

окислительной демеркаптанизации у кластерного соединения общей формулы $C_{18}H_{15}MnFeOCl_2$. Следовательно, привлекая данные табл. 1, можно предположить, что каталитическую активность в процессе окислительной демеркаптанизации при температурах не превышающих $100^{\circ}C$ будут проявлять координационные комплексы металлов переменной валентности, в отличие от соединений, например простых или сложных оксидов, в которых он имеет ковалентную связь.

Таким образом, при выборе потенциально каталитически активного компонента гетерогенного катализатора следует руководствоваться следующими представлениями о его примерной структуре: вещество должно содержать атомы с неподеленной электронной парой (O, N и т.д.), по средствам которых осуществляется координационная связь с металлом-катализатором переменной валентности.

Библиографический список

1. Л.И. Матиенко; Л.А. Мосолова; Г.Е. Заиков Металлокомплексный катализ в окислительных процессах. Кинетика и механизм. // Вестник МИТХТ, 2009, т. 4, № 6.
2. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: Даффа-Меди Х46 // Ред.кол.: Кнунянц И. Л. (гл. ред.) и др. -М.: Сов. энцикл., 1990.-327 с.
3. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В. Соли переходных металлов как катализаторы окисления n-додекантиола-1 кислородом воздуха. // Кокс и химия.-2005.-№11-с.30-35.
4. Вержичинская С.В., Мостовая У.Л., Тройников А.Д., Яровая О.В. Процесс каталитического окисления меркаптанов. // Успехи химии и химической технологии. Том XXVI. Москва, 2012. С. 53 –57.
5. Пат. 2310679 РФ. Способ демеркаптанизации керосиновых фракций // Мудунов А.Г.; Сулейманов Г.З.; Шахтактинский Т.Н.; Алиев А.М.; Литвишков Ю.Н.; Горлов Е.Г.; Нефедов Б.К. Оpubл. 21.07.2006.

УДК 547.657:547.584

И.В. Гончарова, В.С. Мирошников, А.А. Ивлев, В.П. Перевалов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА, СОЕДИНЕНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ФРАГМЕНТ 1,8-НАФТАЛИМИДА, ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИСФЛУОРОФОРНЫХ СИСТЕМ

Осуществлен синтез N-алкилмоноимидов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты, симметричных N,N'-бис-(алкил)диимидов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты и несимметричных алкилдиимидов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Оптимизирована методика синтеза несимметричных N-алкил-N'-1,4-аминобутилдиимидов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Синтезированы два бисфлуорофора, содержащих фрагмент 1,8- нафталимида.

The synthesis of N-alkilmonoimides naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid, symmetrical N, N'-bis (alkyl) naphthalene diimide-1,4,5,8-tetracarboxylic acid and unsymmetrical alkildiimides naphthalene-1, 4 ,5,8-tetracarboxylic acid was implemented. The technique of synthesis asymmetrical N-alkyl-N'-1,4-aminobutildiimidov naphthalene-1,4,5,8-tetracarboxylic acid was perfected. Two bis-fluorophores, containing 1,8-naphtalimide fragment was obtained.

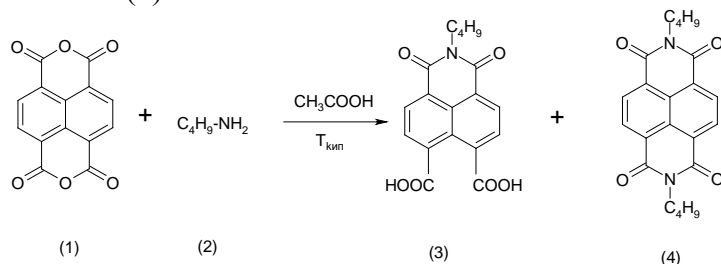
Соединения, содержащие фрагмент 1,8-нафталимида являются эффективными люминофорами, интенсивность люминесценции которых зависит от структурных факторов, природы N-арильного или N-алкильного фрагментов и заместителей в ароматической системе. Известно, что большинство N-арилимидных производных нафталимида, а также нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты ограничено растворимы в ма-

лополярных растворителях, что затрудняет их применение в некоторых областях клинической терапии. Одним из способов устранения данного недостатка могло бы быть введение «длинного» алифатического радикала в структуру люминофора.

