

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 2,2'-ДИ(4-ХЛОРФЕНИЛ)-1,1',3,3'-ТЕТРАОКСО-2,2',3,3'-ТЕТРАГИДРО-1H,1'H-6,6'-БИ(БЕНЗО[de]ИЗОХИНОЛИН)-7,7'-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИОКСИДОМ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНО-ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

© 2021 г. Ю. В. Поленов*, К. С. Никитин, Е. В. Егорова, Д. А. Патрушева

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия
e-mail: polyurij@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 3 февраля 2021 г.

Принято к печати 18 февраля 2021 г.

Исследована восстановительная циклизация калиевой соли 2,2'-ди(4-хлорфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбонической кислоты под действием диоксида тиомочевинны в водно-щелочном растворе. Получены продукты восстановления двух или четырех оксогрупп в N,N'-ди(4-хлорфенил)диимиде 3,4,9,10-перилентетракарбонической кислоты, а также продукт циклизации неуставленного состава. Состав и количество промежуточных и конечных продуктов циклизации зависят от концентрации восстановителя и присутствия в растворе кислорода воздуха. Предложен стадийный стехиометрический механизм восстановительной циклизации.

Ключевые слова: кубоген, диимид 3,4,9,10-перилентетракарбонической кислоты, диоксид тиомочевинны, восстановительная циклизация, стехиометрический механизм реакции

DOI: 10.31857/S0044460X21040090

Реакция восстановительной циклизации 2,2' замещенных 1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбонической кислоты (кубогенов) лежит в основе получения перилентетракарбонических красителей в процессах печатания тканей и крашения волокон [1]. Производные перилентетракарбонической кислоты применяются в качестве лазерных красителей [2] и преобразователей световой энергии в электрическую [3].

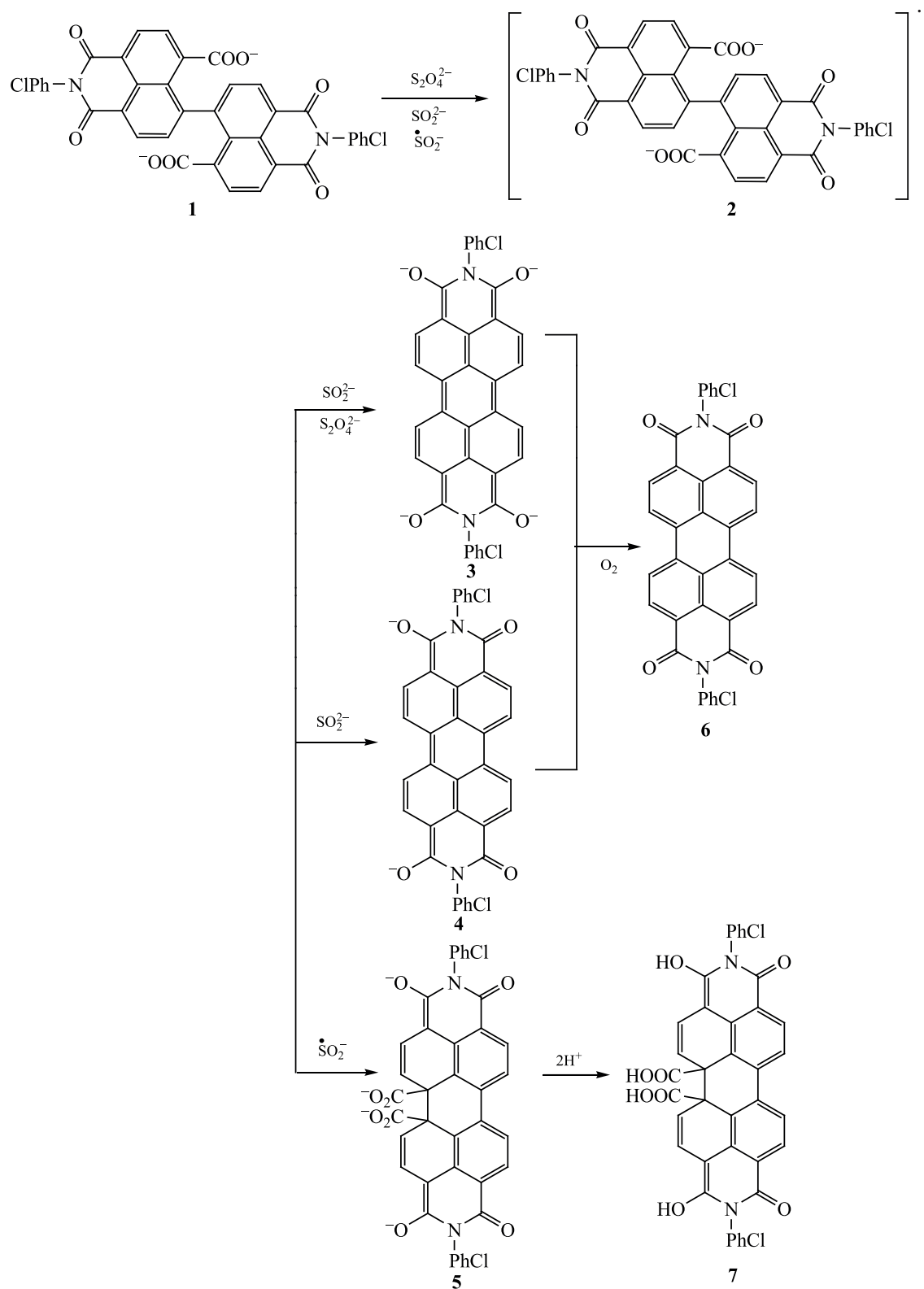
Восстановительная циклизация калиевой соли 2,2'-ди(2,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]изохинолин)-7,7'-дикарбонической кислоты протекает при действии дитионита натрия, гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевинны

[4] с образованием диалкоголятов – производных замещенных диимидов перилентетра- и гексакарбонической кислот с двумя восстановленными карбонильными группами. Состав и выход продуктов реакции зависят от природы восстановителя.

При превращении кубогена с 4-хлорфенильным заместителем при атомах азота (кубоген красный) в присутствии гидроксид- и аминокансульфинатов натрия в водно-щелочном растворе обнаружены несодержащие карбоксильных групп продукты циклизации в различных степенях окисления – диоксид-анион и тетраоксид-анион [5].

Нами изучено действие диоксида тиомочевинны на циклизацию кубогена красного с целью установления влияния восстановителя на закономерности протекания циклизации кубогенов с

Схема 1.



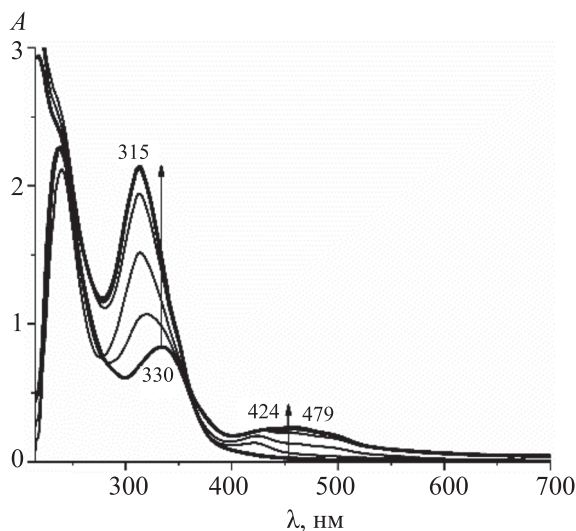


Рис. 1. Изменение электронных спектров поглощения раствора в ходе реакции восстановительной циклизации кубогена красным диоксидом тиомочевинны (восстановитель) в анаэробных условиях при 301 К ($c_{\text{восст}} 7.95 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} 0.12$ моль/л, $c_{\text{куб}} 3.86 \times 10^{-5}$ моль/л).

различными заместителями при атомах азота. При восстановлении в атмосфере аргона (анаэробные условия) после смешения растворов кубогена **1** (схема 1) и диоксида тиомочевинны полоса поглощения исходного соединения (кубогена) в электронном спектре (λ 330 нм) смещается в коротковолновую область до 315 нм, и появляется новая полоса при λ 424 нм (рис. 1).

