

## СИНТЕЗ 1,6-БИС(1-БРОМГЕКСИЛ)-2,3-7,8-ДИБЕНЗПИРЕН-1,6-ХИНОЛА

Д.А. Жеребцов<sup>1</sup>, С.А. Найферт<sup>1</sup>, М.А. Полозов<sup>1</sup>, Д.Е. Живулин<sup>1,2</sup>,  
В.Е. Живулин<sup>1,3</sup>, С.В. Мерзлов<sup>1</sup>, В.В. Авдин<sup>1</sup>, В.Г. Захаров<sup>1</sup>, Г.Г. Кораблев<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

<sup>2</sup> ФГУП «Предприятие по обращению с радиоактивными отходами «РосРАО», г. Челябинск, Россия

<sup>3</sup> Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет, г. Челябинск, Россия

<sup>4</sup> Индивидуальный предприниматель, г. Челябинск, Россия

Описано получение нового соединения 1,6-бис(1-бромгексил)-2,3-7,8-добензпирен-1,6-хинола, его оптический и ИК-спектр, элементный состав и побочные продукты.

*Ключевые слова:* антроновый краситель, 2,3,7,8-добензпирен-1,6-хинон, 1,6-дибромгексан, алкилирование, дитионит натрия, ИК-спектр, видимый спектр, элементный анализ.

### Введение

Тяжелые полициклические ароматические соединения приобретают всё большее значение благодаря уникальным свойствам, позволяющим использовать их как компоненты жидких кристаллов, микропористых органических и металлоорганических структур, красителей, фотосенсибилизаторов солнечных элементов, органических полупроводников [1, 2]. Крайне низкая растворимость тяжелых ароматических полициклических углеводородов в любых растворителях кроме олеума представляет собой экспериментальную сложность для получения их монокристаллов и проведения синтеза их производных. Это объясняет крайне малое количество решённых кристаллических структур подобных соединений в кристаллографической базе данных CCSD. Повысить растворимость возможно присоединением алифатических или полярных групп к ароматическому ядру. Получение монокристалла из раствора и решение структуры рентгеновскими методами позволит провести квантовохимические расчёты и описать электронную структуру и свойства такого соединения.

### Экспериментальная часть

Одним из хорошо известных полициклических соединений является 2,3-7,8-добензпирен-1,6-хинон  $C_{24}H_{12}O_2$  (рис. 1), относящийся к классу антроновых красителей и имеющий в отечественной литературе название кубовый золотисто-желтый ЖХД [3]. Далее он обозначен как **1**. До настоящего времени его структура была неизвестна. В данной работе описано получение и краткая характеристика его производного: 1,6-бис(1-бромгексил)-2,3-7,8-добензпирен-1,6-хинола (далее **2**, рис. 1).

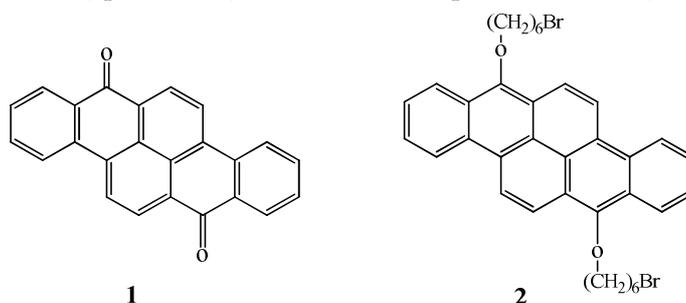


Рис. 1. Структура 2,3-7,8-добензпирен-1,6-хинона (1) и 1,6-бис(1-бромгексил)-2,3-7,8-добензпирен-1,6-хинола (2)

Присоединение к данной молекуле бромгексильных радикалов позволит далее провести синтез других производных путём замещения атомов брома. Предлагаемый синтез наиболее эффективно можно провести в одном реакторе в две стадии:

- 1) восстановление карбонильных групп дитионитом натрия в щелочной среде [3],
- 2) присоединение 1,6-дибромгексана (ДБГ) к фенолятной форме **1** [4].