В настоящее время синтезировано много органических люминофоров. Тем не менее, непрерывно ведется поиск новых соединений. Это связано с тем, что для решения различных практических задач с помощью люминофоров нужны вещества, обладающие не только высоким коэффициентом преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и комплексом других свойств: термо- и светостойкостью, определенным светом люминесценции, растворимостью в требуемых растворителях, химической активностью или, наоборот, инертностью [1].

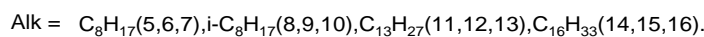
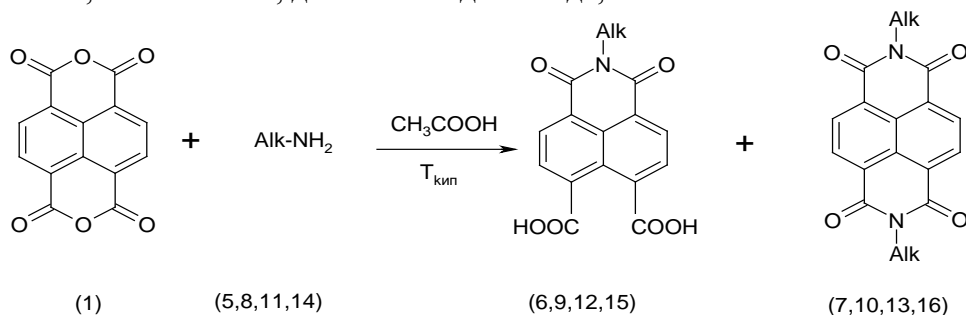
В последнее время интересными направлениями для развития исследований нафталимидов являются перенос электронов и энергии, поэтому разработка методов синтеза замещённых диимидов, в том числе и не симметричных, нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой, а также создание бис-флуорофорных систем является весьма перспективным.

Первым этапом нашей работы было получение моно- и бис- алкилимидов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты. Взаимодействием ангидрида (1) с бутиламином (2) в соотношении 1:1 нами были синтезированы N,N-бис-(бутил)диимид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (4) и N-бутилимид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (3).



Реакции проводили в кипящей ледяной уксусной кислоте в течение 8 часов. Окончание реакции определяли хроматографически. После разбавления реакционной массы водой выпал белый осадок – смесь моно- 3 и бис-имидов 4. Для выделения моноимида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 3, полученную реакционную массу обрабатывали 10%-ным раствором карбоната натрия (кипячение в течение часа), не растворившийся во время кипячения диимид отфильтровывали, а фильтрат после охлаждения подкисляли. Выпавший при этом осадок – моноимид также отфильтровывали. Целевым продуктом являлся моноимид, выход которого не был количественным.

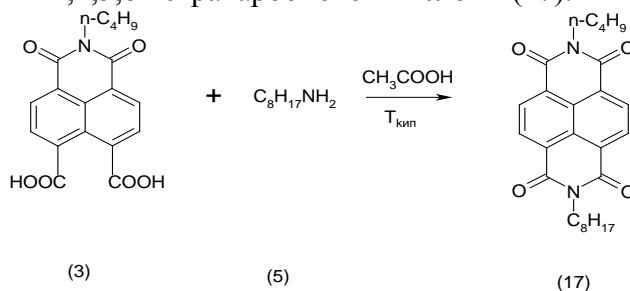
Строение соединений 3 и 4 было подтверждено данными ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В частности в ИК-спектре содержатся характеристические полосы поглощения для -C=O: 1698 см⁻¹ и 1658 см⁻¹ и 1701 см⁻¹ и 1654 см⁻¹ для моно- и ди-имида, соответственно. Так же были записаны электронные спектры поглощения (ЭСП) в которых имеются полосы поглощения, максимумы которых находятся при 235 и 340 нм и 236, 358 и 378 нм, для моно- и ди- имида, соответственно.



Далее был осуществлен синтез моно- и бис-имидов взаимодействием ангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 1 с алифатическими аминами (2,5,8,11,14) в соотношении 1: 1.

