

На правах рукописи

НГУЕН ХАЙ МИНЬ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ
НОВЫХ N-БРОМ И N-ИОД ИМИДОВ
СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ**

02.00.03 - органическая химия

Автореферат

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2013

Работа выполнена на кафедре биотехнологии и органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Чайковский Витольд Казимирович
Официальные оппоненты:	Филимошкин Анатолий Георгиевич доктор химических наук, профессор Национальный исследовательский Томский государственный университет, профессор кафедры высокомолекулярных соединений и нефтехимии. Передерина Ирина Александровна кандидат химических наук, доцент Сибирский государственный медицинский университет, доцент кафедры химии.
Ведущая организация:	Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (г. Барнаул)

Защита состоится «_» декабря 2013г в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 43, 2-й корпус ТПУ, Малая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: Томск, ул. Белинского, 55.

Автореферат разослан «_» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.269.04,

кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации.

Актуальность исследования

Органические иодпроизводные находят разностороннее применение в органическом синтезе. В настоящее время разработаны многие варианты методов замещения иода в арилиодидах на различные группы, в том числе, на этиленовые и ацетиленовые. Вещества с фенилэтиленовыми и фенилацетиленовыми заместителями перспективны для использования в тонкопленочной микроэлектронике, оптоэлектронных устройствах, в качестве флуоресцентных меток, сенсоров, отбеливателей и рабочих сред в оптических квантовых генераторах.

Производные конденсированных полициклов, бенз-1,3-оксазолов и бенз-1,3-имидазолов также находят использование в качестве органических люминофоров, но синтез их иодпроизводных, которые могут использоваться для получения соединений с сопряженными кратными связями по ряду причин труден. Перспективны для этих целей соли диазония, однако синтез солей диазония, производных бенз-1,3-азолов практически не изучен.

Диссертация развивает традиционное для кафедры научное направление в области химии ароматических иодпроизводных, органических люминофоров и диазоний тозилатов.

Цель работы:

Синтез органических люминофоров на основе конденсированных карбоциклов, бензоксазолов, и бензимидазолов.

Для этого решались следующие задачи:

- Синтез новых N-галогенирующих реагентов на основе – веронала и исследование их свойств.
- Получение иод-, фенилэтинил-, стирил- производных, конденсированных карбоциклов, бензоксазола и бензимидазола.
- Разработка синтетических подходов к получению арилдиазоний тозилатов, содержащих в структуре флуоресцирующие фрагменты.

Научная новизна

- Впервые получены новые эффективные галогенирующие реагенты, на основе дииодверонала.
- Впервые экспериментально и теоретически с использованием квантово-химических расчетов методом DFT исследовано галогенирование 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола

- Разработан новый удобный метод конденсации *o*-аминофенолов и фенилендиаминов с ароматическими иодкарбоновыми кислотами при использовании полифосфорной кислоты и POCl_3 .
- Показано, что реакция замещения иода в иодаренах на фенилэтинильные и группы может протекать при использовании нанопорошка меди в качестве катализатора.
- Впервые синтезированы diaзониевые соли диазотированием аминоксидов бензоксазола и бензимидазола.
- **Практическая значимость**
- Новые галогенпроизводные веронала оказались эффективными галогенирующими реагентами
- Бром- и иодпроизводные веронала, прошли биологический скрининг, который неожиданно показал их не характерное седативное для барбитуратов психостимулирующее действие.
- Разработанный метод конденсации аминоксидов и фенилендиаминов с ароматическими иодкарбоновыми кислотами для синтеза производных бензоксазолов и бензимидазолов в отличие других способов их получения более экономичен, удобен и безопасен по сравнению с известными методами синтеза.
- Получены новые органические люминофоры на основе производных фенилэтинил- и стирил- карбо- и гетероциклических соединений в том числе аминоксидов бензоксазолов, бензимидазолов. Вещества обладают высокими квантовыми выходами флуоресценции и проходят дальнейшие испытания для использования в тонкопленочной микроэлектронике, оптоэлектронных устройствах и лазерных технологиях.
- В присутствии палладия на угле микроволновое излучение значительно ускорило процесс конденсации арилиодидов со стиролом и фенилацетиленом
- Найден эффективный метод замещения иода на фенилэтинильные группы с использованием нанопорошков меди, а также палладия на угле при микроволновом излучении.
- Соли diaзония бензимидазола и бензоксазола, содержащие в структуре флуоресцирующие фрагменты могут найти применение в аналитических и биологических технологиях.

Апробация работы.

Отдельные части работы докладывались и обсуждались на XII Научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, студентов, (Новомосковск, 2010 г.); I Международной Российско-Казахстанской конференции: «Химия и химическая технология» (Томск, 2011 г.); Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, (Томск, 2011 г.); IV, V, VI Всероссийских научно-практических конференциях, Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов (Томск, 2011-

2012-2013 г.); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием Менделеев-2012. (Москва, 2012 г.); International Conference on Sciences and Social Sciences 2012: Innovation for Regional Development (Maha Sarakham, Thailand, 2012). XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». (Томск, 2012 г.); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012», (Тула, 2012 г.). Общероссийской научной конференции с международным участием, «Полифункциональные химические материалы и технологии». (Томск, 2012 г.), Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых, (Томск, 2013г.). XI Международная конференция Атомных и молекулярных лазеров (Томск, 2013 г).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 24 работы, в том числе 6 статей ВАК, 18 докладов и тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях, получены 2 приоритетные справки на патент.

Объем и структура работы.

Работа изложена на 148 страницах, содержит 8 рисунков и 28 таблиц. Состоит из введения, 4 глав и списка литературы.

Глава 1 представляет обзор литературы. Посвящена описанию характеристик люминесцентных веществ, синтезу производных бензимидазола и бензоксазола, получению винильных и фенилэтинильных ароматических соединений, методам иодирования ароматических соединений.

В трех последующие главах излагаются и обсуждаются результаты собственных исследований автора. В последний раздел вынесены экспериментальные данные. Диссертация завершается выводами и списком литературы из 169 наименований.

Положения и выводы достоверно подтверждены современными физико-химическими методами исследования (хромато-масс-, ЯМР-, ИК-, УФ- спектроскопия), квантово-химическими расчетами и сравнением характеристик полученных соединений с аутентичными образцами.

На защиту выносятся следующие научные положения:

Методы синтеза иодпроизводных ароматических соединений. Метод получения производных бензимидазола и бензоксазола, содержащих иод и амино группы. Методы получения фенилэтинил производных.

