

УДК: 535.372: 657.547

***В.Б. ДІСТАНОВ***, канд. хім. наук, ***І.В. ЛИСОВА***, канд. хім. наук,  
***В. В. ДІСТАНОВ***, магістрант, ***Т. В. ФАЛАЛЄЄВА***, НТУ «ХП»,  
***А. О. АНІЩЕНКО***, канд. хім. наук, ДНУ, м. Дніпропетровськ

## **СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ СИНТОНІВ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ВІЛЬНИХ СТАБІЛЬНИХ РАДИКАЛІВ**

Дана робота присвячена синтезу формазаціонафталевих ангідридів, які є проміжними продуктами при отриманні стабільних вердазильних радикалів. Відповідні формазаціонафталеві ангідриди одержані взаємодією бром формазанів з бромнафталевим ангідридом за реакцією Ульмана. Досліджені спектральні характеристики синтезованих сполук.

Synthesis formazanonaphthalic anhydride, which appear intermediate by obtain stability radical of verdazile is aim of this work. Corresponding formazano-naphthalic anhydrides was obtained condensation bromoformazanes with bromo-naphthalic anhydride for Ulman's reaction. Spectral characteristics substances was obtained, is investigation.

Можливість використання органічних люмінофорів визначається як їх спектрально-люмінесцентними характеристиками, стійкістю до дії УФ-світла, так і технологією отримання із доступної вихідної сировини. В теперішній час найбільше розповсюдження в різноманітних галузях науки і техніки мають органічні люмінофори на базі 1,8-нафталіндикарбонової кислоти.

В даний час особлива увага обернена до вільних радикалів. Одним з класів таких радикалів є вердазили [1]. Вони відносяться до групи найбільш стабільних вільних радикалів. Вердазили набули широкого поширення в хімічній технології, фізиці, гетерогенному каталізі, фармакології, біології. За участю вільних радикалів відбуваються такі важливі процеси, як крекінг нафти, ланцюгові реакції вибуху, горіння і повільного окислення, фотохімічні і радіаційнохімічні реакції, полімеризація і стабілізація полімерів. За допомогою радикальних реакцій отримують більше третини світової продукції хімічної промисловості. Все це в значній мірі стимулює дослідження в області хімії вільних радикалів. Стабільні радикали широко використовуються при рішенні таких практичних задач, як стабілізація бензинів, змащувальних масел, полімерів і гум, запобігання псуванню харчових продуктів і ліків. У біофізиці і молекулярній біології стабільні радикали застосовуються як парамагнітні зонди і мітки спинів. Перспективне їх використання в квантових генераторах, магнітометрах і дозиметрах. На основі стабільних радикалів створені лікарські препарати і світлозахисні добавки, що оберігають полімери від руйнування.

Одним з шляхів отримання вердазилів, найбільш стабільних з вільних радикалів, є циклізація формазанів під впливом формальдегіду або галоїдалкілів [2]. Формазани, у свою чергу, можна отримати взаємодією гідразонів з діазонієвими солями арильних або гетерильних похідних [3].

