

УДК: 577.352.336: 613.165: 621.373.8

Т. В. ФАЛАЛЄЄВА, В. Б. ДІСТАНОВ**ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ДЕЯКИХ ФОРМАЗАНІВ, ПОХІДНИХ НАФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ**

В даній статті розглянуті питання технологія отримання формазанів, похідних нафталенової кислоти. Синтез формазанів, які випромінюють світло, дозволить розширити їх області використання, наприклад, як фотохромних і термохромних матеріалів, а також може привести до отримання стабільних вільних радикалів, що мають люмінесценцію з новими можливостями. Наведена методика синтезу формазанів, що мають у своїй структурі фрагмент з розвинутою хромофорною системою. В даній роботі описано синтез формазанів з похідними нафталенового ангідриду. Розглянуті деякі технологічні рішення отримання формазанів, похідних нафталенової кислоти.

Ключові слова: формазани, нафталенова кислота, люмінесценція, технологія отримання, стабільні радикали, принципова схема.

Вступ

Зацікавленість синтезом та дослідженням формазанів обумовлена їх властивостями та застосуванням, бо вони є зручним об'єктом при рішенні задач, як теоретичної органічної хімії, так і знайшли широке практичне застосування. Деякі формазани застосовуються як аналітичні реагенти для фотометричного визначення різних катіонів, селективні іонообмінники в прикладній хімії. Важне значення має те, що формазани схильні утворювати радикальні структури. Вони являються в більшості випадків вихідною сполукою для отримання вердазильних радикалів.

Останнім часом набуває актуальності використання формазанів в медицині в якості індикаторів ракових клітин. З цим пов'язано синтез та дослідження формазанів з новими якостями.

Аналіз основних досягнень і літератури. Питання синтезу і технології отримання нових сполук з люмінесцентними властивостями присвячені роботи таких вчених, як Б. М. Красовицький, Б. М. Болотін, В. М. Шершуков, К. Е. Барикін, Б. В. Гриньов. Синтез, властивості та застосування досліджували Б. І. Бузикін, Г. Н. Ліпунова, Л. П. Сисоєва та ін. Однак серед даних досліджень не було знайдено інформації щодо синтезу, технології отримання формазанів похідних нафталенової кислоти, та описання технологічної схеми.

Мета дослідження. Метою даної роботи є отримання формазанів, що містять в своїй структурі фрагмент з розвинутою хромофорною системою, який може додати таким сполукам люмінесцентні властивості.

Виклад основного матеріалу дослідження. Як один з таких фрагментів може виступати нафталеновий ангідрид і його похідні. Синтез формазанів, які випромінюють світло, дозволить розширити їх області використання, наприклад, як фотохромних і термохромних матеріалів, а також може привести до отримання стабільних вільних радикалів, що мають люмінесценцію, з новими можливостями [1,2].

Нами була застосована наступна схема для отримання формазану, що мають у своєму складі угруповання нафталенового ангідриду [3].

По-перше ми отримали γ -оксіпропілімід-4-бромнафталенової кислоти взаємодією 4-бромнафталенового ангідриду з γ -амінопропіловим спиртом.

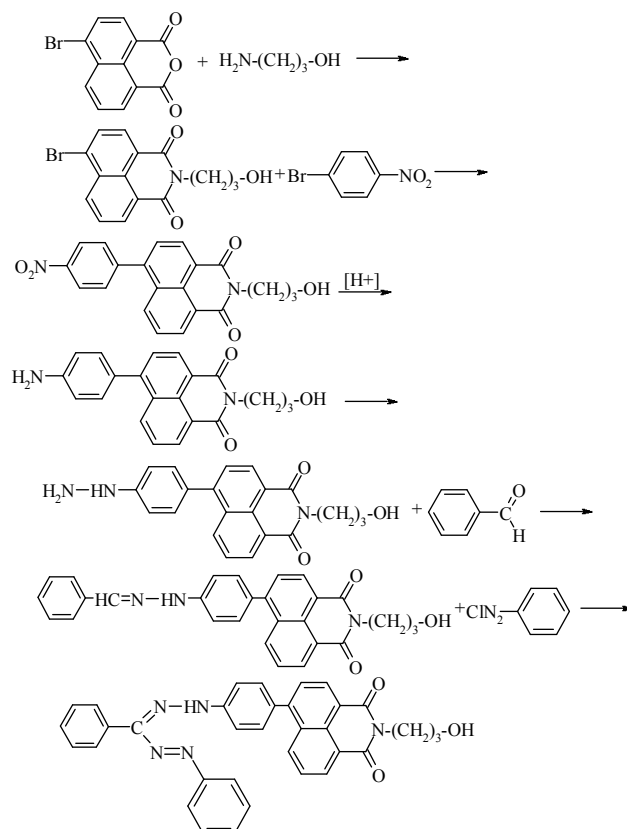
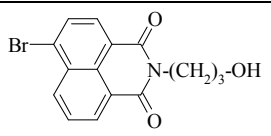
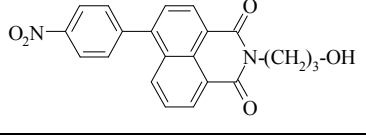
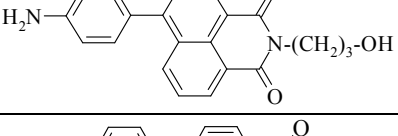
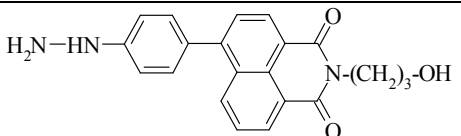
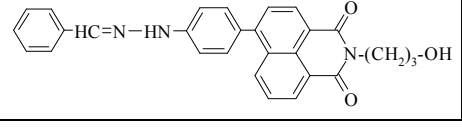