Основное содержание работы

1. Синтез производных бенз-1,3-оксазолов и бенз-1,3-имидазолов

1.1. Синтез иодпроизводных бенз-1,3-азолов конденсацией

о-фенилендиамин и *о*-аминофенола с бензойными кислотами

Методы синтеза производных бенз-1,3-азолов с использованием полифосфорной кислоты или POCl_3 известны, но они требуют многократного избытка этих реагентов и проводятся при высокой температуре. При получении подобных соединений, содержащих иод в молекуле, происходит дезиодирование. В диссертации предлагается удобный и эффективный метод синтеза бензоксазола и бензимидазола, конденсацией *о*-фенилендиамина и *о*-аминофенола с ароматическими иодкарбоновыми кислотами в присутствии полифосфорной кислоты, оксида фосфора и хлорокси фосфора при $105\text{--}110^\circ\text{C}$. Предлагаемый способ позволяет получать иодпроизводные бензоксазола и бензимидазола, при этом выходы целевых продуктов возрастают до 95%, по сравнению с известными методами, значительно сокращается продолжительность процесса и снижаются энергетические затраты.

Разработанным нами методом мы получили ряд аминопроизводных бенз-1,3-оксазолов и бенз-1,3-имидазолов с высокими выходами. Аминопроизводные были использованы в следующих этапах синтеза органических люминофоров.

1.2. Прямое иодирование азолов

Наши исследования показали, что прямое иодирование бенз-1,3-оксазолов и бенз-1,3-имидазолов такими известными реагентами как N-иодсукцинимид (NIS) и N,N,N,N-тетраиодгликолурил (TIG) не приводят к положительным результатам. Как оказалось, такие иодирующие системы дают смесь иодированных продуктов с низкими выходами. Поэтому мы синтезировали новый реагент 1,3-дииод-5,5-диэтилбарбитуровую кислоту (N,N-дииодверонал (DIV))

1.3. Синтез 1,3-дииод-5,5-диэтилбарбитуровой кислоты и исследование ее свойств

Синтез DIV был осуществлен по схеме: веронал $\rightarrow$ N,N-дибромверонал $\rightarrow$ N,N-дииодверонал.

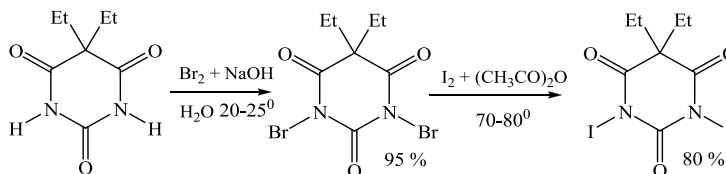


Схема 1. Синтез N-галогенпроизводных веронала.

Возможности реагента были опробованы при иодировании ряда ароматических соединений и, в том числе, умеренно дезактивированного *о*-нитротолуола и стерически затрудненного 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола. Реакции проводились при комнатной температуре $\sim 20^\circ\text{C}$. С применением DIV в H_2SO_4 иодирование *о*-нитротолуола

проходило с образованием моно- и дизамещенных иоднитротолуолов. ГХ-МС анализ показал, что при использовании избытка реагента в смеси продуктов содержалось до 90% 2-нитро-4,6-дииодтолуола. Таким образом селективность иодирования действием этого реагента оказалась выше, чем при иодировании с использованием N-иодсукцинимидом.

Таблица 1. Сравнительные результаты иодирования ароматических соединений с использованием DIV и NIS в системе $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при 20°C .

№	Субстрат	Температура, °C	Время реакции, мин DIV/NIS	Продукт	Выход, % DIV/NIS
1	Дурол	20	60/30	Иоддурол	70/76
2	Дурол	20	60/60	Дииоддурол	65/74
3	Мезитилен	20	60/30	Иодмезитилен	70/65
4	Мезитилен	20	60/60	Дииодмезитилен	80/76
5	Мезитилен	20	60/60	Трииодмезитилен	75/78
6	Флуорен	20	90/60	2,7-Дииодфлуорен	45/41
7	Дифенил	20	180/180	4,4'-Дииоддифенил	70/75
8	<i>n</i> -Ксилол	20	60/30	2,5-Дииод-1,4-диметилбензол	65/62
9	Анилин	0	30/10	<i>n</i> -Иоданилин	45/44
10	Анилин	20	30/15	2,4,6-Трииоданилин	90/95
11	Ацетанилид	20	30/30	<i>n</i> -Иодацетанилид	85/85
12	<i>p</i> -Нитроанилин	20	60/30	2-Иод-4-нитроанилин	70/73
13	Дифениламин	0	30/5	4,4'-Дииоддифениламин	70/65
14	Анизол	20	30/10	<i>n</i> -Иоданизол	75/81
15	Фенол	20	60/30	2,4,6-Трииодфенол	70/64

Наиболее интересным и ценным был такой объект как 1,3,5-три-*трет*-бутилбензол (ТББ). Так как в процессе его галогенирования легко проходит *ipso*-замещение *трет*-бутильных групп. Однако попытка его иодирования в нескольких растворителях с использованием известных N-иодреагентов к моноиодзамещенному продукту 1-иод-2,4,6-три-*трет*-бутилбензолу без веществ *ipso*-замещения не привела.

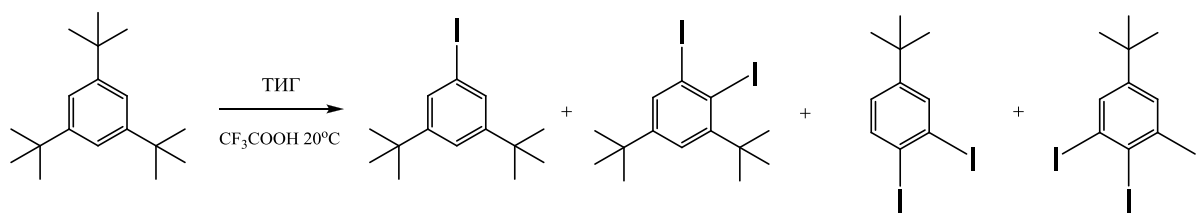


Схема 2: Взаимодействие 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола с I_2

При использовании уксусной кислоты в качестве растворителя и добавлении концентрированной серной кислоты, в течение 30 мин при комнатной температуре, по ГХ-МС был отмечен 1-иод-2,4,6-три-*трет*-бутилбензол около 3%.. Так как, выход 1-иод-2,4,6-три-*трет*-бутилбензола оказался низким, было проведено косвенное получение иодпроизводного ТББ из бромида, предварительно полученного при бромировании 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола 1,3-дибром-5,5-диэтилбарбитуровой кислотой, заместив бром на иод. Выход 1-иод-2,4,6-трет-бутилбензола в этом случае составил 30% (Схема 3).