Строение полученных моно- и ди- алкилимидов было подтверждено данными ИК- спектроскопии. В ИК- спектрах имеется смещение характеристических полос поглощения -C=O групп в область меньших волновых чисел, от исходного ангидрида (-C=O 1780 и 1766 см^{-1}), а также наблюдается большее расщепление между полосами. Из электронных спектров поглощения видно, что характер (количество максимумов поглощения, их интенсивность и область нахождения) полос поглощения для всех моноимидов имеет определенную закономерность – характерно наличие 2-х полос поглощения в областях $235\text{-}240$ и $335\text{-}340$ нм, первый максимум в 3-4 раза интенсивнее второго. Для диимидов также прослеживается закономерность в характере полос ЭСП: 3 полосы поглощения в областях $232\text{-}236$, 358 и 378 нм, первый максимум также гораздо интенсивнее последующих двух.

Несимметричные имиды нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты в литературе практически не описаны, хотя их использование в химии люминофоров имеет большой потенциал. Исходя из этого, нами был получен несимметричный N,N'-диалкилимид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (17).



Реакция взаимодействия N-бутилмоноимида нафталин – 1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 3 с октиламином 5 проводилась в среде кипящей ледяной уксусной кислоты в течение 6 часов. После завершения реакции реакционную массу обрабатывали горячим 10 %-ным раствором карбоната натрия для удаления следов не прореагировавших моноимидов.

Строение соединения 17 было подтверждено данными ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В ИК-спектре соединения 17 присутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы при 1705 и 1658 см^{-1} . В ЭСП зарегистрированы три полосы поглощения, максимумы которых при 236 , 358 и 378 нм соответствуют области поглощения диимидов (рис. 1).

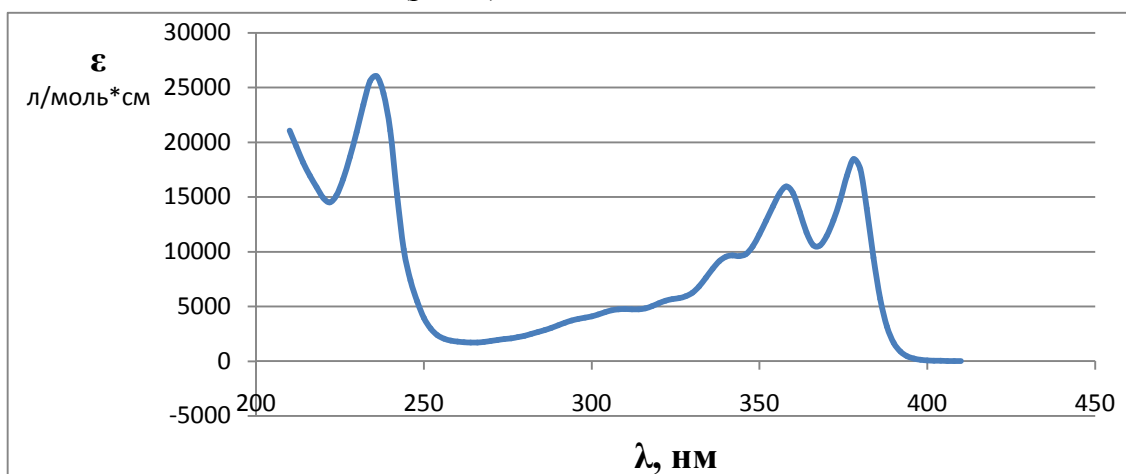
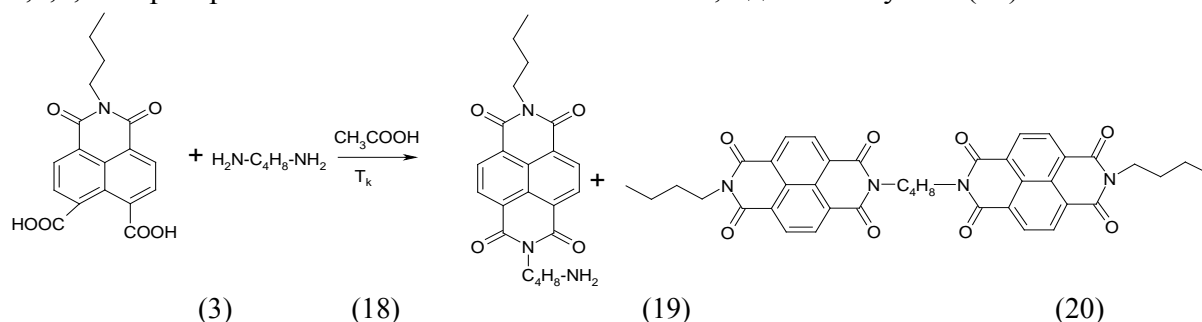