Интенсивность поглощения при указанных длинах волн возрастает, на 33-ей минуте в заданных условиях эксперимента появляется новый максимум поглощения при 479 нм. Затем последние две полосы сливаются в одну широкую полосу с максимумом при ~ 475 нм. Образование широкой полосы поглощения при 475 нм отмечалось при восстановлении кубогена красного гидроксиметансульфинатом натрия [5]. При этой длине волны поглощает 2,9-диаза-3,8-диоксо-2,9-ди(4-хлорфенил)-1,2,3,8,9,10-гексагидродибензо[*cd,lm*]-1,10-диолат **4**. Следовательно, он образуется и при восстановлении кубогена красного диоксидом тиомочевинны.

Сведения о каких-либо промежуточных соединениях, предшествующих образованию конечного продукта циклизации, отсутствуют [5]. Однако

предполагается, что на первой стадии восстановления кубогенов в водно-щелочной среде различными химическими восстановителями образуется радикальная частица исходного кубогена, в которой неспаренный электрон взаимодействует с магнитными ядрами одного из нафтильных фрагментов [4]. Образование радикала подтверждено данными ЭПР. Можно предположить, что смещение полосы поглощения исходного кубогена в коротковолновую область спектра происходит в результате образования интермедиата **2** – производного 1,1'-бинафталина.

В водно-щелочных растворах восстановительной активностью обладают не молекулы диоксида тиомочевинны, а продукты их разложения – анионы сульфосиловой кислоты SO_2^{2-} , образующиеся в ходе расщепления (1) связи углерод–сера [6]. Эти же анионы образуются как интермедиаты-восстановители в водных растворах гидроксиметансульфината натрия [7].



При восстановительной циклизации кубогена красного в реакции с гидрокси- и аминокансульфинатами в аэробных условиях наряду с диоксид-анионом **4** образуется тетраоксид-анион **3** – производное диимида 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты **6** с четырьмя восстановленными оксогруппами, которое, судя по представленным спектрам (рис. 1), в анаэробных условиях в реакционной системе не образуется.

Сравнение спектров поглощения в ходе циклизации кубогена в анаэробных (рис. 1) и аэробных (рис. 2) условиях показывает, что конечные продукты циклизации различаются. В аэробных условиях образуется тетраоксид-анион **3**, так как максимумы спектра поглощения при 500 и 536 нм характерны для продукта восстановления кубогена красного дитионитом натрия [8].

Значительное количество дитионит-анионов образуется при разложении диоксида тиомочевинны в аэробных условиях за счет реакции анионов сульфосиловой кислоты с растворенным кислородом, поэтому можно утверждать, что активными интермедиатами-восстановителями в данном случае являются именно ионы $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

При большом избытке диоксида тиомочевинны по сравнению с исходным кубогеном в аэробных

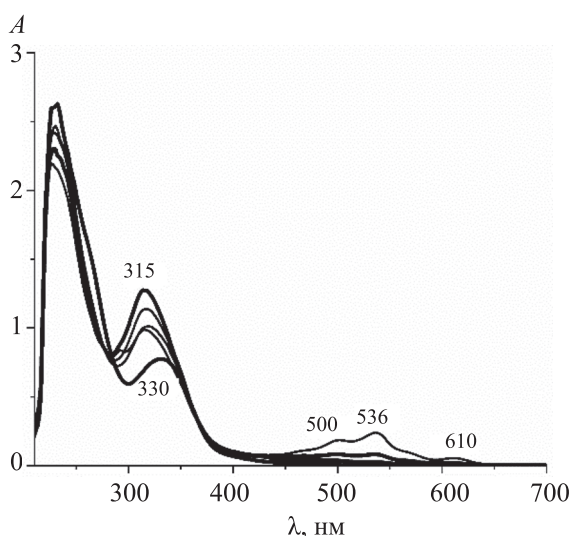


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения раствора в ходе реакции восстановительной циклизации кубогена красного в аэробных условиях при 301 К ($c_{\text{восст}} 7.95 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} 0.12$ моль/л, $c_{\text{куб}} 3.86 \times 10^{-5}$ моль/л).