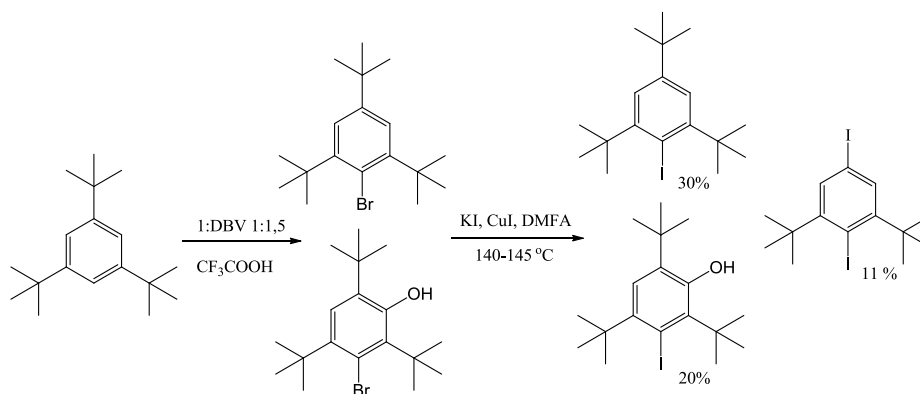


Схема 3: Синтез 1-иод-2,4,6-три-*трет*-бутилбензола из 1-бром-2,4,6-три-*трет*-бутилбензола

С целью количественной оценки реакционной способности ТББ мы впервые провели квантово-химическое моделирование процессов хлорирования, бромирования и иодирования ТББ по двум маршрутам - «нормальному» электрофильному замещению (S_E) и *ipso*-замещению *трет*-бутильной группы (S_{ipso}) методом функционала плотности (DFT) RB3LYP в газовой фазе и в растворе метанола (метод PCM). Для расчетов мы использовали полноэлектронный базис DGDZVP, который, как показано в работе [А. Г. Юрьева и др. *Ж. Структ. Химии* 2008, т. 49, с. 567-571], лучше отражают параметры строения и термодинамики иодсодержащих соединений, чем обычно используемые расчеты в приближении псевдопотенциала. В качестве галогенирующих агентов рассматривали Cl_2 , Br_2 , $BrCl$, I_2 и ICl .

Анализ полученных результатов приводит к следующим заключениям. Энергетические барьеры закономерным образом повышаются в ряду реакций хлорирование-бромирование-иодирование ТББ в газовой фазе. Повышение полярности среды сильно снижает энергетические барьеры всех реакций за счет больших энергий сольватации образующихся заряженных частиц - анионов галогенов и σ -комплексов. При этом в случае иодирования действием ICl энергетические барьеры оказываются

даже ниже, чем при бромировании BrCl. Важно отметить, что для всех реакций, как в газовой фазе, так и в растворителе, барьеры S_E маршрутов оказываются ниже, чем для S_{ipso} . Эта закономерность противоположна данным термодинамики и может указывать на то, что S_E продукты есть результат кинетического контроля, а S_{ipso} – термодинамического однако уже сейчас ясно, что этот эффект может представлять значительный интерес для органической химии.

Известно, что 5,5-диэтилбарбитуровая кислота является эффективным седативным и противосудорожным препаратом. Однако биологический скрининг на мышах неожиданно показал, что дибром- и диодпроизводные веронала, проявляют не типичное для барбитуратов психостимулирующее действие (*Исследование биологической активности дибром- и диодпроизводных веронала проводилось в Томском НИИ фармакологии под руководством д.м.н, профессора Сулова Н.И.*)

1.4. Прямое иодирование бензоксазола и бензимидазола

Прямое иодирование 2-фенилбензоксазола 2-фенилбензимидазола показало, что азольный цикл является заместителем второго рода и при иодировании N-иодреагентами направляет атом иода в *мета*-положение фенильной группы. Реакция приводит к смеси продуктов с невысоким выходом.

1.5. Синтез бензимидазол и бензоксазол diaзоний тозилатов и получение на их основе иодпроизводных

Мы впервые показали, что при диазотировании 5-аминобензоксазола и 5-аминобензимидазола, а также фенилпроизводных, содержащих амино-группу в бензольном или гетероциклическом фрагментах, *t*-BuONO в присутствии *p*-TsOH или BzOH по ранее разработанному на кафедре методу [Org. Lett. 2008, 10, 3961] образуются относительно устойчивые диазониевые соли, которые при действии KI дают с образованием соответствующих иодидов, что однозначно доказывает диазониевую природу соединения солей диазония (табл. 2). (*Эта часть работы выполнена совместно с аспиранткой Кутоновой К. В.*)

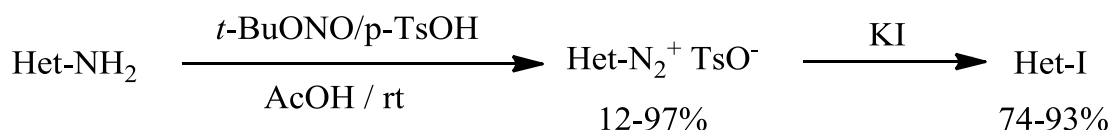
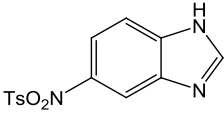
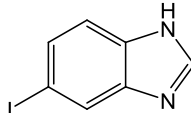
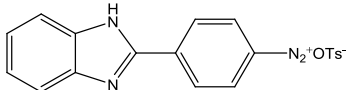
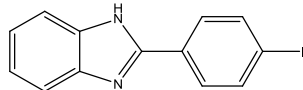
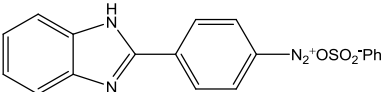
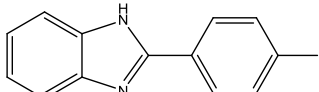
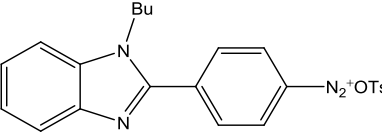
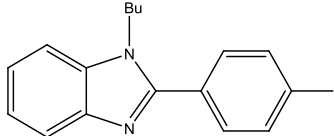
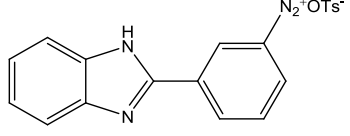
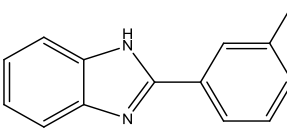
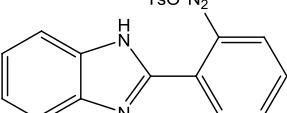
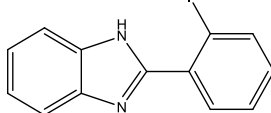
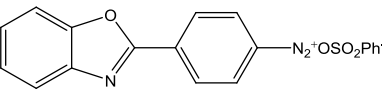
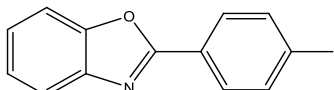
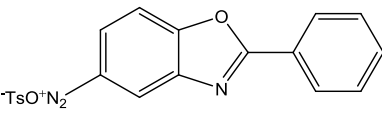
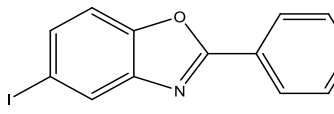
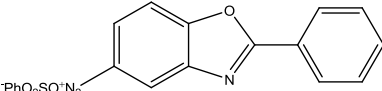
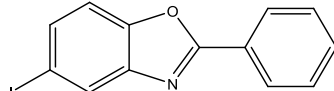
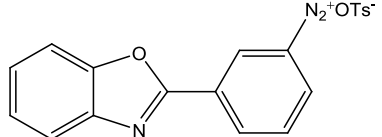
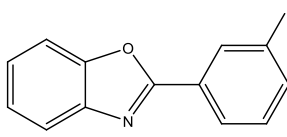