Рис. 1. Электронный спектр поглощения N-Бутил-N'-октилдиимида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты (17)

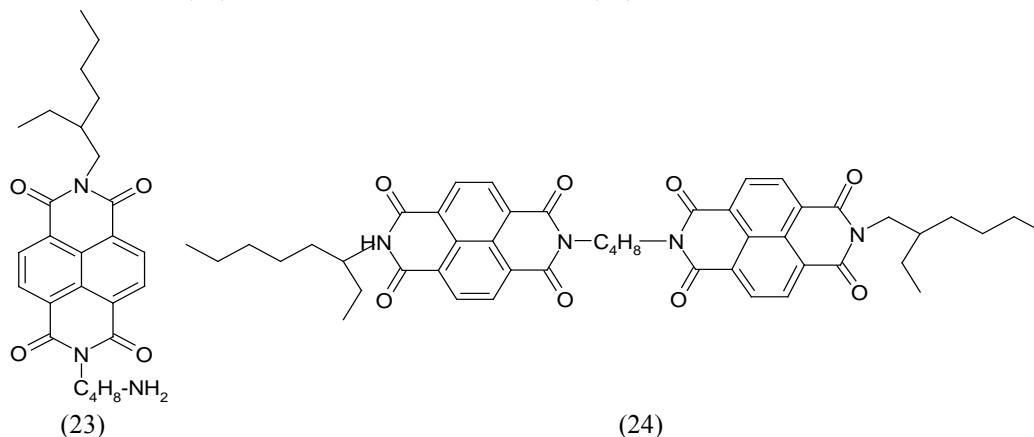
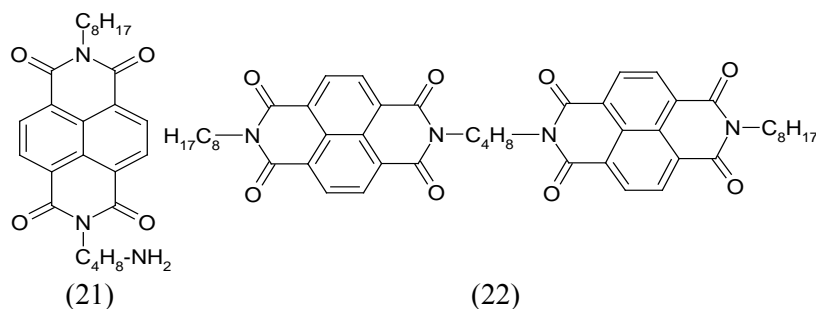
Следующим этапом нашей работы было получение симметричных бис-флуорофорных соединений.

Синтез диимида (19) осуществлен взаимодействием N-бутилимида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 3 с 10 избытком 1,4-диаминобутана (18).



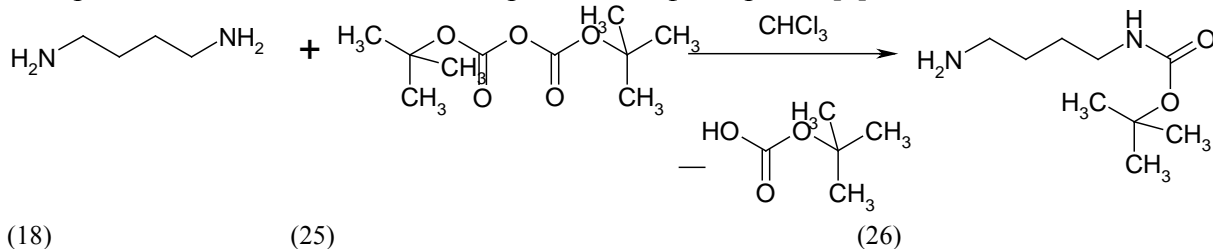
Реакция проводилась в среде кипящей уксусной кислоты в течение 7 часов. Окончание реакции определяли хроматографически. После разбавления реакционной массы водой получен осадок, содержащий симметричный бис-флуорофор 20 и получающийся побочно бис-имид 19. Затем смесь нейтрализовали едким натром, экстрагировали хлороформом и после упаривания получили основной продукт реакции N-бутил-N'-1-аминобутил-бис-имид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 20.