**1,6-бис(1-бромгексил)-2,3-7,8-дибензпирен-1,6-хинол.** К 3,3 г **1** (10 ммоль), помещённого в круглодонную колбу, прилили 5,5 мл раствора КОН (200 г/л), добавили 10 мг бромида цетилтриметиламмония (для ускорения массопереноса между органической и водной фазами), 15 мл раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (200 г/л) и 5 мл  $\text{H}_2\text{O}$  (для облегчения образования раствора). Все последующие манипуляции проводили, ограничивая доступ воздуха в колбу, для предотвращения окисления восстановленной формы **1**. Далее включили мешалку и нагрели колбу до 40 °С. Поскольку не весь краситель перешел в фенолят (в малиновом растворе присутствовало небольшое количество желтой суспензии исходного красителя), в колбу дополнительно добавили порциями 6 мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (200 г/л) и 6 мл КОН (200 г/л). К полностью восстановленному красителю (малиновый раствор) добавили 64 мл (100 г, 410 ммоль) ДБГ одной порцией и подняли температуру до 70 °С. Через 2 часа в водной фазе образовалось небольшое количество жёлтой суспензии, внешне похожей на исходный краситель **1**. Поэтому в колбу добавили еще 4 мл  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (200 г/л, в сумме 29 ммоль) и 5 мл КОН (200 г/л, в сумме 59 ммоль), после чего цвет суспензии не изменился. Это показало, что исходный краситель полностью израсходован, а жёлтая суспензия состоит из продуктов реакции. После этого нагревание было прекращено и колба свободно охлаждалась до комнатной температуры. После охлаждения из коричневой органической фазы выделилось ещё некоторое количество жёлтого осадка **2**.

### Обсуждение результатов

Для анализа продуктов были разделены водная и органическая фазы, после чего они были отфильтрованы. Жёлтый осадок из органической фазы был промыт толуолом и высушен для элементного анализа. Толуольный промывной раствор был высушен, после чего из него ацетоном был экстрагирован растворимый продукт **2**. При этом удалось разделить жёлтый раствор основного продукта синтеза и коричневый остаток, нерастворимый в ацетоне, предположительно являющийся смолой, состоящей из олигомеров, получаемых как побочный продукт присоединения ДБГ. Фильтрат из водной фазы также был высушен для анализа.

Раствор продуктов реакции в ДБГ был очищен от смолы путем препаративной хроматографии на силикагеле в среде толуола, суммарный выход составил около 10 % от теоретического.

Элементный анализ был проведен с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра Oxford INCA X-max 80. Анализ показал (табл. 1), что соединение соответствует теоретически рассчитанной формуле, с поправкой на систематическое завышение содержания легких элементов (С, О), характерное для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа.

Таблица 1  
Состав желтых игольчатых кристаллов, выделенных из органической фазы, масс. %

| С     | О     | Na   | S    | Cl   | K    | Fe   | Br    | Итого  |
|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|--------|
| 70,92 | 10,71 | 0,64 | 0,84 | 0,19 | 0,89 | 0,23 | 15,57 | 100,00 |

Анализ смолы (табл. 2), подтвердил присутствие небольшого количества брома, что ожидалось для цепочечных олигомеров присоединения нескольких молекул **1** и ДБГ.

Таблица 2  
Состав смолы, выделенной путем промывки высушенной толуольной вытяжки ацетоном и водой, масс. %

| С     | О     | Si   | S    | Cl   | K    | Ca   | Fe   | Br   | Итого  |
|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| 79,08 | 13,48 | 0,23 | 0,30 | 0,92 | 0,05 | 0,07 | 0,09 | 5,79 | 100,00 |

В солях, оставшихся после высушивания фильтрата водной вытяжки (табл. 3), найдены элементы, ожидаемые в составе продуктов синтеза, предположительно  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KBr}$ .

Таблица 3  
Состав неорганических солей, выделенных из водной фазы, масс. %

| O     | Na    | S     | K     | Br    | Итого  |
|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 45,95 | 17,34 | 13,28 | 12,31 | 11,13 | 100,00 |

Спектр поглощения **2** (рис. 2) в видимом диапазоне был измерен в растворе толуола, являющемся хорошим растворителем для **2**. Раствор имел лимонно-жёлтую окраску, с зелёной флуоресценцией, особенно сильно проявляющейся при ультрафиолетовом освещении. Раствор смолы в толуоле имел коричневую окраску со слабой зелёной флуоресценцией. Спектр смолы в видимом диапазоне близок к **2**, однако все пики поглощения смолы систематически смещены в более коротковолновую область.