Схема 4: Косвенный синтез иод производных бензимидазола и бензоксазола

Мы также показали, что иодирование может быть успешно осуществлено и без предварительного выделения диазониевых солей, т.е. в *one-pot* варианте (табл. 2). Таким образом нам впервые удалось получить иодпроизводные бензимидазола и бензоксазола, не получающиеся прямым иодированием.

Таблица 2 . Соли диазония бенз-1,3-азолов и их соответствующие иод производные, выходы и температуры плавления

Структура солей диазония	Выход % и $T_{пл}^0C$	Структура иод производных бенз-1,3-азолов	Выход % и $T_{пл}^0C$
	86% 156-160 ⁰ C		смола
	12% 112-115 ⁰ C		84% 306-308 ⁰ C
	69% 120-125 ⁰ C		79% 306-308 ⁰ C
	Нестабильна /смола		смола
	Нестабильна /смола		86% 260-262 ⁰ C
	Нестабильна /смола		90% 258-260 ⁰ C
	79% 125-130 ⁰ C		93% 275-277 ⁰ C
	20% 160-165 ⁰ C		74% 210-211 ⁰ C
	58% 180-185 ⁰ C		88% 210-211 ⁰ C
	97% 112-114 ⁰ C		80% 270-272 ⁰ C

	Нестабильная соль /смола		90% 246- 248 ⁰ C
	63% смола		75% 233- 235 ⁰ C
	Нестабильная соль смола		80% 250- 252 ⁰ C

Таблица 3. Квантовые выходы флуоресценции фенилбензоксазолов и их подзамещенных

Соединение	φ	Соединение	φ
	1		0,85
	0,11		0,28
	0,11		0,15
	0,03		0,19

Кроме того, при диазотировании производных 5-амино-2-фенилбензоксазола, содержащего сульфогруппу в фенильном кольце, действием *t*-BuONO в уксусной кислоте или этаноле, удалось получить следующие диазониевые соли цвиттер-ионной природы:

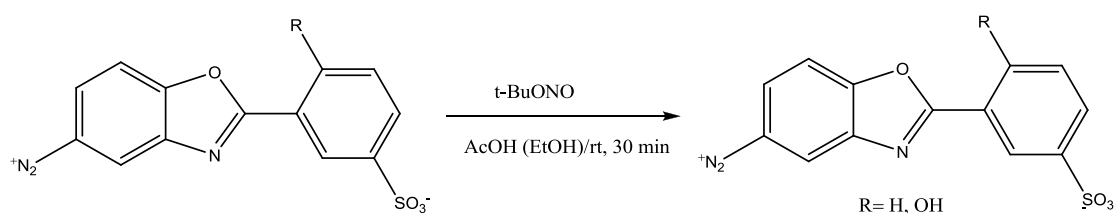


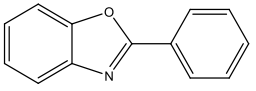
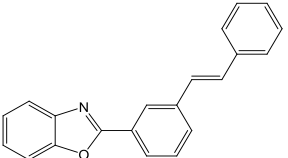
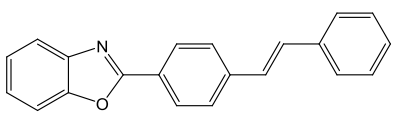
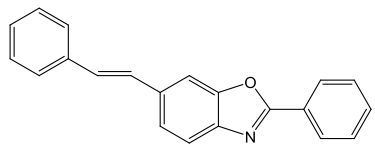
Схема 5: Синтез диазониевых соли цвиттер-ионной производных бензоксазола

Строение данных солей доказано методами ЯМР ^1H , ^{13}C и ИК-спектроскопии.

2.1. Синтез стирилпроизводных бензоксазолов из солей диазония

Нами установлено, что некоторые из полученных диазониевых солей бензоксазола арилируют стирол в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, образуя стирилпроизводные. Выходы продуктов и их спектральные характеристики приведены в табл. 4 в сравнении с фенилбензоксазолом.

Таблица 4. Выходы и спектральные характеристики стирил-замещенных фенилбензоксазола

№	Соединение с выходами	λ_{abs} , нм	λ_{fl} , нм	ϕ
1	 Выход 90%, $T_{\text{пл}}$ 102-103 $^{\circ}\text{C}$	296	336, 350	1
2	 Выход 80%, $T_{\text{пл}}$ 128-131 $^{\circ}\text{C}$	300	396	0,49
3	 Выход 85%, $T_{\text{пл}}$ 83-85 $^{\circ}\text{C}$	318	376	0,45
4	 Выход 80%, $T_{\text{пл}}$ 120-123 $^{\circ}\text{C}$	280, 313(sh)	428 (355sh)	0,06