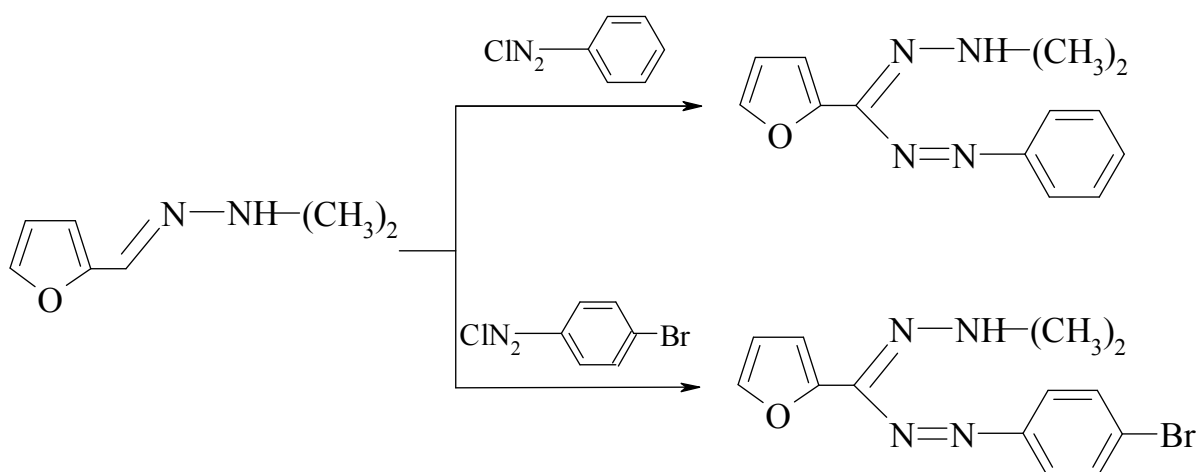
Природа арильних або гетерильних замісників істотно позначається як на спектральних характеристиках відповідних вердазилів, так і на їх стабільності.

З великої кількості відомих формазанів, в літературних джерелах не були виявлені їх похідні, що містять в своїй структурі фурановий цикл, а тим більше, замість арильного або гетерильного замісника диметиламіногрупу.

Метою даної роботи є отримання формаганів, що містять в своїй структурі фурановий цикл і дослідження можливості отримання формаганів, що містять в своїй структурі фрагмент з розвиненою хромофорною системою, який може додати таким сполукам люмінесцентні властивості. Як один з таких фрагментів може виступати нафталевий ангідрид і його похідні.

Синтез формаганів, які випромінюють світло, по-перше, дозволить розширити їх області використання, наприклад, як фотохромних і термохромних матеріалів, органічних люмінофорів, аналітичних реагентів, біологічно активних речовин, флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень, люмінесцентних складових денних флуоресцентних пігментів [4], а також може привести до отримання стабільних вердазильних радикалів, які мають інтенсивну люмінесценцію, з новими можливостями.

Відповідно до поставленої мети, ми з диметилгідрозона фурфуролу отримали взаємодією з фенілдіазонійхлоридом і п-бромфенілдіазонійхлоридом наступні формагани у відповідності до наведеної схеми:

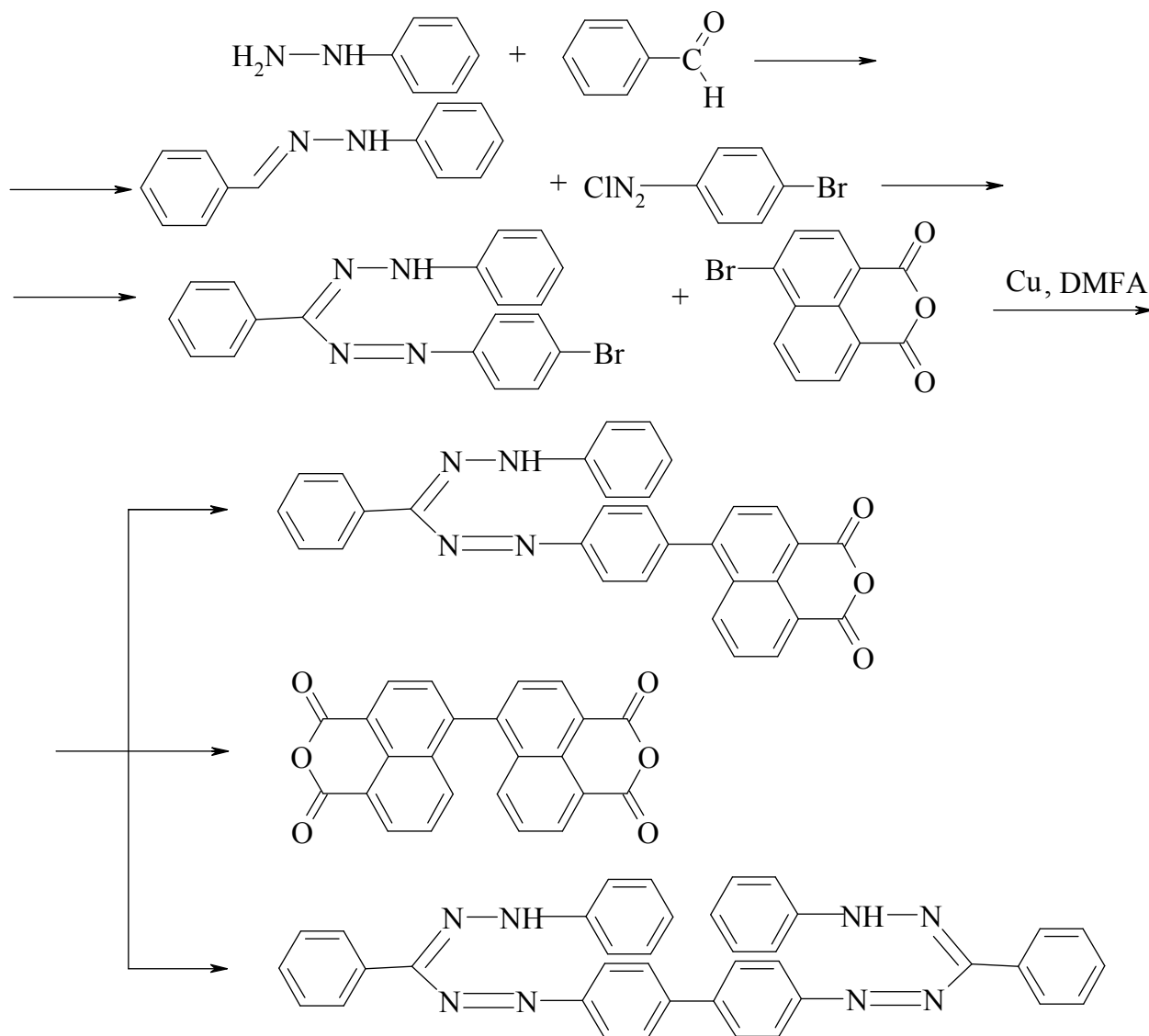


Подальше планувалось введення їх в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом для отримання відповідного формаганонафталевого ангідриду.

Однак враховуючи, що кількість переданого нам диметилгідрозона фурфуролу була незначною, визначення можливості отримання люмінуючих формаганілнафталевих ангідридів нами було перенесено на дифенілзаміщенні.

З цією метою, взаємодією бензальдегіду з фенілгідразіном в толуолі був отриманий фенілгідрозон бензальдегіду, який наступною конденсацією з п-бромфенілдіазонійхлоридом перетворений у відповідний формаган. Після цього за реакцією Ульмана, отриманий 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформаган

вводився в реакцію з 4-бромнафталевим ангідридом кип'ятінням в диметилформаміді в присутності одноклористої міді відповідно до наступної схеми:



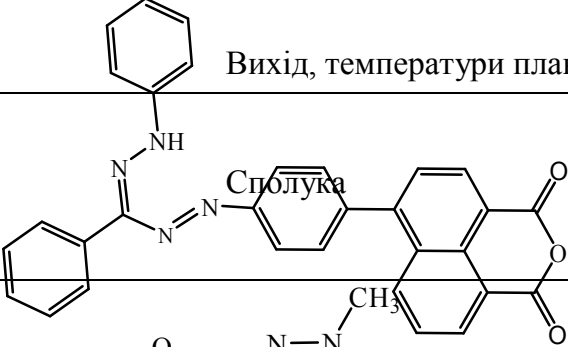
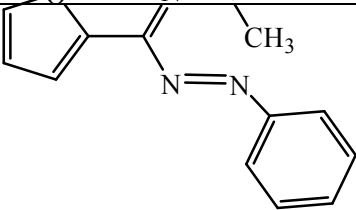
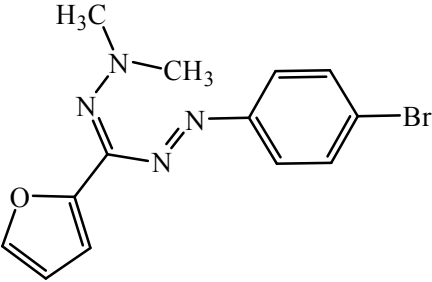
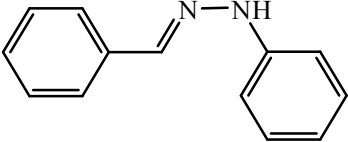
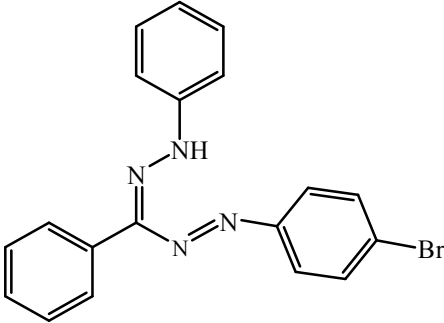
Як видно з наведеної схеми, в результаті проведення реакції Ульмана можливо утворення трьох продуктів:

- біс-нафталевого ангідриду
- біс-трифенілформазану
- 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазану.

Послідовною обробкою отриманої суміші продуктів содовим розчином та наступною фільтрацією нерозчинного біс-трифенілформазану та виділенням водорозчинних натрієвих солей біс-нафталевого ангідриду та 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазану за допомогою хлороводневої кислоти з подальшим розділенням продуктів за їх розчинністю, ці продукти були отримані, як індивідуальні.

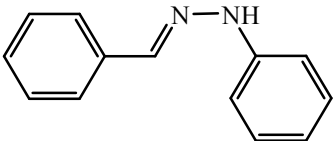
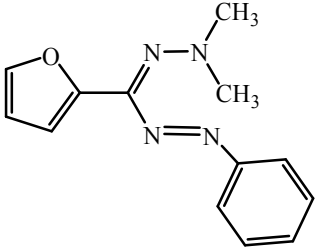
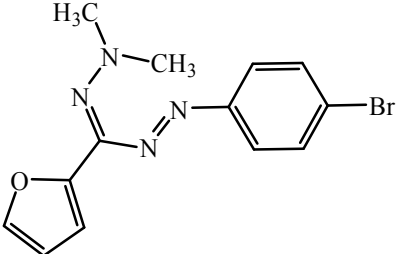
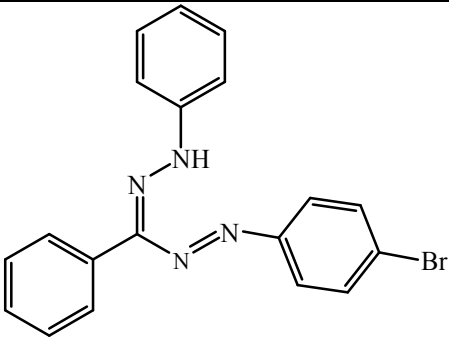
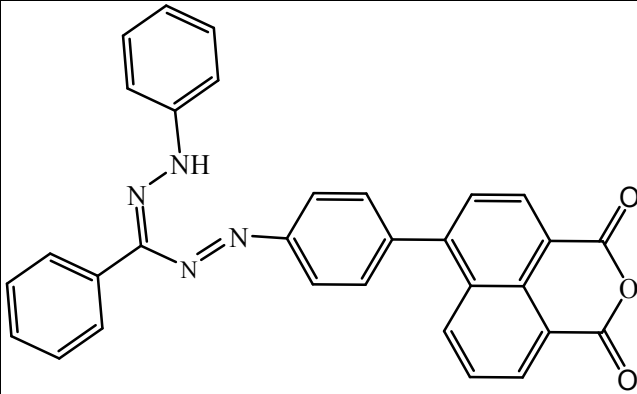
Структура одержаних сполук підтверджена даними елементного аналізу та результатами УФ-спектроскопії.