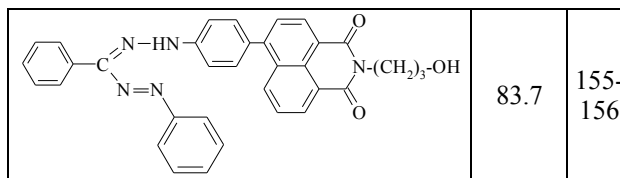
Рис. 1 – Отримання 1-(γ -оксіпропілімід-4-*p*-фенілнафталенової кислоти)-3,5-дифенілформазан.

Далі, провели реакцію Ульмана взаємодією γ -оксіпропілімід 4-бромнафталенової кислоти з *p*-бромнітробенzenом в диметилформаміді в присутності каталізатору. Отриманий γ -оксіпропілімід 4-(*p*-нітро)-фенілнафталенової кислоти був відновлений залізними ошурками в соляній кислоті, і отриманий γ -оксіпропілімід 4-(*p*-аміно)-фенілнафталенової кислоти пере-творили у відповідний гідразин. При взаємодії γ -оксіпропілімід 4-(*p*-гідразінофеніл)нафталенової кислоти з бензальдегідом отримуємо відповідний гідразон. Реакція гідразону з фенілдіазонійхлоридом дала нам змогу отримати відповідний формазан.

За результатом проведеного процесу були отримані наступні результати [3].

Таблиця 1 – Вихід та температури плавлення отриманих сполук

Сполука	Вихід, %	T _{пл} , °C
	76	199-200
	79	268-270
	72	259-260
	89	241-242
	59.7	171-173



Якщо враховувати застосування формазанів і відповідно обсяг виробництва, ми обираємо періодичний метод виробництва [6].

Процес виробництва формазанів похідних нафталенової кислоти можна поділити на наступні стадії:

- 1) Отримання проміжного продукту - γ -оксіпропіліміду-4-(п-гідразино-феніл)нафталенової кислоти.
- 2) Синтез 1-(γ -оксіпропілімід-4-п-феніл-нафталенової кислоти)-3,5-дифенілформазану.

Для синтезу проміжного продукту характерні наступні стадії:

- 1) Взаємодія 4-бромнафталенового ангідриду з γ -амінопропіловим спиртом.
- 2) Отримання γ -оксіпропіліміду 4-(п-нітро)-феніл-нафталенової кислоти.
- 3) Відновлення γ -оксіпропіліміду 4-(п-нітро)-феніл-нафталенової кислоти.
- 4) Отримання гідразину.
- 5) Фільтрація і промивка продукту.
- 6) Сушка

Синтез 1-(γ -оксіпропілімід 4-п-феніл-нафталенової кислоти)-3,5-дифенілформазану представлений блок-схемою (рис 2).