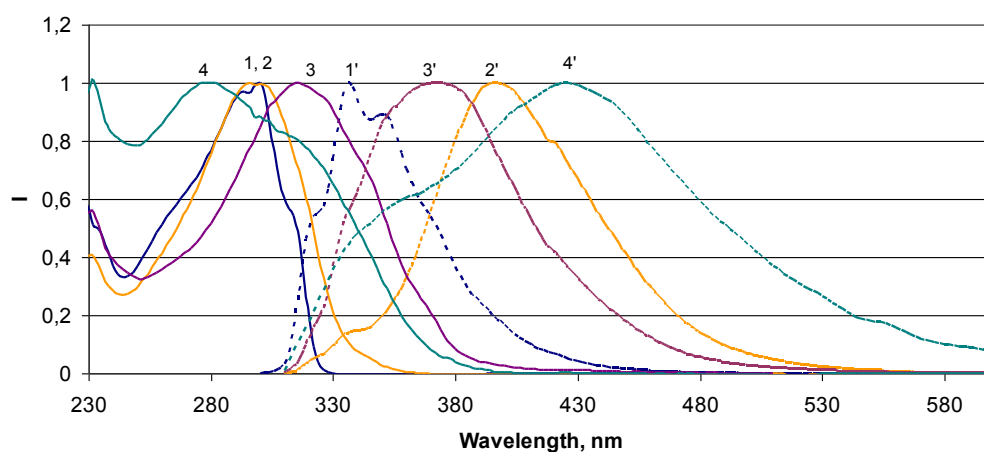


Рис.1. Спектры поглощения соединений (1, 2, 3, 4) и флуоресценции (1', 2', 3', 4') (см. таблицу 4)

2.2. Получение поверхностно-модифицированных электродов с использованием 5-диазо-бензоксазол-2-(3'-сульфоната)

Ранее было установлено, что арендиазоний тозилаты способны взаимодействовать с углеродсодержащими поверхностями с выделением азота и образованием ковалентных связей ароматических радикалов с поверхностью по схеме [Российские Нанотехнологии, 2010, 5, 16; Сибирский Мед. Журн., 2009, 4, 21].

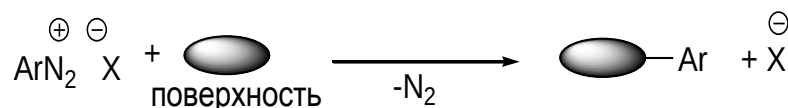


Схема 6: Образование ковалентных связей арильных радикалов с поверхностями с выделением молекулярного азота при модификации углеродсодержащих поверхностей:

Мы показали, что диазониевая соль 5-диазо-бензоксазол-2-(3'-сульфонат) в водных растворах также взаимодействует с серебряным электродом для вольтамперометрического метода анализа с выделением азота. По-видимому, и в этом случае происходит ковалентная модификация поверхности электрода по схеме 6, хотя специальных исследований модифицированных поверхностей серебряных электродом мы не проводили. В табл. 5 приведены сравнительные результаты вольтамперометрического определения Ni^{2+} известным методом на ртутно-пленочном электроде (А), на серебряном электроде, модифицированном п-аминобензолдиазоний тозилатом (Б) и на серебряном электроде, модифицированном диазониевой солью 5-диазо-бензоксазол-2-(3'-сульфонат) (В).

Таблица 5: Сравнение методов определения никеля с использованием разных солей диазония

	Методика МУ 08-47/187	Соль <i>n</i> -амино тозилата	Соль 5-диазо-бензоксазол- 2-(3'-сульфоната)
Фон	аммиачный буфер 0,1М + ДМГ		аммиачный буфер 0,1М
Электрод	РПЭ Ртутный пленочный электрод	МAgЭ Модифицированн ый серебряный электрод	МAgЭ Модифицированный серебряный электрод
Время накопления	30с		
Потенциал накопления	– 0,7 В		
Потенциал пика	- 1,05В	–1,00 В	– 1,08В
	Использовать азот	Не использовать азот	Использовать азот
Модификатор		$\text{N}_2\text{H}^+ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+ \text{TsO}^-$	$5-\text{N}_2^+ \text{C}_7\text{H}_3\text{ON}-2-\text{C}_6\text{H}_4-3'-$

			SO ₃ ⁻
Диапазон	0,005 – 0,2 мг/дм ³	0,005 – 0,1 мг/дм ³	0,05 – 3 мг/дм ³
Условия модификации		Ен = 0,0В, время накопления = 5-7 с	

Как следует из таблицы, модифицированный электрод В позволяет намного расширить диапазон определяемых концентраций никеля (0.05 – 3 мг/дм³), что представляет большой практический интерес и требует дальнейшего специального изучения. Возможно, что причина найденного положительного эффекта модификации электрода В состоит в наличии в поверхностных органических слоях сульфогрупп, способных связывать и накапливать на поверхности ионы никеля (R–SO₃)₂Ni.

3.1 – Использование нанопорошка меди в качестве катализатора реакции Саногаширы

Реакции на основе работы Саногаширы являются одними из наиболее широко используемых реакций в органической химии. В то же время, катализаторная система для данной реакции давно изучена и поиск новых методов их синтеза является актуальной проблемой органического синтеза. В связи с важностью этого факта для органической химии, наша работа была далее направлена на исследование проведения нанопорошка меди и разработке метода синтеза с его использованием. Нанопорошок меди приготовлен по известному методу электрического взрыва проволоки в атмосфере инертного газа аргона. [Яворовский Н.А. и др. // Изв. вузов. Физика. - 2012, Т. 55. -№ 6/2. -с. 236-244]. Для получения нанопорошка меди использовалась установка УДП-4Г, медная проволока марки «ММ» диаметром 0,25 мм. Порошок, имеет величину удельной поверхности $S_{уд}=8\text{м}^2/\text{г}$, что соответствует среднеарифметическому размеру частиц размеру частиц 84 нм (размеры агломератов до 150-300 нм) и обладает высокой химической активностью. Порошок темно-бурого цвета. Форма частиц сферическая. Насыпная плотность - около 5 г/см³. Порошок содержит металлическую медь (Cu) около 98% масс; остальные сорбированные газы, оксид меди CuO менее 1%, Cu₂O менее 1% и H₂O.

Для упрощения исследования, мы рассмотрели поведения реакции между иодбензолом и фенилацетиленом в условиях: в 10 мл диметилформамида, 120°C в присутствии нанопорошка меди и иодида меди (I). При детальном исследовании реакционной массы методом ГЖХ-МС был обнаружен продукт 1,2-дифенилэтинил, другие побочные соединения: (1,2-дииодвинил)бензол – 5-8% 1-бензилиден-1Н-инден – 5-9%, продукт димеризации фенилацетилена – дифенил бутадиин 5-7%. Главный продукт дифенил ацетилен от 70%. По нашему мнению, механизм этого процесса должен включать образование промежуточных продуктов фенилацетиленида меди и комплекса между иодбензолом с иодидом меди (I). Предлагаемый способ позволяет получать фенилэтинил производные ароматических соединений при замещении иода в молекулах на фенилацетилен с использованием нанопорошка меди. Метод дает выходы целевых продуктов от 70% до 90%, значительно упрощает технологический процесс.