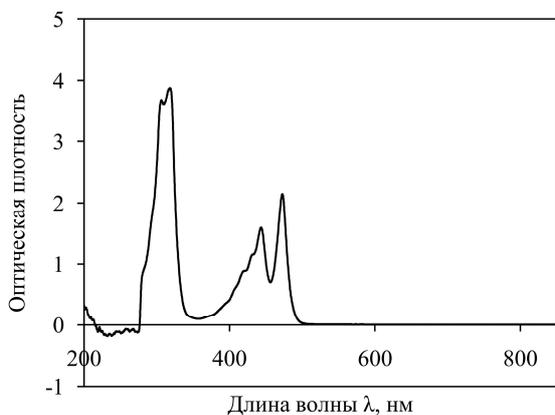


Рис. 2. Спектр поглощения толуольного раствора **2** в видимом диапазоне

В спектре поглощения **2** можно выделить четыре основные линии: 306,0, 318,0, 443,5, 472,5 нм, а также более слабые линии: 293, 393, 406, 419, 431 нм.

Инфракрасные спектры **1** и **2** (рис. 3), полученные в таблетках KBr, имеют большое сходство. Можно отметить, что интенсивность колебаний карбонильных групп около  $1500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$  и атомов ароматического ядра около  $900\text{--}1300\text{ см}^{-1}$

заметно уменьшилась в **2**, а в дополнение к слабому сигналу ароматических протонов около  $3050\text{ см}^{-1}$  добавились сильные полосы от алифатических протонов около  $2850\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ .

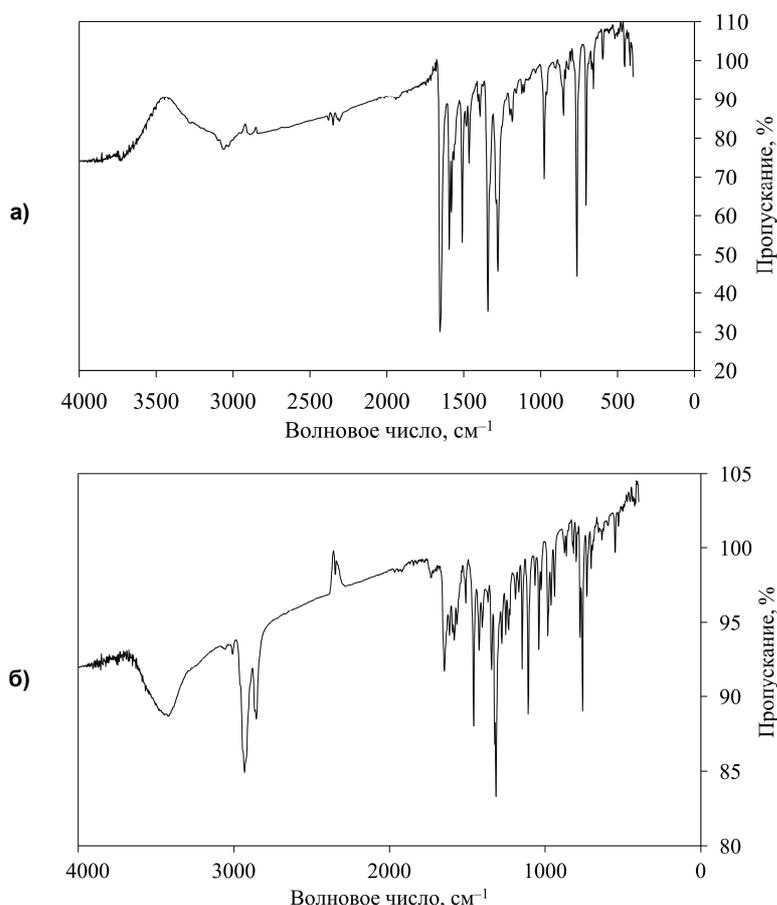


Рис. 3. Спектры пропускания **1** (а) и **2** (б) в ИК диапазоне

Рентгенофазовый анализ **1** и **2** показал, что это два различных соединения (рис. 4). Пики **1** более широкие, чем **2**, поскольку **2** сравнительно лучше растворим и поэтому лучше кристаллизован.