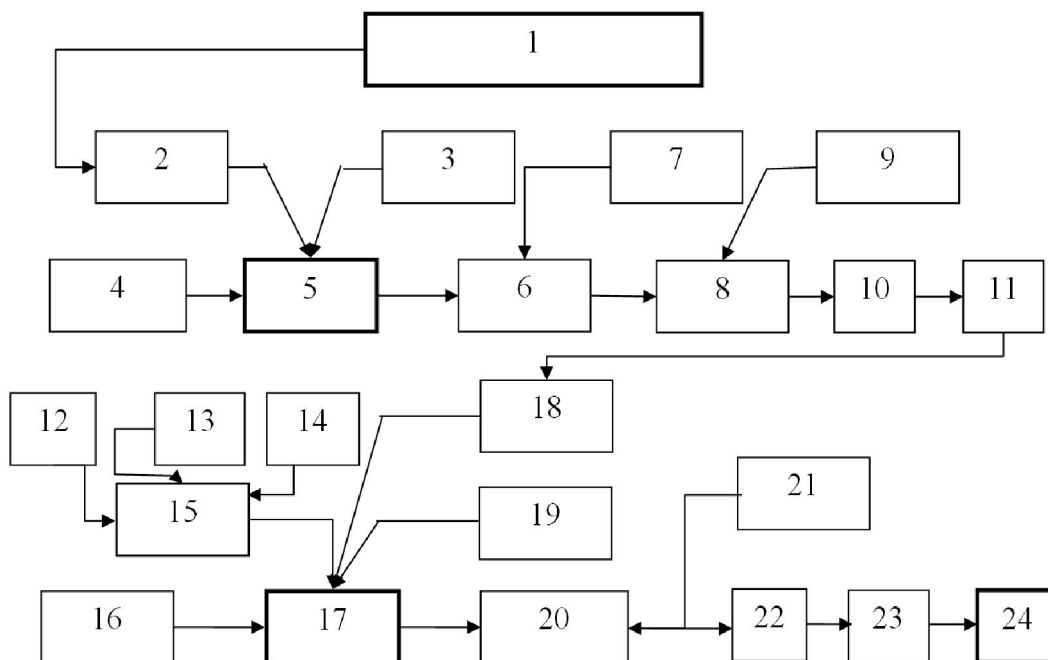


Рис. 2 – Блок-схема процесу отримання 1-(γ -оксіпропіліміду-4-п-феніл-нафталенової кислоти)-3,5-дифенілформазан.

де: 1 – отримання проміжного продукту; 2 – завантаження γ -оксіпропіліміду-4-(п-гідразинофеніл)-нафталенової кислоти; 3 – завантаження толуолу; 4 – завантаження бензальдегіду; 5 – утворення феніл-

гідразону γ -оксіпропіліміду 4-п-феніл-нафталенової кислоти; 6 – фільтрування гідразону; 7 – завантаження соляної кислоти на промивання осаду; 8 – перекристалізація гідразону; 9 – завантаження спирту на

перекристалізацію; 10 – фільтрація гідразону; 11 – сушіння гідразону; 12 – завантаження соляної кислоти на стадію діазотування; 13 – завантаження 30 %-го розчину нітриту натрію; 14 – завантаження аніліну; 15 – приготування фенілдіазонійхлориду та діазотування; 16 – завантаження розчину на стадію отримання формагану; 17 – отримання 1-(γ -оксіпропілімід 4-п-фенілнафталевої кислоти)-3,5-дифенілформагану 18 – завантаження гідразону на стадію отримання формагану; 19 – завантаження спиртового розчину оцтовокислого натрію; 20 – фільтрація отриманого продукту; 21 – завантаження спирту для промивання осаду; 22 – перекристалізація; 23 – фільтрація; 24 – сушіння продукту.

На основі блок-схеми була спроектована принципова схема отримання формаганів, похідних нафталевої кислоти (Рис. 3)

У процесі проектування хімічних виробництв вирішуються багато завдань:

- технологія виробництва і його апаратурне оформлення;

- генеральний план;
- електротехнічне забезпечення і т.д.

Взагалі методологія створення і проектування хімічних виробництв включає послідовне виконання робіт на різних етапах:

- передпроектна розробка хімічних технологій;
- виконання робочого проекту виробництва хімічних продуктів.

Передпроектна розробка хімічних виробництв включає в себе:

- екологічне обґрунтування інвестованих проєктів хімічних виробництв;
- техніко-економічне обґрунтування проєктних рішень.

Методи екологічної оцінки технології наступні:

- матеріальні баланси та технологічні розрахунки;
- технологічна альтернатива;
- прогнозування технологічного ризику;
- оцінка екологічної небезпеки технології.

Для обґрунтування норм технологічного режиму залучаються дані з термодинаміки, а також відомості за механізмом і кінетиці основних і побічних реакцій.

Термодинамічні дані використовуються для визначення області значення параметрів, в якій процес протікає, а також для розрахунку ступенів перетворення вихідних речовин, якщо процес відбувається в рівноважних умовах.

Кінетичні дані (константи швидкостей хімічних реакцій, константи рівноваги, енергії активації реакцій) необхідні як при визначенні норм технологічно-

го режиму, так і при розрахунку розмірів реакторів [7].

