значними складнощами, недоцільний, адже даний продукт може бути виділений з суміші ізомерів кристалізацією з оцтової кислоти. Обидва ізомери **6** та **7** випромінюють в більш довгохвильовій області, ніж НБІ [1].

У монозаміщених НБІ з фторовмісними групами  $\text{CF}_3$  і  $\text{SO}_2\text{CHF}_2$  в бензеновому ядрі, так само як і у сполуці, отриманій конденсацією нафталенового ангідрида з *o*-перфторофенілендіаміном, максимума люмінесценції в толуені зміщені, в порівнянні з НБІ, на 25-30 нм в область коротких хвиль; квантовий вихід збільшується до 0.60-0.67 [1].

Взаємодія нафталенового ангідриду з 3-(трет-бутилдифенілсилілокси)бензен-1,2-діаміном при кип'ятінні в безводній оцтовій кислоті впродовж 10 годин дозволяє отримати тільки один з двох можливих ізомерів – заміщений в фенільному фрагменті НБІ **8**, який є надзвичайно чутливим колориметричним сенсором на флуорид-іон: при додаванні в розчин речовини **8** в диметилсульфоксиді аніону  $\text{F}^-$  колір розчину змінюється з жовтого до блакитного, батохромний зсув становить 225 нм. Сполука **8** дозволяє селективно визначати  $\text{F}^-$  в присутності аніонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  [16].

Конденсацією 4-бромонафталенового ангідриду (**9**) з *o*-фенілендіаміном в оцтовій кислоті отримані два структурні ізомери бромозаміщеного НБІ **10** та **11**, сумарний вихід продуктів складає 80-85 %. Аналіз спектрів  $^1\text{H}$  ЯМР показує, що співвідношення ізомерів приблизно однакове [17, 18].



Вплив ізомерії на оптичні властивості сполук з замісниками в нафталеновому ядрі НБІ досліджено на прикладі 4- і 5-диметиламінозаміщених **12** та **13**, які теоретично повинні утворюватись при взаємодії 4-диметиламінонафталенового ангідрида з *o*-фенілендіаміном.

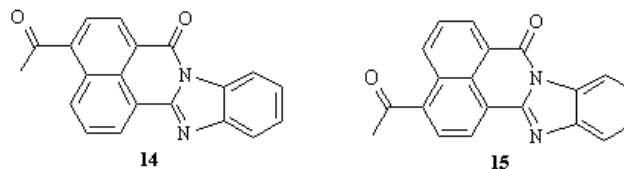


Згідно до розрахунків розподілу електронної густини на окремих атомах вихідного 4-диметиламінонафталенового ангідриду, на атомі вуглецю карбонільної групи, не кон'югованої з диметиламіногрупою, частковий позитивний заряд більший, ніж на атомі вуглецю іншої карбонільної групи. Тому взаємодія ангідридного угруповання з нуклеофілом, яким є одна з аміногруп *o*-фенілендіаміну, повинна відбуватись по першій карбонільній групі ангідриду і призводити до переважного утворення диметилзаміщеного нафтоїленбензімідазолу **12**. І дійсно, при конденсації 4-диметиламінонафталенового ангідриду з *o*-фенілендіаміном був отриманий тільки один ізомер **12** з диметиламіногрупою в положенні 4 нафталенового фрагменту. Така ж особливість проходження реакції конденсації з *o*-фенілендіаміном спостерігається і для 4-піперидино- та 4-морфолінонафталенових ангідридів [1, 19].

Електродонорні замісники (диметиламіногрупи, залишки морфоліну і піперидину) в положеннях 4 або 5 нафталенового ядра НБІ батохромно зміщують довгохвильову смугу поглинання в порівнянні з незаміщеною сполукою. Цей ефект неоднаковий для ізомерів: при введенні електродонорного замісника в положення 5 батохромний ефект на 10-20 нм більший, ніж при заміщенні в положенні 4. Якісне пояснення цієї закономірності дають квантово-хімічні розрахунки: більш довгохвильове поглинання 5-диметиламіно-НБІ, в порівнянні з 4-ізомером, обумовлене, головним чином, більшим підвищенням енергії ВЗМО при введенні диметиламіногрупи в положення 5. Відмінність в будові більше позначається на положенні максимумів люмінесценції, зміщених в довгохвильову область для 5-ізомерів; квантовий вихід ізомерів в толуені приблизно однаковий (0.40-0.50) [1].

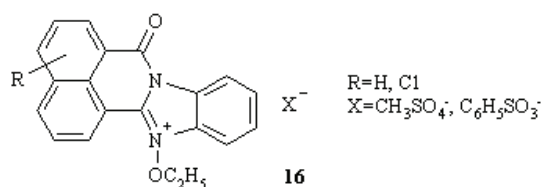
В 4- і 5-заміщених НБІ спостерігається позитивна сольватифлуорохромія. На прикладі 4- і 5-морфолінозаміщених показано, що при збільшенні полярності розчинника максимуми поглинання та люмінесценції зміщуються в бік довгих хвиль та збільшується зсув Стокса. Квантово-хімічні розрахунки показали, що в основному стані *p*-складова дипольного моменту для 4- і 5-ізомерів практично однакова (8.8 та 8.9 Д відповідно), в той час як перший збуджений стан для 5-ізомера більш полярний, ніж для 4-ізомера (15.6 і 14.6 Д) [1].