По аналогии были синтезированы следующие соединения:

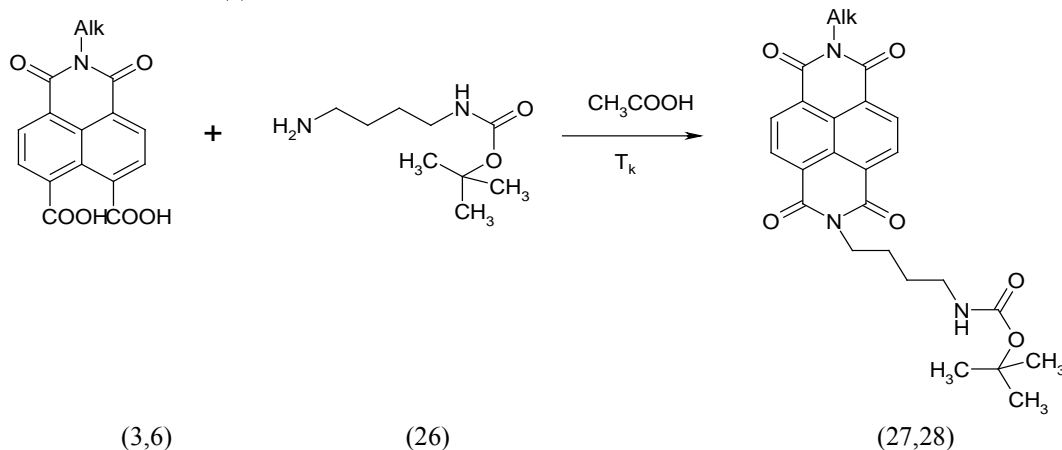


Разделение конечных продуктов проводилось на колонке с силикагелем, в качестве элюента была смесь – хлороформ-этанол-уксусная кислота в соотношении 10:2:0,1. Структура данных соединений была подтверждена данными масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии. На ИК- спектрах видно, что карбонильные полосы расположены в том же узком интервале по оси волновых чисел, что и у бис-имидов и с таким же расщеплением между собой. ЭСП также имеют характерные для бис-имидов три максимума поглощения в тех же областях длин волн, но в отличие от бис-имидов возросла интенсивность второй и третьей полос поглощения увеличена в 1,5 раза вследствие присутствия двух одинаковых хромофоров.

Для синтеза бис-флуорных систем нам был необходим бис-имид со свободной NH₂ – группой, поэтому предпринята попытка защитить одну из аминогрупп исходного 1,4-диаминобутана (23). К диаминобутану, растворенному в хлороформе, при охлаждении прибавили (Boc)₂O, также растворенный в хлороформе, далее выдерживали реакционную массу при комнатной температуре. По окончании выдержки выпал белый осадок, который был отфильтрован [2].