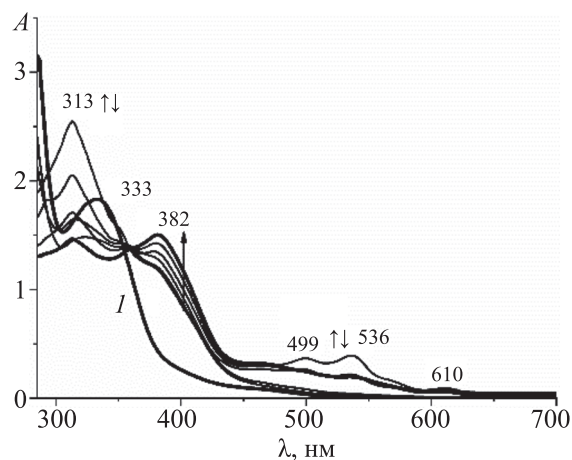


Рис. 3. Изменение электронных спектров поглощения раствора в ходе реакции восстановительной циклизации кубогена красного в аэробных условиях при 301 К ($c_{\text{восст}} 8.5 \times 10^{-3}$ моль/л, $c_{\text{NaOH}} 0.12$ моль/л, $c_{\text{куб}} 3.86 \times 10^{-5}$ моль/л).

условиях при восстановительной циклизации возможно образование еще одного продукта циклизации с двумя карбоксильными группами [4].

Нами были проведены опыты, в которых концентрация диоксида тиомочевины была на 2 порядка выше концентрации исходного кубогена. Анализ изменений в спектрах поглощения в ходе реакции (рис. 3) показывает, что после смешения растворов кубогена и диоксида тиомочевины полоса поглощения исходного соединения (рис. 3, 1) при λ 330 нм смещается в коротковолновую область (313 нм), и появляется новая полоса при λ 382 нм, интенсивность которой увеличивается в ходе реакции. К 120-ой минуте в спектре появляются полосы поглощения с максимумами при 499 и 536 нм, а интенсивность полосы при λ 313 нм уменьшается. К 180-ой минуте поглощение в длинноволновой области спектра достигает максимума, а затем его интенсивность уменьшается.

Можно предположить, что максимум при 313 нм относится, как было отмечено ранее, к радикальной частице – промежуточному продукту реакции. Максимумы при 499 и 536 нм соответствуют тетраоксид-аниону 3. Уменьшение интенсивности полос через 180 мин обусловлено взаимодействием продукта реакции с остаточным кислородом

в растворе. Об этом свидетельствует появление небольшого количества красного осадка на стенках кюветы по окончании реакции. Во всех опытах как в аэробных, так и в анаэробных условиях, после окисления реакционной массы было выделено твердое красное вещество, электронный, ИК и масс-спектры которого соответствовали N,N'-ди(4-хлорфенил)диимиду 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты 6.

При попытке выделить из реакционной массы продукт реакции, раствор которого имеет максимум поглощения при длине волны 382 нм (рис. 3), получено твердое желтое вещество, которое на воздухе быстро окислялось до производного перилена. Установить состав полученного соединения не удалось. В его масс-спектре присутствовали различные типы ионов с небольшой молекулярной массой, а ИК спектр идентичен спектру периленового производного. По аналогии с циклизацией калиевой соли 2,2'-ди(2,5-диметилфенил)-1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-6,6'-би(бензо[de]-изохинолин)-7,7'-дикарбоновой кислоты [4] можно предположить, что указанный продукт циклизации имеет в своем составе две карбоксильные группы. Его образование в аэробных условиях

при достаточно большой концентрации диоксида тиомочевины происходит за счет взаимодействия исходного кубогена с анион-радикалами диоксида серы, образующимися в результате диссоциации дитионит-анионов (2). При малых концентрациях диоксида тиомочевины они образуются в небольшом количестве, так как равновесие (2) смещено влево, и побочный продукт циклизации не образуется.