Із 4-ацетилнафталенового ангідриду і *o*-фенілендіаміну отримані ізомерні 4- і 5-ацетил-НБІ **14** і **15**.



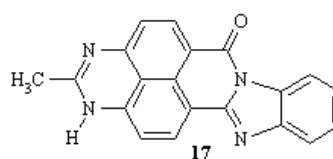
Спектри поглинання ізомерів **14** та **15** мало відрізняються один від одного; більш помітна різниця в спектрах люмінесценції: максимум випромінювання для ізомеру **14** знаходиться в більш короткохвильовій області [20].

Продукти кватернізації НБІ і його 4(5)-хлорозаміщених **16** є водорозчинними люмінофорами.



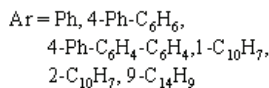
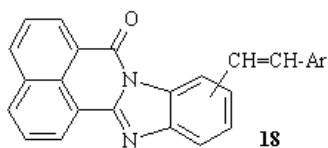
Водні розчини цих солей люмінесцюють в синьо-зеленій області ( $\lambda_{\text{макс}} = 465\text{-}475$  нм;  $h = 0,64\text{-}0,86$ ). Заміщення атома хлору в нафталеновому ядрі атомом бромом знижує квантовий вихід до 0.17. В лужному середовищі забарвлення і люмінесценція зникають і знову з'являються при додаванні кислоти. Це дозволило використовувати сполуки **16** як кислотно-лужні люмінесцентні індикатори з рН переходу 8.6-8.8 [1].

Описаний і запропонований для фарбування полістиролу жовтий люмінесцентний барвник **17**, отриманий з 4,5-діаміно-НБІ нагріванням його з оцтовим ангідридом [1].



Також відомо ряд біфлуорофорів, які містять ядро 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу. Біфлуорофорні сполуки містять два флуорофорні фрагменти, які зв'язані між собою лінкером. Комбінація флуорофорів в різних поєднаннях, зміна характеру зв'язку між ними, дозволяє варіювати в широких межах кольору та інтенсивності світіння органічних люмінофорів.

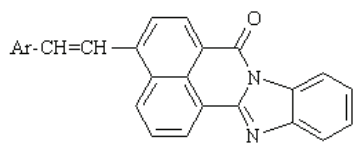
Так, за допомогою реакції Віттіга із суміші 4'- і 5'-бромометилзаміщених НБІ з використанням різних ароматичних альдегідів отримані суміші ізомерних сполук **18** з арилетиленовим угрупованням в бензеновому ядрі. Нагріванням їх ксилольних розчинів в присутності йоду виділені транс-ізомери [20]:



18

В спектрах поглинання цих речовин в ДМФА спостерігаються дві смуги з максимумами в області 325-347 і 420-425 нм. Довгохвильова смуга малочутлива до структури арильного радикала. Короткохвильова за характером та інтенсивністю подібна смугі, яка спостерігається в 1,2-диарилзаміщених етилену, та істотно змінюється в залежності від характеру арилетилового угруповання. Всі сполуки **18** слабо люмінесціюють в органічних розчинниках та яскраво випромінюють в кристалах [20].

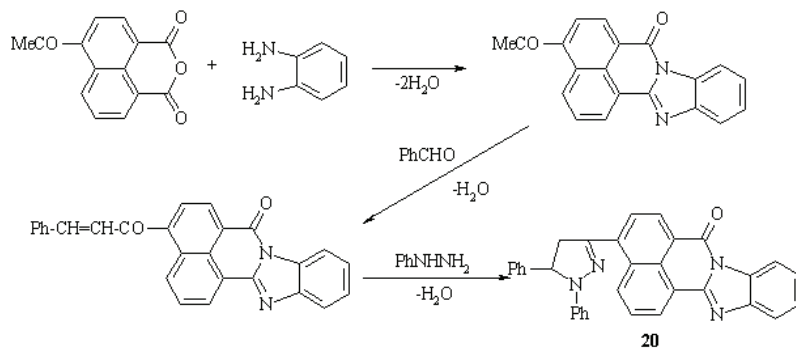
В спектрах поглинання толуенових розчинів ізомерних зі сполуками **18** біфлуорофорів з арилетиловим угрупованням в нафталеновому ядрі нафтоїленбензімідазолу і тими ж ароматичними замісниками **19** так само спостерігаються дві смуги з  $\lambda_{\text{макс}}$  285-290 та 420-435 нм.



19

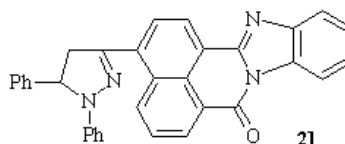
Заміна фенільного радикала в арилетиловому угрупованні сполук **19** іншими арильними замісниками мало впливає на характер смуг поглинання та на положення максимумів смуг. Спектри люмінесценції толуенових розчинів сполук **19** містять одну смугу з максимумом в області 524-528 нм [20].