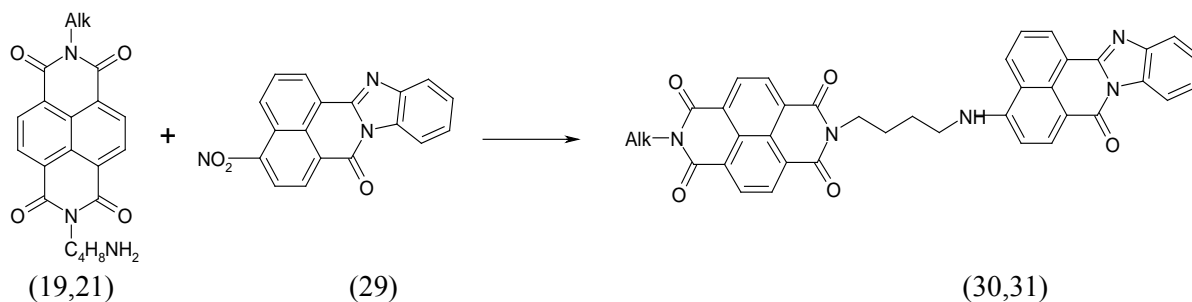


Строение соединения 26 было подтверждено данными ¹H ЯМР–спектроскопии и ИК–спектроскопии. Далее был получен бокированный N-бутил-N'-(4-аминобутил)диимид нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты 27 кипячением в уксусной кислоте соединений 3 и 26.



где Alk = C₄H₉ (3, 27), C₈H₁₇ (6, 28).

Защиту с аминогруппы снимали с помощью раствора HCl в диоксане. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали 10%-ным раствором NaOH. На основе соединений со свободной аминогруппой были синтезированы несимметричные бис-флуорофорные системы.



где Alk = C₄H₉ (19, 30), C₈H₁₇ (21, 31).

Реакции проводили в уксусной кислоте при кипении в течение 16 часов, окончание реакции определили хроматографически. Далее реакционную массу разбавляли водой, при этом выпадал осадок, который промывали водой и отфильтровывали.

Структура полученных соединений была подтверждена данными масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Библиографический список

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
2. D.Muller, I.Zeltser, G. Bitan, C. Gilon.// J. Org. Chem. – 1997. – Vol.62. – P. 411 – 416.

УДК 543.242.3

М.С. Воронов, Ю.В. Александрова, И.А. Коняева, А.П. Большаков

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАДМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Представлены способы количественного определения надмуравьиной кислоты иодометрическим и потенциометрическим методами. Показана практическая применимость методов для определения надмуравьиной кислоты в водном растворе.

Methods of performic acid by iodometric and potentiometric means quantitative determination were presented. Practical usability of methods of determination of performic acid in water solution was shown.

Растворы перекиси водорода (H_2O_2) и муравьиной кислоты ($HCOOH$) широко применяют в качестве эпоксилирующего агента в промышленной органической химии. Активным агентом в такой системе является надмуравьиная кислота, образующаяся *in situ*. Процесс протекает в гетерофазной системе. Надмуравьиная кислота образуется в водной фазе, а реакция эпоксидирования протекает в органической фазе. Для математического моделирования процесса необходимо знать абсолютные концентрации надкислоты по фазам реакционной смеси. Однако, в силу нестабильности и высокой реакционной способности надкислоты, её аналитическое определение представляет собой сложную задачу.

Обычно определение надмуравьиной кислоты в присутствии H_2O_2 проводят последовательным титриметрическим определением H_2O_2 (перманганатометрией или цериметрией) и затем суммарно надкислоту и H_2O_2 титруют иодометрическим методом [1, 2, 3, 4]. Концентрацию муравьиной кислоты определяют отдельно. Как правило, в работах приводят данные только для водных растворов. Главным недостатком представленных методик является то, что искомые величины получают при обработке абсолютных значений двух или трех анализов, ошибки определения которых суммируются.

В настоящей работе предлагается использовать различие в реакционной способности надмуравьиной кислоты и H_2O_2 , т. е. проводить прямое определение надмуравьиной кислоты в присутствии H_2O_2 и муравьиной кислоты в водном растворе. Сам способ состоит из двух титрований: модифицированного иодометрического метода определения надкислоты и H_2O_2 и потенциометрического определения надкислоты и муравьиной кислоты.

В основе первого метода лежит различная реакционная способность надкислоты и перекиси водорода в реакции с иодидом калия в кислой среде [5].

Методика количественного определения надмуравьиной кислоты в присутствии перекиси водорода.

В 100 мл коническую колбу поместить 10 мл уксусной кислоты и 10 мл дистиллированной воды. Затем в полученную смесь приливают навеску анализируемой пробы и 2 мл раствора KI и включают секундомер. Титруют выделяющийся иод раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски раствора. Как только вновь появляется окраска раствора - записывают время t_1 и количество пошедшего титранта x_1 . В таком темпе (появление – исчезновение окраски) титрование ведётся в течение 2-4