3.2 Синтез фенилацетиленовых производных на основе 9,10-дибром и 9,10-диод-антрацена с использованием нанопорошка меди

Мы проводили замещение брома (иода) в 9,10-дибром- и 9,10-диодантрацене с использованием новой системы катализаторов в разных растворителях: ДМФА, пиридин, диметиламин при 110-120 °С. Самый высокий выход получился с использованием ДМФА. Выход фенилацетиленового продукта 90-95%. Полученные результаты не только подтвердили, что реакционная способность иодпроизводных выше чем бром производных, но и представляет большие возможности применения нанопорошка меди в органических синтезах (*Синтезы с использованием нанопорошков меди осуществлялись совместно с к.х.н., с.н.с. Института физики высоких технологий ТПУ Журавковым С.П.*)

3.3. Синтез фенилэтинил- и стирилпроизводных на основе иодароматических соединений с использованием микроволнового излучения (МВИ) и палладия на угле

МВИ не оказывает влияния на пути протекания реакций, состав продуктов и энергию активации, но большая частота и эффективность соударений реагирующих молекул при объемном тепловом эффекте и отсутствии температурных градиентов в реакционной смеси способствуют ускорению реакций в открытой микроволновой системе. Нами было исследовано действие МВИ в реакциях замещения атомов брома в ароматических конденсированных углеводородах на иод и далее на замещение атомов иода на фенилацетиленовые и фенилэтиленовые группы. Из галогенпроизводных ароматических соединений иодпроизводные наиболее реакционно способны и их можно с успехом использовать в качестве полупродуктов в различных синтезах. Но в отличие от других иодаренов, иодсодержащие соединения с конденсированными бензольными кольцами не всегда бывают доступны. При прямом иодировании их выходы редко превышают 30%. Нами в реакцию вводились дибромпроизводные конденсированных ароматических углеводородов: 1,4-дибромнафталин, 2,7-дибромфлуорен, 3,8-дибромфлуорантен, 1,6-дибромпирен, 9,10-дибромантрацен. Оказалось, что применение МВИ ускоряет эту реакцию в десятки раз. Реакция проходит менее чем за 10 мин. С выходами продуктов 49-90 %. (Схема 6)

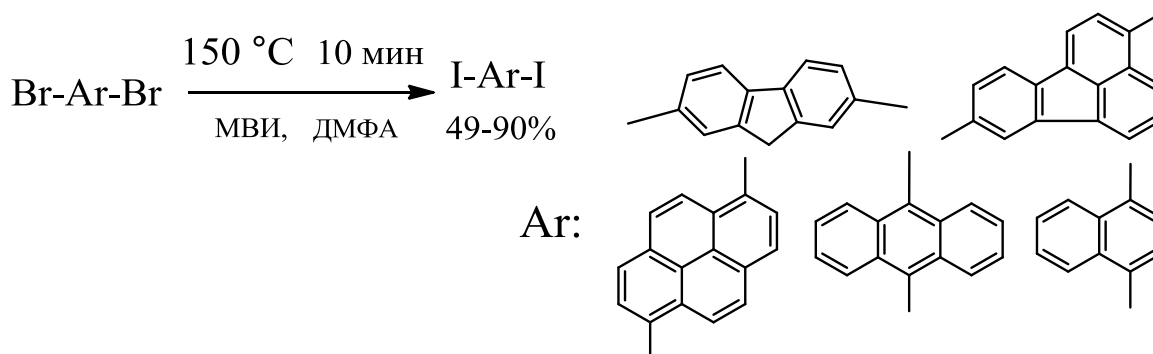


Схема 7: Синтез иодпроизводных из конденсированных арилбромидов

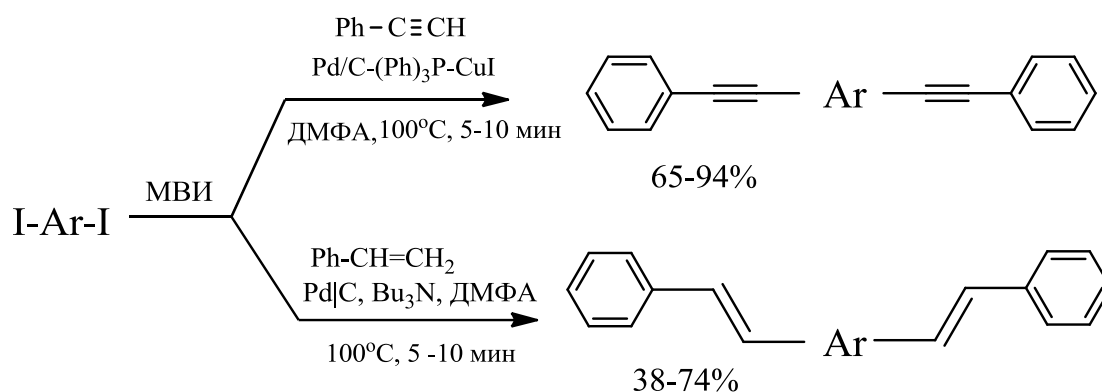


Схема 8: Синтез фенилэтинил- и стирилпроизводных конденсированных ароматических углеводородов с использованием МВИ

3.4. Синтез фенилацетиленовых и фенилэтиленовых соединений с использованием микроволнового излучения

Таблица 6. Время реакции, выходы, т. пл., длина волны флуоресценции фенилацетиленовых и фенилэтиленовых соединений, полученных при иницировании МВИ

Название соединения	Время синтеза мин.	Выход, %	Т.пл, °С,	Название соединения	Время синтеза мин.	Выход, %	Т.пл, °С,	$\lambda_{\text{фл}}$ нм
1,4-Ди(фенилэтинил)нафталин	5	81	155-156	3,8-Ди(фенилэтинил)флуорантен	8	94	206-207	413 390
1,4-Ди(стирил)нафталин	7	74	186-187	3,8-Ди(стирил)флуорантен	5	61	254-255	475 440
2,7-Ди(фенилэтинил)флуорен	10	65	242-244	3,8-Ди(фенилэтинил)флуорантен	8	94	206-207	371 392
2,7-Ди(стирил)флуорен	10	43	311-312	3,8-Ди(стирил)флуорантен	5	61	254-255	345 360 397
3,8-Ди(фенилэтинил)флуорантен	8	94	206-207	1,6-Ди(фенилэтинил)пирен	6	85	229-230	530
3,8-Ди(стирил)флуорантен	5	61	254-255	1,6-Ди(стирил)-пирен	10	38	222-224	575