Подводя итог обсуждению стехиометрического механизма циклизации кубогена красного в водно-щелочной среде при взаимодействии с диоксидом тиомочевины, можно констатировать, что в отсутствие кислорода воздуха восстановление протекает за счет анионов сульфосиловой кислоты SO_2^- ($1 \rightarrow 2 \rightarrow$ дианион 4). При небольшом избытке диоксида тиомочевины в присутствии кислорода воздуха в основном образуются интермедиаты-восстановители – дитионит-анионы $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, и реакция преимущественно протекает по маршруту $1 \rightarrow 2 \rightarrow$ тетраанион 3. При окислении кислородом воздуха соединений 3 и 4 в твердой фазе образуется периленовый краситель 6.

При большом избытке восстановителя в присутствии кислорода воздуха протекает параллельная реакция с появляющимися в достаточном количестве анион-радикалами SO_2^- : $1 \rightarrow 2 \rightarrow$ продукт циклизации 5 с двумя карбоксилатными группами. При подкислении раствора образовалась неустойчивая дикарбоновая кислота 7, которая на воздухе окислялась с отщеплением карбоксильных групп до периленового красителя 6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Масс-спектры регистрировали на время-пролетном масс-спектрометре Shimadzu Axima Confidence (MALDI-TOF). Инфракрасные спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре TENSOR II (Bruker AXS Gmbb). Элементный анализ проводили на анализаторе углерода, водорода, азота, серы и кислорода с электронными микровесами FLASH EA1112 Termo Quest.

Исходный образец кубогена получен и очищен сотрудниками Государственного научного центра «НИОПИК» (Москва) по известной методике [10]. Восстановитель – диоксид тиомочевины – синте-

зировали окислением тиомочевины (ХЧ) 37%-ным раствором пероксида водорода [11]. Доля основного вещества, найденная иодометрическим методом [12], составляла не менее 98%.

Реакция циклизации кубогена. Навеску кубогена красного (0.003 г) растворяли в 0.25 М. растворе гидроксида натрия. В мерной колбе на 50 мл растворяли диоксид тиомочевины и доводили до метки дистиллированной водой. Полученные растворы смешивали и наливали в кювету спектрофотометра UV-Vis Cary 60 (Agilent Technologies, США), если реакцию проводили в аэробных условиях. При проведении реакции в анаэробных условиях через приготовленные растворы перед их смешением продували аргон.

2,9-Диаза-1,10-дигидрокси-3,8-диоксо-2,9-ди(4-хлорфенил)-1,2,3,8,9,10-гексагидродибензо[cd,lm]-5a,5b-дикарбоновая кислота (7). В токе аргона реакция 2 г кубогена и 3 г диоксида тиомочевины в 250 мл 2%-ного раствора NaOH при 90°C протекала 60 мин. Реакционную смесь хроматографировали на колонке со штапелированной вискозной пряжей. Элюент – водный раствор, содержащий 2% Na_2CO_3 и 1% диоксида тиомочевины. Желтую фракцию отделяли, добавляли NaHCO_3 (0.1 г) и медленно приливали 10%-ный раствор соляной кислоты до pH 1–2. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, не содержащей кислорода, и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 . Полученный продукт представлял собой мелкокристаллический порошок желтого цвета, краснеющий на воздухе. Растворим в концентрированном водно-щелочном растворе и тетрагидрофуране, нерастворим в спиртах, бензоле, хлороформе. Электронный спектр поглощения (ТГФ), λ_{max} , нм: 425.