В контексті цієї роботи нас цікавить технологічне проектування, що включає в себе:

- вибір методу хімічного виробництва продуктів, що відповідає конкретних умов;
- вибір і розробка необхідного технологічного обладнання;
- раціональне розміщення устаткування;
- механізація і автоматизація процесу.

Реактор Р-1, що устаткований сорочкою для підігріву паром та охолодження водою, якірною мішалкою та холодильником (1-1) завантажують поступово при перемішуванні, бензальдегід, толуол, γ -оксіпропілімід-4-(п-гідразінофеніл)нафталевої кислоти.

Суміш підігривають та витримують 30-40 хв. Після чого реакційну масу охолоджують до температури навколишнього середовища. Осад, що випав, фільтруємо на нутч-фільтрі НФ-1, промиваємо гарячою водою та слабим розчином соляної кислоти і технічний продукт подаємо в реактор Р-2, обладнаний сорочкою для підігріву паром та охолодження водою, якірною мішалкою та холодильником (2-1), Завантажують спирт, суміш нагрівають до повного розчинення осаду, охолоджують до температури навколишнього середовища, фільтрують НФ-2 і сушать при температурі 80-90 °С в поличній сушарці СШ-1. Після сушки проміжний продукт завантажують у реактор Р-4, обладнаний сорочкою для підігріву паром та охолодження водою, якірною мішалкою та теплообмінником 3-1 на стадію отримання формагану.

Тим часом готуємо розчин солі фенілдіазонію. В реактор Р-3, що має сорочку для підігріву паром та охолодження водою, якірну мішалку та холодильник (1-1) завантажують поступово при перемішуванні анілін, додаємо соляну кислоту і 30 %-ий розчин нітриту натрію. Витримуємо суміш при 5-10 °С і направляємо до реактора Р-4.

Отримання 1-(γ -оксіпропілімід-4-п-фенілнафталевої кислоти)-3,5-дифеніл-формагану проводимо в реакторі Р-4, що устаткований сорочкою для підігріву паром та охолодження водою, якірною мішалкою та холодильником (4-1).

Завантажуємо спирт, додаємо гідразон і розчиняємо його при 30-40 °С, завантажуюємо спиртовий розчин оцтовокислого натрію, перемішуємо і охолоджуємо до 5 °С. Після чого по краплям додаємо розчин солі діафонію з реактора Р-3. Суміш витримують на протязі 40-50 хвилин

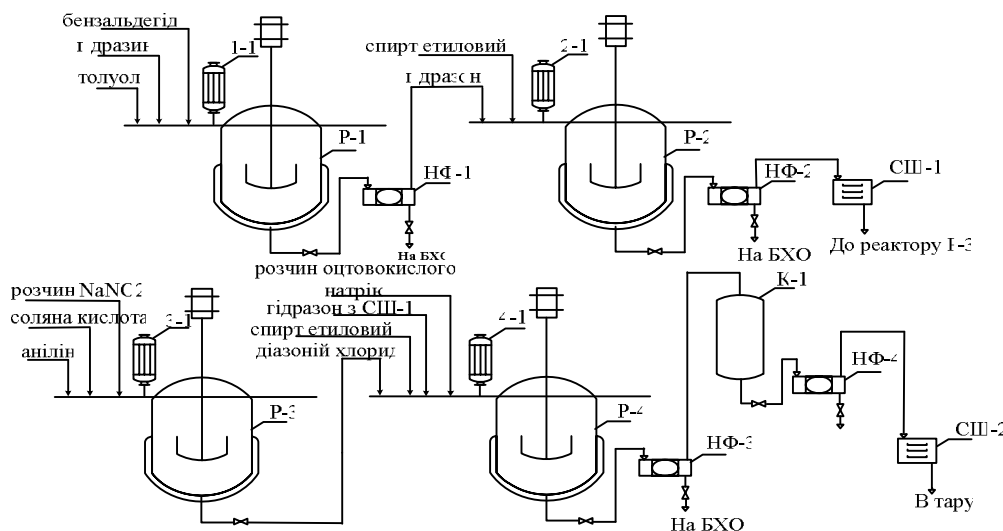


Рис. 3 – Принципова схема отримання 1-(γ -оксіпропілімід-4-п-фенілнафталевої кислоти)-3,5-дифенілформазан

Отриманий 1-(γ -оксіпропілімід-4-п-фенілнафталевої кислоти)-3,5-дифенілформазан фільтруємо, промиваємо водою і направляємо на перекристалізацію в апарат К-1. Після чого отриманий продукт фільтруємо на нутч фільтрі НФ-4 і сушимо в сушильній шафі СШ-1 при температурі 70-80 °С.