3.5. Синтез фенилацетиленовых и стирилпроизводных бензоксазолов и бензимидазолов с использованием нанопорошка меди

Синтезы фенилацетиленовых и стирилпроизводных бензоксазолов и бензимидазолов с использованием нанопорошков меди были осуществлены в ДМФА, при 110-120°C, с сокатализатором иодидом меди и фенилацетиленом или стиролом. Но выходы фенилацетиленовых производных были не превышали 60%. Следует отметить, что при добавлении пиридина выход ацетиленовых производных увеличивался, но

добавки трифенилфосфина на выход продукта не влияли. Также проводились синтезы с МВИ, реакции завершались в течение короткого времени от 10 до 20 мин. Стирилпроизводные в подобных условиях получить не удалось. Большинство исследованных замещенных бензоксазола и бензимидазола являются хорошими флуорофорами, имеющими высокий квантовый выход флуоресценции. Областью излучения можно управлять положением (*орто*-, *мета*, *пара*-) и природой заместителя в фенильной группе азолов. Электронодонорные группы приводят к bathochromic сдвигу флуоресценции, электроноакцепторные к hypsochromic, но не влияют на квантовый выход. Флуоресцирующие производные были переданы для более детального изучения в Сибирский физико-технический институт при Национальном исследовательском Томском государственном университете. (Совместная работа проводилась под руководством д.ф.-м.н. профессора Копыловой Т.Н. и к.х.н., с.н.с. Самсоновой Л.Г.)

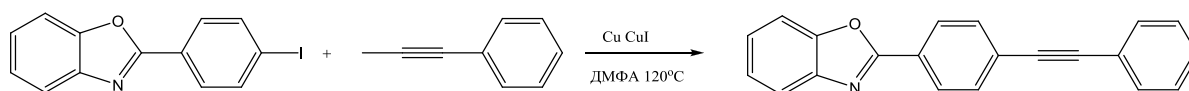


Схема 9: Синтез фенилацетиленового из 2-(2'-иодофенил)бензоксазолов с использованием нанопорошка меди

Таблица 7. Сравнение вариантов метода синтеза 4'-фенилэтинил-2-фенилбензоксазола конденсацией фенилацетилена и 4'-иод-2-фенилбензоксазола с использованием системы катализаторов – нанопорошка меди и CuI

№ метода	Реагенты и условия проведения реакций	Выход	№ метода	Реагенты и условия проведения реакций	Выход
1	нанопорошок меди и CuI 10 мл ДМФА, 120 °С, 2-8 ч	60-70%	4	нанопорошок меди и CuI 10 мл ДМФА, 120 °С, 10 мин МВИ	53%
2	нанопорошок меди и CuI 5мл пиридин, 5 мл ДМФА, 120 °С, 2-8 ч	62-75%	5	нанопорошок меди и CuI 5 мл пиридин, 5 мл ДМФА, 120 °С, 10 мин, МВИ	61%
3	нанопорошок меди и CuI, P(Ph) ₃ . 5мл пиридин, 5 мл ДМФА, 120 °С, 2-8 ч	52-70%	6	нанопорошок меди и CuI, P(Ph) ₃ . 5 мл пиридин, 5 мл ДМФА, 10 мин, МВИ	60%

ВЫВОДЫ

1. Получен новый иодирующий реагент из класса N-иодимидов – дииодверонал, который показал хорошую химическую и биологическую активность.
2. Экспериментально и теоретически с использованием квантово-химических расчетов исследовано галогенирование 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола
3. Показано, что метод конденсации аминоксенолов и фенилендиаминов с иодкарбоновыми кислотами для синтеза производных бензоксазолов и бензимидазолов экономичен, удобен и безопасен по сравнению с известными методами синтеза.
4. Показано, что в присутствии палладия на угле микроволновое излучение значительно ускоряет процесс конденсации арилиодидов со стиролом и фенилацетиленом и увеличивает выход продуктов.
5. Найден эффективный метод замещения иода на фенилэтинильные группы с использованием нанопорошков меди, а также палладия на угле при микроволновом излучении.
6. Впервые синтезированы соли арилдиазоний тозилатов на основе аминоксенолов бензоксазола и бензимидазола, содержащие в структуре флуоресцирующие фрагменты, которые могут найти применение в аналитических и биологических технологиях.

Основные содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Нгуен Х. М. Синтез амидных производных на основе 3-(2-Метил-1Н-Бензо[D]имидазол-5-ил) пропановой кислоты./ Атрощенко Ю. М., Блохин И. В., Нгуен Х. М., Власова Ю. Н., Шахкельдян И. В., Якунина И. Е.// Известия Тульского государственного Университета, Естественные Науки. 2010. Вып. 2. с. 243–251.
2. Нгуен Х. М., Хромато-масс-спектрометрическое исследование состава продуктов взаимодействия 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола с 2,4,6,8-тетрабром-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0] октан-3,7-дионом./ Чайковский В. К., Нгуен Х. М., Функ А. А. Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 317. № 3. 143-147с.
3. Нгуен Х. М., Взаимодействие Иодпроизводных конденсированных ароматических углеводов с фенилацетиленом, катализируемое палладием на угле./ Чайковский В. К., Нгуен Х. М., Сарычева Т. А., Портная В. В., Т. С. Кец.// Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 3. 137-139 С.