N,N'-Ди(4-хлорфенил)диимид-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты (6). Твердые красные осадки, образующиеся во всех опытах, после окончания реакции и выдержки реакционной массы на воздухе отфильтровывали, сушили и анализировали. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1642 с (C=O), 1722 ср (C=O), 1665 с (C–N_{имид}), 792 с, 1018 сл (C_{Ar}–Cl), 1260 с, 1460 с (перилен). Электронный спектр поглощения (ТГФ), λ_{max} , нм: 453, 484, 519. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %) 613 (99) [$M - \text{H}$]⁺. Найдено, %: C 70.80; H 2.53; N 4.42. $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 70.71; H 2.64; N 4.58.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов при Ивановском государственном химико-технологическом университете с использованием оборудования Центра коллективного пользования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Докунихин Н.С., Ворожцов Г.Н., Алексеев В.И., Филиппова М.С., Шулепова О.И., Масанова И.Н., Рябинин В.А. // Хим. пром. 1981. № 10. С. 592.
2. Adamow A., Sznitko L., Chrzumnicka E., Stachera J., Szukalski A., Martynski T., Mysliwiec J. // Sci. Rep. 2019. Vol. 9. N 2143. doi 10.1038/s41598-019-38484-z
3. Zhao D., Wu O., Cai Z, Zheng T., Chen W., Lu J., Yu L. // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. N. 4. P. 1139. doi 10.1021/acs.chemmater.5b04570
4. Шулепова О.И., Рябинин В.А., Стариченко В.Ф., Ворожцов Г.Н. // ЖОрХ. 1993. Т. 29. Вып. 5. С. 1001.
5. Поленов Ю.В., Буданов В.В. // ЖПХ. 1996. Т. 69. Вып. 12. С. 2022; Polenov Yu.V., Budanov V.V. // Russ. J. Appl. Chem. 1996. Vol. 69. N 12. P. 1837.
6. Никитин К.С., Поленов Ю.В., Егорова Е.В. // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 10. С. 1505; Nikitin K.S., Polenov Yu.V., Egorova E.V. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2020. Vol. 94. N 10. P. 1338. doi 10.31857/S0044453720100209
7. Поленов Ю.В., Пушкина В.А., Егорова Е.В., Лабутин А.Н., Хализов Р.А. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 4. С. 505; Polenov Yu.V., Pushkina V.A., Egorova E.V., Labutin A.N., Khalizov R.L. // Kinet. Catal. 2002. Vol. 43. N 4. P. 465. doi 10.1023/A:1019814732139
8. Поленов Ю.В., Кублашвили Г.Д., Буданов В.В., Белкин А.И., Ворожцов Г.Н. // ЖПХ. 1990. Т.63. Вып. 7. С. 1622.
9. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл. Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. С. 128.
10. Ворожцов Г.Н., Масанова Н.Н., Алексеев В.И., Солломатин Г.Г. А. с. 919342 (1979) // Б. И. 1983. № 3.
11. Буданов В.В., Макаров С.В. Химия серосодержащих восстановителей (ронгалит, дитионит, диоксид тиомочевины). М.: Химия, 1994. С. 144.
12. Шафран И.Г., Степанова А.Г., Панкратьева Л.И. // Тр. ИРЕА. Хим. реактивы и препараты. 1963. Вып. 25. С. 215.

Reaction of 2,2'-Di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo - 2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-di(benzo[*de*]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic Acid with Thiourea Dioxide in Water-Alkaline Solution

Yu. V. Polenov*, K. S. Nikitin, E. V. Egorova, and D. A. Patrusheva

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia

**e-mail: polyurij@yandex.ru*

Received February 3, 2021; revised February 3, 2021; accepted February 18, 2021

The stoichiometric mechanism of the reductive cyclization of 2,2'-di(4-chlorophenyl)-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1*H*,1'*H*-6,6'-di(benzo[*de*]isoquinoline)-7,7'-dicarboxylic acid potassium salt under the action of thiourea dioxide in an aqueous-alkaline solution was studied. The reduction products of two or four oxo groups in 3,4,9,10-perilentetracarboxylic acid *N,N'*-di(4-chlorophenyl)diimide were obtained, as well as the cyclization product of an unknown composition. It is shown that the composition and quantity of intermediate and final products of the cyclization depend on the concentration of the reducing agent and the presence of air oxygen in the solution, which is due to the formation of various reducing intermediates from the reducing agent molecules. A stepwise stoichiometric mechanism of reductive cyclization reaction was proposed.

Keywords: cubogen, perylenetetracarboxylic acid diimide, thiourea dioxide, reductive cyclization, stoichiometric mechanism