Повнота проходження реакції та чистота продуктів контролювались методом тонкошарової хроматографії на пластинках «Silufol». Будова отриманих сполук підтверджена даними елементного аналізу на азот за методом Дюма-Прегдтля (Табл. 1) та електронними спектрами поглинання (Табл. 2). Спектри поглинання виміряні на спектрофотометрі «Specord M-40» (Рис. 1). Спектри люмінесценції – на спектрофлуориметрі «Hitachi 4000».

Таблиця 1				
Вихід, температури плавлення та дані елементного аналізу	Елементний аналіз			
Вихід, %	Темп-та, °С	Знай-дено N, %	Емп-формула	Вираховано N, %
	45	166 – 167	11.26 11.38	$C_{21}H_{16}O_3N_4$ 11.29
	65	146 – 148	23.01 23.11	$C_{13}H_{14}ON_4$ 23.14
	72	190 – 191	17.36 17.48	$C_{13}H_{13}ON_4Br$ 17.45
	80	160 – 162	14.24 14.37	$C_{13}H_{12}N_2$ 14.29
	76	155 – 156	14.70 14.87	$C_{19}H_{15}N_4Br$ 14.76

Таблиця 2

## Спектральні характеристики синтезованих сполук в толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	Lg $\epsilon$	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\eta$
	343	2.34	-	-
	477	1.84	-	-
	485	1.93	-	-
	497	1.67	-	-
	340 407	1.71	510	0.84

Як видно з таблиці 2, тільки одна з синтезованих сполук має інтенсивну люмінесценцію. Це є 1-[п-(4-фенілнафталолі)]-3,5-дифенілформазан. Його квантовий вихід дорівнює 84 % при  $\lambda_{\text{макс}} = 510$  нм.

В той же час спроба перевести цю сполуку в вердазіл на даний час виявилась марною.

За цими результатами виникла низка питань про причини такої поведінки даного продукту:

- чи отримали ми саме 1-[п-(4-фенілнафталоїл)]-3,5-дифенілформаза
- що сталось з азометиною та азогрупами після проведення реакції Ульмана.

- який із стереоізомерів 1-[п-(4-фенілнафталоїл)]-3,5-дифенілформаза одержаний (тому що відомо, що при отриманні формазаів можливо утворення восьми конформерів, при чому не всі з них можуть приводити до утворення циклічних сполук, в тому числі до вердазилів).