Цікаві як люмінофори з оранжево-червоним світінням біфлуорофори, які містять спряжені структурні угруповання 1,3,5-триарил-2-піразоліну та 1,8-нафтоїлен-1',2'-бензімідазолу [1, 20]. Найпростіший за будовою представник цієї групи речовин – люмінофор **20** з максимумом люмінесценції в толуені 600 нм, синтез якого здійснений за схемою:



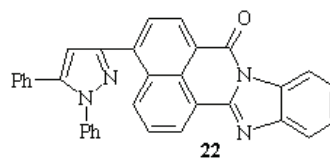
20

Але вже на стадії отримання ацетилзаміщеного нафтоїлен-бензімідазолу одночасно з 4-ізомером утворюється 5-ізомер, із якого після аналогічних перетворень може бути синтезований біфлуорофор **21**.

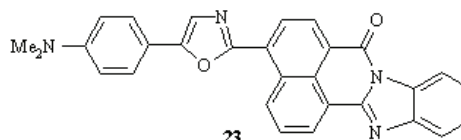


При практичному використанні цих люмінофорів немає необхідності в розділенні суміші, оскільки ізомери дуже близькі за спектральними характеристиками та інтенсивно люмінесцюють в вуглеводневих розчинниках з квантовим виходом, близьким до одиниці [1, 20].

Дегідруванням піразолінового циклу біфлуорофорів **20** і **21** синтезовані відповідні похідні піразолу, наприклад, **22** з жовто-зеленою люмінесценцією [1].

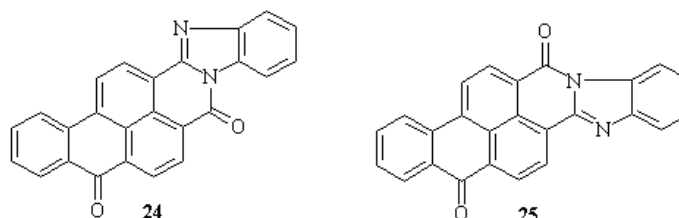


Отримані та досліджені також 4- і 5-арілазолілзаміщені нафтоїленбензімідазолу. Продукт конденсації *n*-диметиламінозаміщеного 4-(5-фенілоксазол-2-іл)нафталевого ангідриду з *o*-фенілендіаміном (**23**) люмінесцює в червоній області з високим квантовим виходом [20].



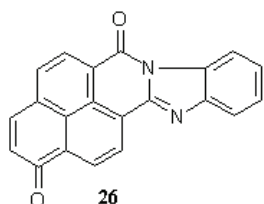
На основі нафтоїленбензімідазолільного фрагменту отримані також поліконденсовані біфлуорофори, в яких обидва флуорофори беруть участь в утворенні поліциклічної системи, яка має більш довгохвильову люмінесценцію, ніж кожний із флуорофорів.

Показано, що продукти циклізації 4- і 5-бензоїлнафтоїленбензімідазолів, проведеної в умовах реакції Фріделя-Крафтса **24** і **25**, мають несиметричну будову.



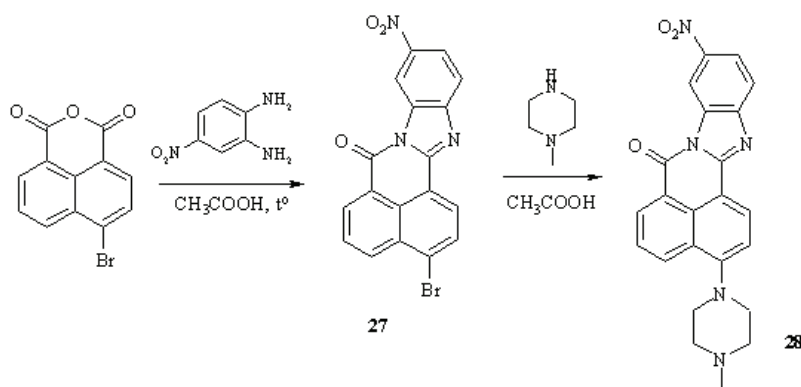
В структурі цих сполук, з яких перша – люмінофор з жовтим, а друга – з оранжевим світінням, присутні угруповання бензантроні і нафтоїленбензімідазолу, причому нафталеновий фрагмент молекул належить обом флуорофорним угрупованням.

Близькі до них за будовою ізомерні продукти конденсації піренової кислоти з *o*-фенілендіаміном, наприклад, **26**, також мають люмінесцентні властивості [20].



В літературі описане використання реакцій нуклеофільного ароматичного заміщення для синтезу похідних НБІ з електронодонорними замісниками. Присутність в молекулі НБІ електроноакцепторної амідної групи разом з такими типовими відхідними групами реакцій  $S_NAr$  як нітрогрупа або галоген буде забезпечувати достатню активацію субстрату. При цьому можна чекати задовільних швидкостей процесу з сильними нуклеофілами, наприклад амінами або алкоголями металів, що і знаходить підтвердження в літературних даних про реакції  $S_NAr$  на згаданих субстратах [21].