4. **Нгуен Х. М.** Синтез производных конденсированных ароматических углеводородов При использовании микроволнового излучения./ Нгуен Х. М., Портная В. В., Чайковский В. К., Сарычева Т. А., Копылова Т. Н., Самсонова Л. Г. // Известия Томского политехнического университета. 2012. Химия – Т. 321. – № 3. с. 189-192.
5. **Нгуен Х. М.** Взаимодействие 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола с 2,4,6,8-тетраидо-2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0] октан-3,7-дионом./ Чайковский В. К., Филимонов В. Д., Нгуен Х. М., Функ А. А. // Журнал Органической химии. - 2012 - Т. 48 - №. 6 - с. 784-786.
6. **Нгуен Х. М.** Синтез N,N-диидпроизводных 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты и исследование их иодирующих свойств./ Нгуен Х. М., Чайковский В. К.// Известия Томского Политехнического университета. – 2013. Химия – Т. 322. – № 3. с. 116-119.
7. **Nguyen H. M.** The Use Of Polyphosphoricacid In Synthesis Derivatives Of Benzoxazole. Program And Abstracts. / Nguyen H. M., Radchenko V. B. , Chaikovski V. K.// International Conference On Sciences And Social Sciences 2012: Innovation For Regional Development (Icsss 2012) 19th-20th July 2012 Rajabhatmahasarakham University, Mahasarakham, Thailand. 1844 p. 580-583 p.
8. **Нгуен Х. М.** Синтез и анализ спектров высокого разрешения ЯМР ^1H производных 3-(2-замещенных-1H-бензо[D]имдазол-5-ил)пропановой кислоты. / Нгуен Х. М., Блохин И. В.//XII Научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, студентов. Тезисы докладов. Часть I. ГОУ ВПО РХТУ Им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (Филиал). Новомосковске 2010. с - 133.
9. **Нгуен Х. М.** Взаимодействия 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола с галогенгликолурилами в уксусной кислоте. / Нгуен Х. М., Функ А. А., Филимонов В. Д., Чайковский В. К.//Материалы I Международной Российско-Казахстанской Конференции: «Химия И Химическая Технология» В Томском Политехническом Университете 26-29 Апрель 2011. – Томск: Изд-во Томского Политехнического Университета, 2011. – 877 с. с 404-406.
10. **Нгуен Х. М.** Синтез 2-(Иодфенил) бензоксазола. / Нгуен Х. М., Шевкова Н. В., Кожухова М. В.//XII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых с международным участием, ТПУ, Томск, 2011. Секция 2. Химия и химическая технология органических веществ и материалов. 177-178 с.
11. **Нгуен Х. М.** Синтез иодпроизводных бензоксазола и анализ их масс-спектров./ Нгуен Х. М., Шевкова Н. В., Кожухова М. В.// Научная Инициатива иностранных студентов и аспирантов Российских Вузов: Сборник докладов IV Всероссийской научно-практической конференции. Томск, 24 - 26 Мая 2011 Года. Томск: Издательство ТПУ, 2011. 639 с. с 369-371.
12. **Нгуен Х. М.** Получение дифенилэтинил и стирилпроизводных антрацена. / Нгуен Х. М., Портная В. В., Билибина М. В.// XII Всероссийская Научно-практическая конференция студентов и молодых ученых с международным

- участием, ТПУ, Томск, 2011. Секция 2. Химия и химическая технология органических веществ и материалов. 194-195 с.
13. **Нгуен Х. М.** Конденсация стирола с ариллодидами при микроволновом иницировании. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия. Менделеев-2012. Органическая химия. Шестая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы Докладов. – СПб. : Издательство Соло, 2012. с 367-368 - 544 с.
 14. **Нгуен Х. М.** Синтез производных бензоксазола с использованием полифосфорной кислоты. Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов: Сборник Докладов V Всероссийской научно-практической конференции. В 2 Т. Т. 1 / Томский политехнический университет. – Томск, 25 - 27 апреля 2012 года. Томск: Издательство ТПУ, 2012. – 419 с. 367-369 с.
 15. **Нгуен Х. М.** Использование микроволнового реактора в органическом синтезе./ Нгуен Х. М., Портная В. В., Сарычева Т. А., Турова Я. О. // Научная Инициатива иностранных студентов и аспирантов Российских вузов: Сборник докладов V Всероссийской научно-практической конференции. В2 Т. Т. 1 // Томский политехнический университет. – Томск, 25 - 27 апреля 2012 г. Томск: Издательство ТПУ, 2012. – 419 с. 370-371 с.
 16. **Нгуен Х. М.** Взаимодействие 1,3,5-три-*трет*-бутилбензола с диодвероналом./ Нгуен Х. М., Григорьева А. А. // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия И Химическая технология в XXI веке». Том 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. с. 166-168.
 17. **Нгуен Х. М.**, Получение флуоресцентных производных бензимидазола./ Нгуен Х. М., Маркова Т. С.// Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л. П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология В XXI Веке». Том 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 327 с. 185-187 с.
 18. **Нгуен Х. М.** Технологические подходы к микроволновому синтезу органических продуктов. / Нгуен Х. М., Сарычева Т. А., Турова Я. О., Чайковский В. К.// Тезисы докладов XIV международной научно-технической конференции «Наукоемкие Химические Технологии-2012» (21-25 Мая 2012 г., Тула – Ясная Поляна – Куликово Поле) // Моск. гос. ун-т тонкой хим. технологии им. М. В. Ломоносова. – М.: Издательство МИТХТ, 2012. 566 с. 151 с.
 19. **Нгуен Х. М.** Синтез и спектрально-люминесцентные свойства замещенных бензоксазола. / Нгуен Х. М., Самсонова Л. Г., Котов А. А., Чайковский В. К.// Сборник статей. материалы общероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 80-летию химического факультета

Томского государственного университета «Полифункциональные химические материалы и технологии». 22-24 Мая 2012. 375 с. 207-208 с.

20. **Нгуен Х. М.** Синтез аминопроизводных 2-фенилбензимидазола и 2-фенилбензоксазола / Нгуен Х. М., Нгуен Т. Х.// Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 23-26 апреля 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - с. 406-407.
21. **Нгуен Х. М.** Синтез нового иодирующего реагента 1,3-дииод-5,5-диэтилбарбитуровой кислоты / Нгуен Х. М., Нгуен Т. Х., Задорожная Ю. И., Саитбатталова Л. И. //Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов X Международной конференции студентов и молодых ученых, Томск, 23-26 Апреля 2013. - Томск: Тпу, 2013 - с. 403-405.
22. **Нгуен Х. М.** «The Novel Synthesis Method Of Derivatives Of Azoles». / Нгуен Х. М., Задорожная Ю. И., Саитбатталова Л. И., Нгуен Т. Х.// VII Всероссийский смотр-конкурс научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов, Томск , 24-26 Апреля 2013 г.
23. **Nguyen H. M.** Synthesis Phenyl Ethynyl Derivatives of Aromatic Compounds using CU (I) Andcui. / Nguyen H. M., Tchaikovsky V. K., Zhuravkov S. P.// сборник работ IV международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий». 25-28 июня 2013. институт химии твердого тела и механохимии новосибирск. p 190.
24. **Nguyen H. M.** Spectral And Luminescence Properties of Benzoxazoles And Benzimidazoles Derivatives In Solutions. / 24. Nguyen H. M., Samsonova L.G., Kopylova T. N., Chaikovskii V. K.// The 11th International conference «Atomic and molecular pulsed lasers»: Abstracts / Eds. M. Gerasimova, E. Kiselyova And A. Klimkin: Publishing house of iao sb ras, 2013.130 p. p 69.