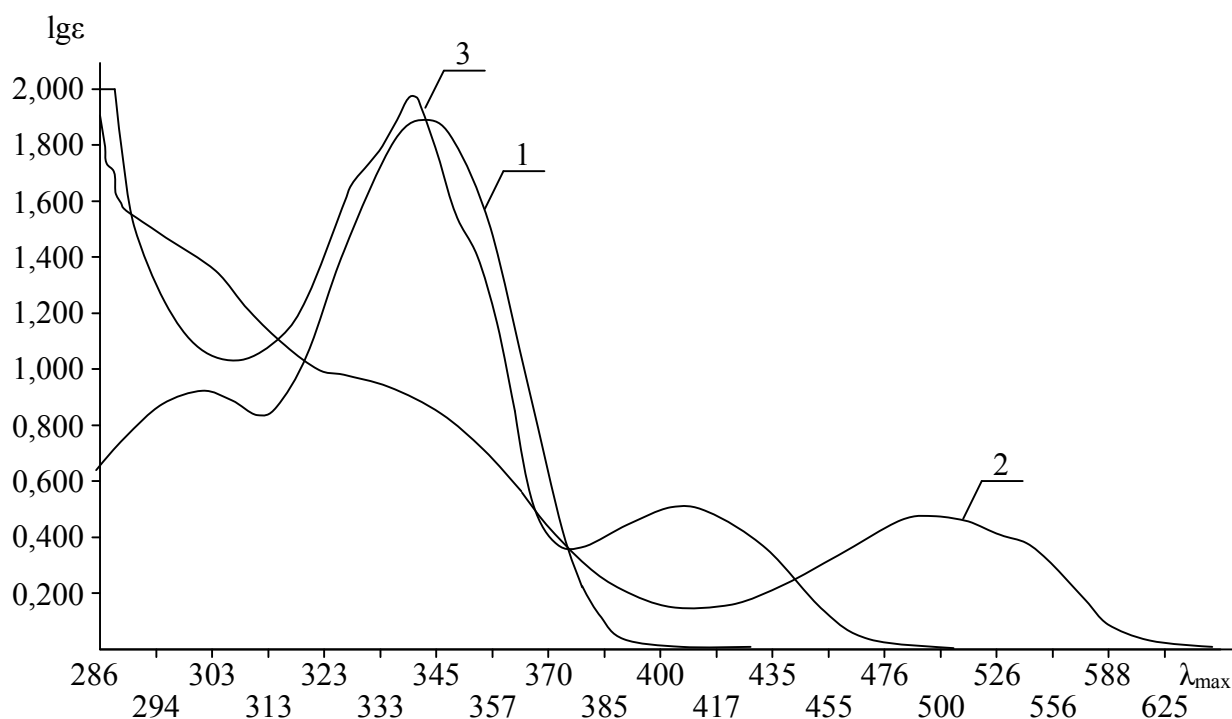


Рис. 1. Спектри поглинання фенілгідрозона бензальдегіду (1),  
1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформаза (2),  
1-[п-(4-фенілнафталоїл)]-3,5-дифенілформаза (3)

В зв'язку з цим нами був виміряний спектр ПМР цієї сполуки, який показав, що отримана речовина відповідає своїй формулі.

Для підтвердження даного висновку, була розрахована геометрична будова отриманих сполук.

Геометрична та просторова будова сполук моделювалась всевалентним полуімперичним методом АМ1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках  $\pi$ -електронного наближення

VESCF в силовому полі MMX-M, який реалізований в пакеті PCModel. Результати розрахунків наведені на рисунках 2 – 7.

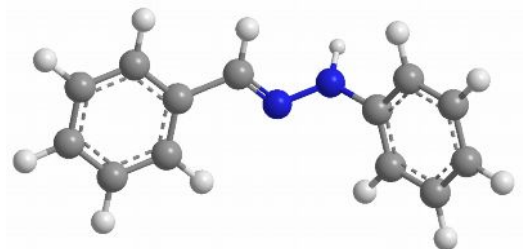


Рис. 2. Геометрична будова фенілгідрозона бензальдегіду

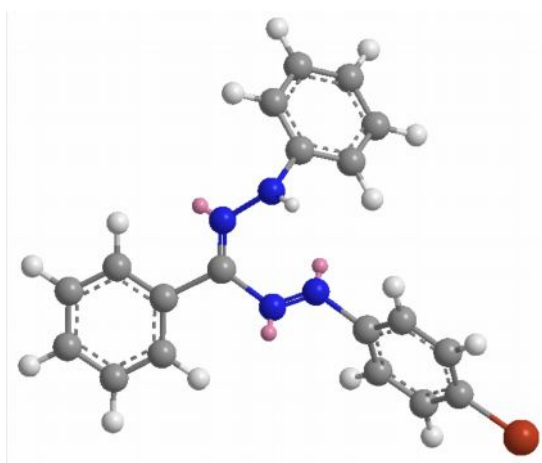


Рис. 3. Геометрична будова 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазау

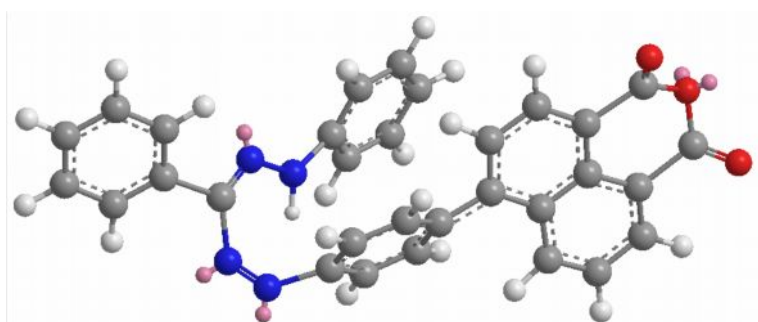


Рис. 4. Геометрична будова 1-[п-(4-фенілнафталолі)]-3,5-дифенілформазау

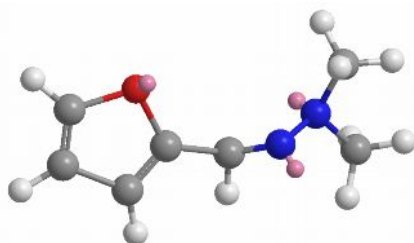


Рис. 5. Геометрична будова диметилгідрозона фурфуролу



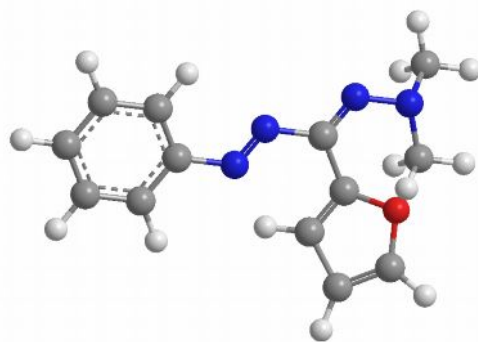


Рис. 6. Геометрична будова 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформаза

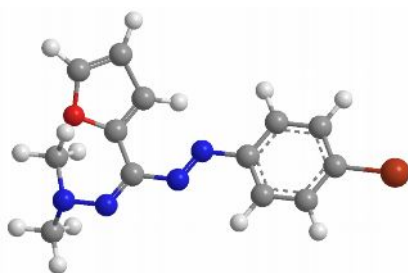


Рис. 7. Геометрична будова 1-(4-бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформаза

Як показують результати мінімізації повної енергії, конформаційна будова молекул формазазів у значній мірі залежить від геометричної конфігурації. Проведені квантово-хімічні розрахунки по визначенню просторової структури синтезованих сполук, показали, що не зважаючи на розгалуженість і відсутність планарності у 1-[п-(4-фенілнафталол)]-3,5-дифенілформазазу, не має ніякої заборони для того, щоби пройшла реакція циклізації.

Тому це питання на даний час залишається відкритим. І в майбутньому треба отримати цю сполуку зустрічним синтезом, а також провести її доказ рентгеноструктурними дослідженнями.

**Експериментальна частина.** (методики синтезу).

Фенілгідрозон бензальдегіду. В круглодонну колбу загрузають 33.3 мл (0.33 моль) бензальдегіду, 133.3 мл толуолу, 50 мл (0.151 моль) фенілгідрозину. Суміш нагрівають до 50 °С і витримують при цій температурі 1 годину, в результаті чого випадають світло жовті кристали у вигляді голок. Осад фільтрують, промивають водою та слабим розчином кислоти. Вихід: 80.2 г.

1-(4-Бромфеніл)-3,5-дифенілформаза.