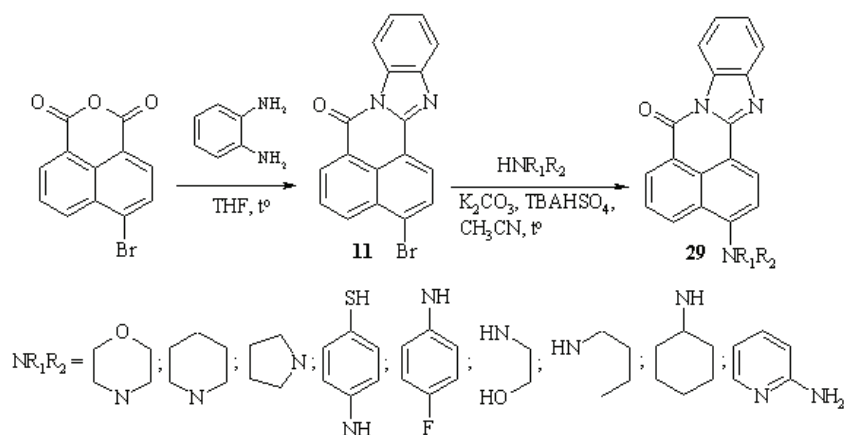
Так, при взаємодії НБІ **27**, попередньо одержаного конденсацією 4-бромонафталенового ангідриду з 4-нітробензен-1,2-діаміном, з *N*-метилпіперазином в піридині відбувається нуклеофільне заміщення атому бромі на залишок циклічного вторинного аміну з утворенням сполуки **28**, яка люмінесцює в жовто-зеленій області спектру та пропонується для використання в ролі ефективного сенсора на гіпоксичні ракові клітини [22].



Автори роботи [23] отримали ряд нафтоїленбензімідазолів **29** з залишками первинних та вторинних амінів в положенні 5 нафталенового ядра, проводячи реакцію нуклеофільного заміщення атому бромі в сполуці **11** в ацетонітрилі з

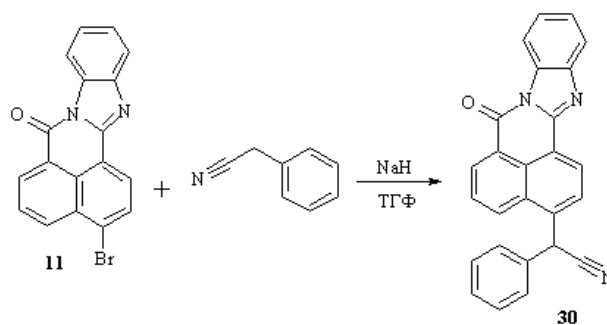


додаванням карбонату калію та каталітичних кількостей гідросульфату тетрабутиламонію. Показано, що сполуки **29** мають високу цитотоксичну активність по відношенню до пухлин різних типів [19].



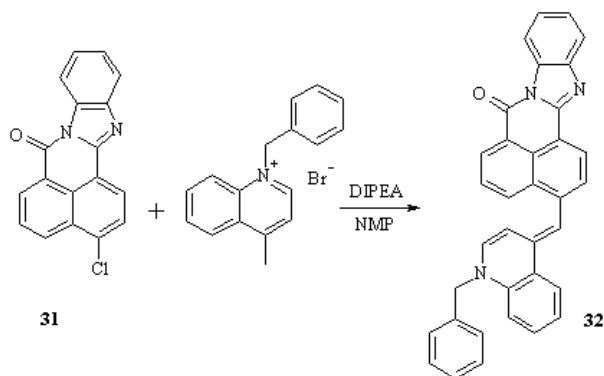
5-Бутиламіно-, 5-етаноламіно-, 5-бензиламіно- та 5-бензилоксинафтоїл-енбензімідазоли отримані також при взаємодії 5-бромо-НБ1 з відповідними амінами чи бензиловим спиртом при кип'ятінні в 2-метоксиетанолі з використанням сульфату міді (II) як каталізатора [23].

Сполука **30** одержана взаємодією 5-бромо-НБ1 з ціаністим бензилом, нуклеофілом в даному випадку виступає карбаніон, який був попередньо генерований з використанням гідриду натрію як сильної основи [16].

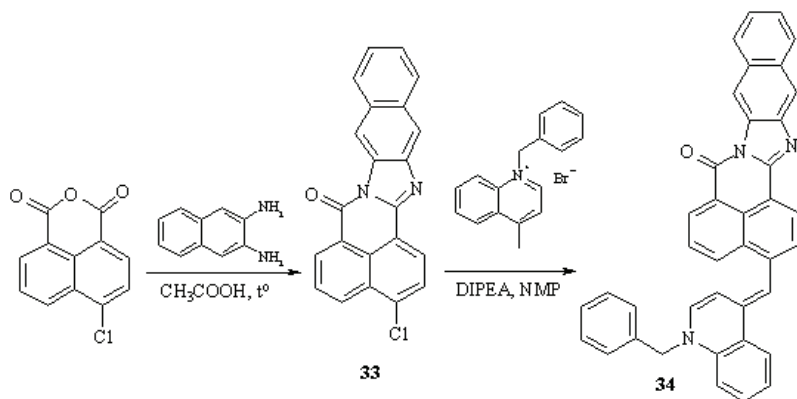


Люмінофор **32** був синтезований заміщенням атому хлору в 5-хлоро-НБ1 при взаємодії з бромідом 1-бензил-4-метилхінолінію в N-метилпірролідоні з додаванням діізопропілетиламіну як основи [24].