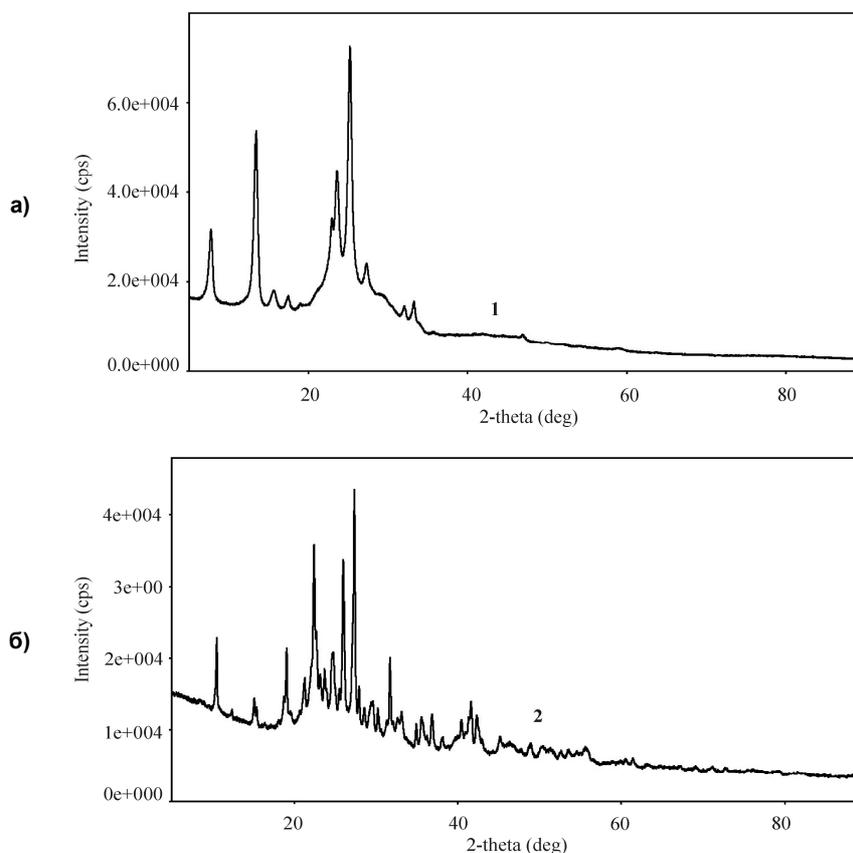


Рис. 4. Рентгенограммы **1** (а) и **2** (б)

### Выводы

Успешно осуществлен синтез бромгексильного производного карбонильного ароматического полициклического соединения. Разработанный способ открывает возможность для получения новых производных 2,3,7,8-дибензпирен-1,6-хинола.

Статья выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02.А03.21.0011. Анализ свойств соединений проведен в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» ЮУрГУ.

### Литература

1. Wu, J. Chemistry of Functional  $\pi$ -Systems Current Organic Chemistry – 2010. – V. 14. – P. 2016–2016. DOI: 10.2174/138527210793351625.
2. Conjugated Organic Framework with Three-dimensionally Ordered Stable Structure and Delocalized  $\pi$ -Clouds / J. Guo, Y. Xu, S. Jin et al. // Nature Communications – 2013. – V. 4. – P. 1–8. DOI: 10.1038/ncomms3736.
3. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей: Учеб. для вузов. / Б.И.Степанов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
4. Synthesis and Photovoltaic Properties of a Donor-acceptor Double-cable Polythiophene with High Content of C60 Pendant / Z. Tan, J. Hou, Y. He et al. // Macromolecules – 2007. – V. 40. – P. 1868–1873. DOI: 10.1021/ma070052+.