1) Приготування п-бромфенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 13.5 г п-броманіліну, 23 мл води, 14.6 мл 27.5 % HCl, розмішують до отримання розчину. Реакційну масу при перемішуванні

охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин п-бромфенілдіазонійхлориду використовують одразу після отримання.

## 2) Отримання 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазапу

Теплий розчин 15 г фенілгідрозона бензальдегіду в 75 мл ізопропанолу змішують з теплим розчином 23 г кристалічного оцтовокислого натрію в 115 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. При цьому спостерігається зміна окраски до темно-червоного кольору. Вихід: 22 г.

1-[п-(4-Фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазан. В тригорлу круглодонну колбу з мішалкою та термометром загрузають 9.45 г 1-(4-бромфеніл)-3,5-дифенілформазапу, 6.9 г бромнафталевого ангідриду, 0.5 г  $Cu_2Cl_2$ , 0.5 г мідного порошку, 70 мл диметилформамаїду. Доводять суміш до кипіння і кип'ятять на протязі 5 годин. Після цього розчин охолоджують. Добавляють 250 мл води. Відфільтровують отриманий сіро-зелений осад.

Осад переносять в колбу з 300 мл 5 % розчину карбонату натрію і суміш кип'ятять 1 годину. Осад біс-формазапу відфільтровують.

До фільтрату добавляють  $HCl$  до  $pH = 3-4$ . При цьому випадає осад 1-[п-(4-фенілнафталойл)]-3,5-дифенілформазапу оранжевого кольору. Осад відфільтровують, промивають водою та сушать. Вихід: 9.5 г.

1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазан.

## 1) Приготування фенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 11 мл аніліну, 20 мл води, 15 мл 27.5 %  $HCl$  і розмішують. Реакційну масу при перемішуванні охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою. Розчин фенілдіазонійхлориду одразу після отримання використовують.

## 2) Отримання 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазапу

Теплий розчин 15 г диметилгідрозона фурфуролу в 75 г ізопропанолу змішують з розчином 20 г кристалічного оцтовокислого натрію в 100 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. Суміш витримують на протязі 30 хвилин. Отриманий 1-феніл-3-фураніл-5-диметилформазан відфільтровують, промивають водою та сушать. Вихід : 19.5 г.

10-(4-Бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазан.

## 1) Приготування п-бромфенілдіазонійхлориду.

В колбу загрузають 10 г п-броманіліну, 20 мл води, 12 мл 27.5 %  $HCl$ ,

розмішують до отримання розчину. Реакційну масу при перемішуванні охолоджують до 2 °С. Витримують 10 хв. При цьому реакційна маса повинна бути кислою.

## 2) Отримання 1-(4-бромфеніл)-3-фураніл-5-диметилформазау

Теплий розчин 10 г диметилгідрозон фурфуролу в 50 г ізопропанолу змішують с теплим розчином 15 г кристалічного оцтовокислого натрію в 80 мл спирту. Суміш охолоджують до 5 °С при інтенсивному перемішуванні, після чого по краплям приливають розчин солі діазонію. Вихід: 18 г.

**Висновки.** За результатами проведеної роботи показана можливість отримання формазау за допомогою реакції Ульмана, які мають інтенсивну люмінесценцію. Доведена можливість використання формазау в якості лімінесцентних складових денних флуоресцентних пігментів, як люмінесцентних домішок при розробці матеріалів для кодування інформації, флуоресцентних зондів для медико-біологічних досліджень тощо.

**Список літератури:** 1. *Полумбрик О.М.* Химия вердазильных радикалов. – К.: Наукова думка, 1984. – 226 с. 2. *Бузыкин Б.И.* Формазау как один из типов гидразонов. – В кн.: Химия гидразонов / Под ред. Китаева Ю.П. – М.: Наука, 1977. – С. 189 – 204. 3. *Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И.* Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 415 с. 4. *Красовицкий Б.М., Болотин Б.М.* Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 334 с.

*Надійшла до редколегії 19.11.08.*