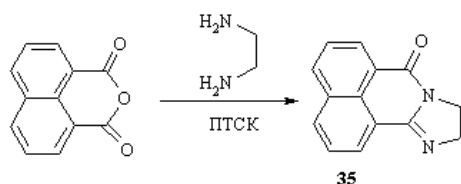
Прикладів проведення реакції конденсації нафталевих ангідридів з іншими ароматичними та аліфатичними 1,2-діаминами в літературі незначна кількість.



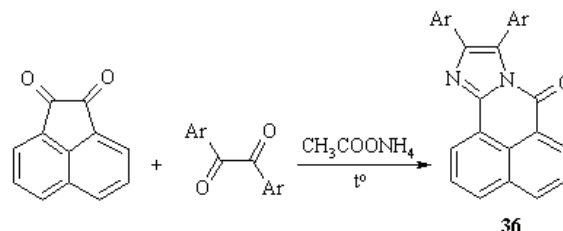
Так, автори роботи [24] отримали продукт конденсації 4-хлорнафталенового ангідриду з 2,3-нафталендіаміном **33** з виходом 95 %, використовуючи як розчинник оцтову кислоту. Подальше нуклеофільне заміщення атома хлору в нафталеновому ядрі при взаємодії з бромідом 1-бензил-4-метилхінолінію призвело до утворення продукту **34** – барвника зі значним сольватохромізмом (максимум поглинання для сполуки **34** в  $CCl_4$  знаходиться при 567 нм, а в ДМСО – при 619 нм).



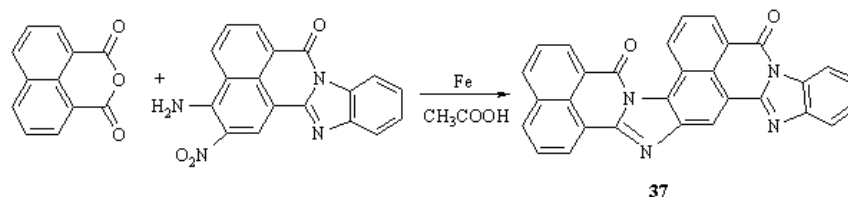
Незаміщений нафтоїлендигідроїмідазол **35** синтезовано взаємодією нафталенового ангідриду з етилендіаміном в присутності *n*-толуенсульфокислоти. При взаємодії цієї сполуки з нітратом чи тетрафлуороборатом срібла утворюються комплекси складу  $[Ag(L)_2(NO_3)]$  та  $[Ag(L)_2]BF_4$  відповідно, координаційні зв'язки формуються між катіоном срібла та азотом дигідроїмідазольного циклу [25].



Автори роботи [26] отримали діарилзаміщені в імідазольному циклі нафтоїленімідазоли **36** при сплавленні аценафтенхінону з діарилглюксалями та ацетатом амонію.



Для отримання біфлуорофору з двома конденсованими структурними фрагментами НБІ запропонований одностадійний метод з використанням як проміжного продукта 3-нітро-4-амінонафтоїленбензімідазолу. При його нагріванні в відновлюючому середовищі з нафталевим ангідридом отримано сполуку **37** з інтенсивною помаранчевою флуоресценцією ( $I_{\text{макс}}$  в толуені 575 нм).



Люмінофор **37** є надзвичайно термостійким і пропонується до застосування як люмінесцентний барвник для пластмас [1].

Таким чином, синтезовано ряд продуктів взаємодії нафталевих ангідридів з *o*-фенілендіаміном, серед яких є люмінофори з цінними характеристиками. Однак в літературі мало прикладів отримання продуктів конденсації нафталевих ангідридів з іншими ароматичними та аліфатичними 1,2-діамінами.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасиади Л.М., Красовицкий Б.М. Моно- и бифлуорофори. – Х.: ВНИИ монокристалов, 2002. – 448 с.
2. Qian X., Zhenghua Z., Chen K., Yin Q., Zhu G. Photoelectric sensitizing effects of 1,8-naphthalimides and 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[*d,e*]isoquinolin-7-ones derivatives on ZnO // Mater. Chem. Phys. – 1989. – N 23. – P.335-339. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90076-X](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90076-X).
3. Strzelczyk R., Podsiadly R. Naphthoylenebenzimidazolone dyes as one-component photoinitiators // Coloration Technol. – 2017. – Vol. 133, N 2. – P. 178-183. <https://doi.org/10.1111/cote.12266>.
4. Patent CN 107652286 A three-aryl amine derivatives and organic light-emitting device. Hui C., Chunxue H., Hai C. Publ. 2.02.2018.
5. Georgiev N., Lyulev M., Alamry K.A., El-Daly S.A., Taib L.A., Bojinov V.B. 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 // J. Photochem. Photobiol., A. – 2015. – Vol. 297. – P. 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.013>.
6. Liu Z., Peng C., Lu Z., Yang X., Pei M., Zhang G. A novel fluorescent sensor derived from benzimidazo[2,1-*a*]benz[*d,e*]isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid for Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and PPI // Dyes Pigm. – 2015. – Vol. 123. – P. 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.027>.