Висновки. Синтезований ряд формазанів, похідних нафталевої кислоти, що мають нові якості. Розроблена принципова схема отримання похідних 1-(γ -оксіпропілімід-4-п-фенілнафталевої кислоти)-3,5-дифенілформазану.

1. Список літератури: 1. Бузыкин Б. И. Прогресс в химии формазанов Синтез-свойства-применение. – В кн.: Химия гидразонов / Под ред. Китаева Ю. П. – М.: Наука, 1977. – С. 189 – 204. 2. Полумбрик О. М. Химия вердазыльных радикалов. – К.: Наукова думка, 1984. – 226 с. 3. Дістанов В. Б., Лисова І. В., Дістанов В. В., Фалалєєва Т. В., Аніщенко А. О. Синтез і дослідження синтонів для отримання вільних стабільних радикалів [Текст] // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – «Хімія, хімічні технології та екологія». – 2008. – № 41. – С. 145 – 155. 4. Фалалєєва Т. В., Дістанов В. Б. Синтез і дослідження производных 4-Морфолинонафталевої кислоти в качестве флуоресцентных зондов для определения качества крови [Текст] // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции: «Наука и образование в XXI веке». Тамбов. – 2014 г. Ч.15. – С.52-53. 5. Дістанов В. Б., Фалалєєва Т. В., Дістанов В. В., Касатікова С. В., Використання реакції Ульмана в синтезі формазанів [Текст] // Вісник НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ». – «Хімія,

хімічна технологія та екологія» – 2011. – № 31. – С. 53 – 63. 6. Тимонин А. С. Машины и аппараты химических производств / А. С. Тимонин – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2008. – 872 с. 7. Григорьева Л. Оборудование и складское хозяйство химических производств / Лариса Григорьева, С. Чекряжов, Ирина Леппик, Галина Трофимова – Учебное пособие для профессиональных центров Innove: Йыхви, 2012. – 336 с.

Bibliography (transliterated): 1. Buzykin B. I. *Progress in the chemistry of formazans. Synthesis-properties-use.* – In the book : Chemical hydrazones / Ed. Kitaeva YP – M.: Nauka, 1977. – S. 189 – 204. 2. Polumbryk O. M. *Chemistry verdazylnuh radicals.* – K.: Naukova Dumka, 1984. – 226 p. 3. Distanov V. B., Lusova I. V., Distanov V. V., Falaleeva T. V., Anischenko A. O. *Synthesis and study synthonnes for free stable radicals [Text]* // Bulletin NTU "KhPI". – Kharkov: NTU "KhPI". – "Chemistry, chemical technology and ecology". – 2008. – № 41. – S. 145 - 155. 4. Falaleeva T. V., Distanov V. B. *Synthesis and investigation of 4-Morfolinonaphthalenoy acid as fluorescent probes to determine the quality of blood [Text]* // Collection of scientific papers on International scientific-practical conference "Science and education in the XXI century." – Tambov. – 2014 CH.15. – S.52-53. 5. Distanov V. B., Falaleeva T. V., Distanov V. V., Kasatikova S. V. *Use Ullman reactions in the synthesis of formazans [Text]* // Visnyk NTU "KhPI". – Kharkov: NTU "KhPI". – "Chemistry, Chemical Engineering and Environment" – 2011. – № 31. – S. 53 – 63. 6. Timonin A. S. *Machinery and Apparatus for Chemical Industry* / A. S. Timonin – Kaluga: Publisher N. Botchkareva, 2008. – 872 p. 7. Grigoryeva L. *Equipment and warehousing of chemical production* / Larisa Grigoryeva, S. Chekryzhov, Irina Leppik, Galina Trofimova – A manual for professional centers Innove: Jõhvi, 2012. – 336 p.

Фалалєєва Тетяна Василівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ст. викл. каф. органічного синтезу і нанотехнологій;; тел.: (099) 139-60-43; e-mail: tanya_7310@mail.ru.

Falaleeva Tetyana Vasilevna – National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", senior lecturer at the organics synthesis and nanotechnology Department; tel.: (099) 139-60-43; e-mail: tanya_7310@mail.ru.

Дістанов Віталій Баламірович – канд. хім. наук, с. н. с., Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент каф. органічного синтезу і нанотехнологій; тел.: (068) 607-72-31; e-mail: distanov@ukr.net.

Distanov Vitaly Balamirovich – Candidate of Chemical Sciences, PhD, senior researcher, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", assistant professor at the organics synthesis and nanotechnology Department; tel.: (068) 607-72-31; e-mail: distanov@ukr.net.