**Жеребцов Дмитрий Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zherebtsov\_da@yahoo.com

**Найферт Сергей Александрович** – студент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: sergeynaifert@mail.ru

**Полозов Максим Александрович** – студент кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: football-ball@mail.ru

**Живулин Дмитрий Евгеньевич** – ведущий специалист службы радиационной безопасности Челябинского отделения филиала «УТО» ФГУП «РосРАО» 454080 г. Челябинск, ул. Сони Кривой, д. 45, инженер УНИД, Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zhivulin-74@mail.ru

**Живулин Владимир Евгеньевич** – кандидат физико-математических наук, инженер УНИД, Южно-Уральский государственный университет, ассистент кафедры физики, Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: zhivulinve@mail.ru

**Мерзлов Сергей Владимирович** – инженер кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: r.j.bourque@mail.ru

**Авдин Вячеслав Викторович** – доктор химических наук, заведующий кафедрой экологии и химической технологии, директор НОЦ «Нанотехнологии», Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: avdinvv@susu.ru

**Захаров Валерий Григорьевич** – инженер кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76. E-mail: bakr@74.ru

**Кораблев Глеб Георгиевич** – индивидуальный предприниматель. 454092 г. Челябинск, ул. Шаумяна, 91. E-mail: vvk@csu.ru

Поступила в редакцию 28 сентября 2017 г.

DOI: 10.14529/chem170406

## SYNTHESIS OF 1,6-BIS(1-BROMOHEXYL)-2,3-7,8-DIBENZOPYREN-1,6-QUINOL

D.A. Zherebtsov<sup>1</sup>, zherebtsov\_da@yahoo.com

S.A. Naifert<sup>1</sup>, sergeynaifert@mail.ru

M.A. Polozov<sup>1</sup>, football-ball@mail.ru

D.E. Zhivulin<sup>1,2</sup>, zhivulin-74@mail.ru

V.E. Zhivulin<sup>1,3</sup>, zhivulinve@mail.ru

S.V. Merzlov<sup>1</sup>, r.j.bourque@mail.ru

V.V. Avdin<sup>1</sup>, avdinvv@susu.ru

V.G. Zakharov<sup>1</sup>, bakr@74.ru

G.G. Korablev<sup>4</sup>, vvk@csu.ru

<sup>1</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>2</sup> FSUE «Radioactive Waste Management Enterprise RosRAO»,  
Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>3</sup> South Ural Humanitarian Pedagogical State University, Chelyabinsk, Russian Federation

<sup>4</sup> Individual entrepreneur, Chelyabinsk, Russian Federation

The synthesis of a new compound 1,6-bis(1-bromohexyl)-2,3-7,8-dibenzopyrene-1,6-quinol has been described, together with its optical and IR spectra, elemental composition and the by-products.

*Keywords:* anthrone dye, 2,3,7,8-dibenzopyrene-1,6-quinone, 1,6-dibromohexane, alkylation, sodium dithionite, IR spectrum, visible spectrum, elemental analysis

### References

1. Wu J. Chemistry of Functional  $\pi$ -Systems. *Current Organic Chemistry*, 2016, vol. 14, pp. 2016–2016. DOI: 10.2174/138527210793351625.
2. Guo J., Xu Y., Jin S., Chen L., Kaji T., Honsho Y., Addicoat M., Kim J., Saeki A., Ihee H., Seki S., Irle S., Hiramoto M., Gao J., Jiang D. Conjugated Organic Framework with Three-dimensionally Ordered Stable Structure and Delocalized  $\pi$ -Clouds. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, pp. 1–8. DOI: 10.1038/ncomms3736.
3. Stepanov B.I. Vvedenie v khimiyutekhnologiyuorganicheskikhkrasitelei.[Introduction to Chemistry and Technology of Organic Dyes]. 3-rd Ed. Moscow: *Chem. Publ.*, 1984. 592 p.
4. Tan Z., Hou J., He Y., Zhou E., Yang C., Li Y. Synthesis and Photovoltaic Properties of a Donor-acceptor Double-cable Polythiophene with High Content of C<sub>60</sub> Pendant. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, pp. 1868–1873. DOI: 10.1021/ma070052+.

*Received 28 September 2017*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез 1,6-бис(1-бромгексил)-2,3-7,8-добензпирен-1,6-хинола / Д.А. Жеребцов, С.А. Найферт, М.А. Полозов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 4. – С. 41–46. DOI: 10.14529/chem170406

### FOR CITATION

Zherebtsov D.A., Naifert S.A., Polozov M.A., Zhivulin D.E., Zhivulin V.E., Merzlov S.V., Avdin V.V., Zakharov V.G., Korablev G.G. Synthesis of 1,6-Bis(1-bromohexyl)-2,3-7,8-dibenzopyren-1,6-quinol. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 4, pp. 41–46. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170406

---