7. Patent 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., Risi I. Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäure-anhydrid // *Helv. Chim. Acta.* – 1925. – Bd.8. – S.810-820.
9. Yarnell J.E., De La Torre P., Castellano F. N. Efficient Phosphorescence from Naphthalenebenzimidazole-Coordinated Iridium(III) Chromophores // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2017. – Vol. 2017, N 44. – P. 5238-5245. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700669>.
10. Zhang K., Dai Y., Zhang X., Xiao Y. Synthesis and photophysical properties of three ladder-type chromophores with large and rigid conjugation structures // *Dyes Pigm.* – 2014. – Vol. 102. – P. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.030>.
11. Hu J., Zhang G., Shih H., Xiaoqing J., Sun P., Cheng C. Synthesis of a highly phosphorescent emitting iridium(III) complex and its application in OLEDs // *J. Organomet. Chem.* – 2008. – Vol. 693, N 16. – P. 2798-2802. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.05.030>.
12. Patent US 284947 Novel color converter. Wagenblast G., Send R., Ivanovici S., Dekeyzer G., Koenemann M. Publ. 29.09.2016.
13. Mamada M., Perez-Bolivar C., Anzenbacher P. Green Synthesis of Polycyclic Benzimidazole Derivatives and Organic Semiconductors // *Org. Lett.* – 2011. – Vol. 13, N 18. – P. 4882-4885. <https://doi.org/10.1021/ol201973w>.
14. Ren W.X., Bhuniya S., Zhang J.F., Lee E.H., Lee S.G., Kim J.S. A new fluorogenic chemodosimetric system for mercury ion recognition // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51, N 44. – P. 5784-5786. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.08.088>.
15. Claudio-Catalan M.A., Reyes-Gonzalez M.A., Ordonez M. A versatile synthesis of bicyclic lactams from 1,8-naphthalaldehydic acid: an extension of Meyers' method // *Arkivoc.* – 2013. – Vol. 2013, N 4. – P. 413-423. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.321>.
16. Li D., Zhong Z., Zheng G., Tian Z. A naphthalene benzimidazole-based chemosensor for the colorimetric and on-off fluorescent detection of fluoride ion // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2017. – Vol. 185. – P. 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.053>.
17. Zhou M., Chen J., Liu C., Fu H., Zheng N., Zhang C., Chen Y., Cheng J. Anion binding modes in cis–trans isomers of a binding site–fluorophore– $\pi$ -extended system // *Chem. Commun.* – 2014. – Vol. 50, N 94. – P. 14748-14751. <https://doi.org/10.1039/c4cc07308h>.
18. Chen Y., Zhao L., Fu H., Rao C., Li Z., Liu C. Positional isomeric chemosensors: fluorescent and colorimetric cyanide detection based on Si–O cleavage // *New J. Chem.* – 2017. – Vol. 41, N 17. – P. 8734-8738. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01633F>.
19. Verma M., Luxami V., Paul K. Synthesis, in vitro evaluation and molecular modelling of naphthalimide analogue as anticancer agents // *Eur. J. Med. Chem.* – 2013. – Vol. 68. – P. 352-360. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.07.027>.
20. Krasovitskii B. M., Bolotin B.M. Organic luminescent materials. – Manheim. Vch., 1988. – 310 p.
21. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія. – Львів: БаК, 2009. – 996 с.
22. Dai M., Zhu W., Xu Y., Qian X., Liu Y., Xiao Y., You Y. Versatile Nitro-Fluorophore as Highly Effective Sensor for Hypoxic Tumor Cells: Design, Imaging and Evaluation // *J. Fluoresc.* – 2008. – Vol. 28, N 2. – P. 591-597. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0303-0>.
23. Liu Q., Fang Y., Yi X., Chen R. Synthesis and Metal Ion Probe Properties of Four 1,8-Naphthalimides // *Asian J. Chem.* – 2013. – Vol. 25, N 6. – P. 3325-3327. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13649>.
24. Vasilev A.A., Balushev S., Cheshmedzhieva D., Ilieva S., Castano O.D., Vaquero J.J., Angelova S.E., Landfester K. Assembly of New Merocyanine Chromophores with a 1,8-Naphthalimide Core by a New Method for the Synthesis of the Methine Function // *Aust. J. Chem.* – 2015. – Vol. 68, N 9. – P. 1399-1408. <https://doi.org/10.1071/CH15139>.
25. Yang H., Lao Y., Chen J., Wu X. Syntheses, Structure and Photoluminescence Properties of Silver(I) Complexes with Naphthalene Iminoimides // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2009. – № 19. – P. 2817-2824. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900242>.
26. Adib M., Mohammadi B., Ansari S. Bijanzadeh H. 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 // *Tetrahedron Lett.* – 2011. – Vol. 52, N 18. – P.2299-2300. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.01.091>.

Стаття надійшла до редакції 21.04.2020

**Н. Ф. Федько**

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова,  
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

**МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ  
ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАФТАЛЕВЫХ  
АНГИДРИДОВ С 1,2-ДИАМИНАМИ (ОБЗОР)**

Систематизированы литературные данные о методах получения и спектральных свойствах продуктов конденсации нафталевых ангидридов с ароматическими и алифатическими 1,2-диаминными, а также об их применении в качестве люминесцентных материалов.

**Ключевые слова:** 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол, нафталевый ангидрид, *o*-фенилендиамин, люминесценция.

**N. F. Fed'ko**

Odessa I.I. Mechnikov National University  
Dvoryanskaya St. 2., 65026, Odessa, Ukraine; e-mail: fedko@onu.edu.ua

**SYNTHETIC METHODS, PROPERTIES AND APPLICATION  
OF CONDENSATION PRODUCTS OF 1,8-NAPHTHALIC  
ANHYDRIDES WITH 1,2-DIAMINES (A REVIEW)**

The literary data concerning preparation methods and spectral properties of cyclocondensation products of 1,8-naphthalic anhydrides with aromatic and aliphatic 1,2-diamines and their use as luminescent materials have been summarized. The reaction of 1,8-naphthalic anhydrides with *ortho*-phenylenediamine results in the formation of 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazoles, which are widely used as materials for luminescent flaw detection, for synthesis of polymers with luminescent color, in organic light emitting diodes, as luminescent sensors for cations of various metals. Moreover, their cytotoxic activity is studied in relation to cells of various tumors.

Acenaphthoquinone or 8-formyl-1-naphthoic acid can also be used as starting materials for synthesis of 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazoles. The spectral properties of 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazoles can be varied by the substituent introduction to naphthalene or/and phenyl moieties leading to luminescent materials with blue, green-yellow or red luminescence.

Reaction of 4-substituted naphthalic anhydrides with *o*-phenylenediamine results in mixture of two constitutional isomers due to nonequivalence of two carbonyl groups in starting anhydride. The isomer ratio remains unchanged provided that syntheses are carried out under the same conditions, therefore the luminescent properties of such isomer mixtures are constant.

1,8-Naphthoylene-1',2'-benzimidazoles with electron donating groups in positions 4 or 5 of naphthalene ring can be successfully obtained by nucleophilic aromatic substitution of halogen by amine or alcoholate. The introduction of electron donating substituents to positions 4 or 5 of naphthalene ring results in bathochromic shift of absorption and emission maxima compared to unsubstituted 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazole, corresponding shift is 10-20 nm larger for 5-isomer than for 4-isomer.

There are few examples of applying amines other than *o*-phenylenediamine for cyclocondensation with naphthalic anhydrides, for instance naphthalene-2,3-diamine and ethylenediamine were used as starting materials.

**Key words:** 1,8-naphthoylene-1',2'-benzimidazole, naphthalic anhydride, *o*-phenylenediamine, luminescence.

## REFERENCES

1. Afanasiadi L.M., Krasovitskiy B.M. *Mono- i bifluorofory*. Kharkov, VNII monokristalov, 2002, 448 p. (in Russian).
2. Qian X., Zhenghua Z., Chen K., Yin Q., Zhu G. *Photoelectric sensitizing effects of 1,8-naphthalimides and 7H-benzimidazo[2,1-a]benz[d,e]isoquinolin-7-ones derivatives on ZnO*. Mater. Chem. Phys., 1989, no 23, pp. 335-339. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(89\)90076-X](https://doi.org/10.1016/0254-0584(89)90076-X).
3. Strzelczyk R., Podsiadly R. *Naphthoylenebenzimidazolone dyes as one-component photoinitiators*. Coloration Technol., 2017, vol. 133, no 2, pp. 178-183. <https://doi.org/10.1111/cote.12266>.
4. Patent CN 107652286 *A three-aryl amine derivatives and organic light-emitting device*. Hui C., Chunxue H., Hai C. Publ. 2.02.2018.
5. Georgiev N., Lyulev M., Alamry K.A., El-Daly S.A., Taib L.A., Bojinov V.B. *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*. J. Photochem. Photobiol., A, 2015, vol. 297, pp. 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.013>.
6. Liu Z., Peng C., Lu Z., Yang X., Pei M., Zhang G. *A novel fluorescent sensor derived from benzimidazo[2,1-a]benz[d,e]isoquinoline-7-one-12-carboxylic acid for Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and PPI*. Dyes Pigm., 2015, vol. 123, pp. 85-91. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.07.027>.
7. Patent 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., Risi I. *Über die Einwirkung verschiedener Diamine auf Naphtalsäure-anhydrid*. Helv. Chim. Acta, 1925, bd.8, s.810-820.
9. Yarnell J.E., De La Torre P., Castellano F. N. *Efficient Phosphorescence from Naphthalenebenzimidazole-Coordinated Iridium(III) Chromophores*. Eur. J. Inorg. Chem., 2017, vol. 2017, no 44, pp. 5238-5245. <https://doi.org/10.1002/ejic.201700669>.
10. Zhang K., Dai Y., Zhang X., Xiao Y. *Synthesis and photophysical properties of three ladder-type chromophores with large and rigid conjugation structures*. Dyes Pigm., 2014, vol. 102, pp. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.10.030>.
11. Hu J., Zhang G., Shih H., Xiaqing J., Sun P., Cheng C. *Synthesis of a highly phosphorescent emitting iridium(III) complex and its application in OLEDs*. J. Organomet. Chem., 2008, vol. 693, no 16, pp. 2798-2802. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.05.030>.
12. Patent US 284947 *Novel color converter*. Wagenblast G., Send R., Ivanovici S., Dekeyzer G., Koenemann M. Publ. 29.09.2016.
13. Mamada M., Perez-Bolivar C., Anzenbacher P. *Green Synthesis of Polycyclic Benzimidazole Derivatives and Organic Semiconductors*. Org. Lett., 2011, vol. 13, no 18, pp. 4882-4885. <https://doi.org/10.1021/ol201973w>.
14. Ren W.X., Bhuniya S., Zhang J.F., Lee E.H., Lee S.G., Kim J.S. *A new fluorogenic chemodosimetric system for mercury ion recognition*. Tetrahedron Lett., 2010, vol. 51, no 44, pp. 5784-5786. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2010.08.088>.
15. Claudio-Catalan M.A., Reyes-Gonzalez M.A., Ordonez M. *A versatile synthesis of bicyclic lactams from 1,8-naphthalaldehydic acid: an extension of Meyers' method*. Arkivoc, 2013, vol. 2013, no 4, pp. 413-423. <http://dx.doi.org/10.3998/ark.5550190.p008.321>.
16. Li D., Zhong Z., Zheng G., Tian Z. *A naphthalene benzimidazole-based chemosensor for the colorimetric and on-off fluorescent detection of fluoride ion*. Spectrochim. Acta, Part A., 2017, vol. 185, pp. 173-178. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.053>.
17. Zhou M., Chen J., Liu C., Fu H., Zheng N., Zhang C., Chen Y., Cheng J. *Anion binding modes in cis-trans isomers of a binding site-fluorophore- $\pi$ -extended system*. Chem. Commun., 2014, vol. 50, no 94, pp. 14748-14751. <https://doi.org/10.1039/c4cc07308h>.
18. Chen Y., Zhao L., Fu H., Rao C., Li Z., Liu C. *Positional isomeric chemosensors: fluorescent and colorimetric cyanide detection based on Si-O cleavage*. New J. Chem., 2017, vol. 41, no 17, pp. 8734-8738. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01633F>.
19. Verma M., Luxami V., Paul K. *Synthesis, in vitro evaluation and molecular modelling of naphthalimide analogue as anticancer agents*. Eur. J. Med. Chem., 2013, vol. 68, pp. 352-360. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.07.027>.
20. Krasovitskii B. M., Bolotin B.M. *Organic luminescent materials*. Mannheim. Vch., 1988. 310 p.
21. Chyrva V.Ia., Yarmoliuk S.M., Tolkachova N.V., Zemliakov O.Ie. *Orhanichna khimiia*. Lviv: BaK, 2009, 996 p. (in Ukrainian).

22. Dai M., Zhu W., Xu Y., Qian X., Liu Y., Xiao Y., You Y. *Versatile Nitro-Fluorophore as Highly Effective Sensor for Hypoxic Tumor Cells: Design, Imaging and Evaluation*. J. Fluoresc., 2008, vol. 28, no 2, pp. 591-597. <https://doi.org/10.1007/s10895-007-0303-0>.
23. Liu Q., Fang Y., Yi X., Chen R. *Synthesis and Metal Ion Probe Properties of Four 1,8-Naphthalimides*. Asian J. Chem., 2013, vol. 25, no 6, pp. 3325-3327. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13649>.
24. Vasilev A.A., Balushev S., Cheshmedzhieva D., Ilieva S., Castano O.D., Vaquero J.J., Angelova S.E., Landfester K. *Assembly of New Merocyanine Chromophores with a 1,8-Naphthalimide Core by a New Method for the Synthesis of the Methine Function*. Aust. J. Chem., 2015, vol.68, no 9, pp. 1399-1408. <https://doi.org/10.1071/CH15139>.
25. Yang H., Lao Y., Chen J., Wu X. *Syntheses, Structure and Photoluminescence Properties of Silver(I) Complexes with Naphthalene Iminoimides*. Eur. J. Inorg. Chem., 2009, no 19, pp. 2817-2824. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900242>.
26. Adib M., Mohammadi B., Ansari S. Bijanzadeh H. *Solvent-free reaction between acenaphthoquinone, various benzyls and ammonium acetate: synthesis of 9,10-diaryl-7H-benzof[d,e]imidazo[2,1-a] isoquinolin-7-ones*. Tetrahedron Lett., 2011, vol.52, no 18, pp. 2299-2300. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.01.091>.