

УДК 547.658.2

Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута
Одеський національний університет імені І.І.Мечникова
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТЕТРААЛКІЛАМОНІЙНИХ СОЛЕЙ НАФТАЛІМІДУ

Методом термогравіметричного аналізу встановлено, що тетраалкіламонійні солі нафталіміду зберігають свою хімічну індивідуальність до 135–140 °С, а при подальшому нагріванні перетворюються в відповідні нафталіміди, третинні аміни і алкени.

Ключові слова: нафталевий ангідрид, нафталімід, тетраалкіламонійна сіль нафталіміду, термогравіметричний аналіз.

Однією з важливих і перспективних груп люмінофорів, які знайшли застосування в різних областях науки і техніки, є похідні нафталевої кислоти. Зокрема, похідні нафталевого ангідриду і нафталіміду з електронодонорними замісниками в положенні 4 нафталінового циклу використовуються при створенні барвників, оптичних відбілювачів природних і синтетичних матеріалів, денних флуоресцентних пігментів, композицій для дефектоскопії твердої поверхні, флуоресцентних мітчиків та зондів [1-4]. Крім того, завдяки високій цитотоксичній активності по відношенню до клітин різних пухлин і вірусів, ряд 3-заміщених нафталіміду запатентовані як субстанції протиракових і антивірусних препаратів [5, 6].

Раніше нами був розроблений метод синтезу **N-алкілнафталімідів, який полягає** в алкілуванні тетраалкіламонійних солей нафталіміду. Було показано, що дані солі є ефективними донорами нафталімідного ядра в органічних розчинниках і дозволяють проводити синтез N-алкілнафталімідів в м'яких умовах без протікання побічних реакцій [7].

Метою даної роботи є з'ясування температурного інтервалу, в межах якого тетраалкіламонійні солі нафталіміду (Па-у) зберігають свою структуру, а також шляхів їх термічного розкладу. Ця інформація буде корисною для подальшого використання тетраалкіламонійних солей нафталіміду як вихідних сполук в синтезі люмінофорів нафталімідного ряду.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Диференціально-термічний аналіз проводили на дериватографі типу ОД-103 фірми МОМ в повітряному середовищі в інтервалі температур 20-500 °С при швидкості нагріву 3.5 град·хв⁻¹, еталон – прожарений α -Al₂O₃, тиглі – платина (діаметр – 9 мм, висота – 5 мм).

Отримання тетраалкіламонійних солей нафталімідів (Па-і). 1.5·10⁻³ моль відповідного тонкоподрібненого нафталіміду змішували з 50 мл 5 %-ного водного розчину NaOH і з розчином 1.0·10⁻³ моль йодиду тетраалкіламонію в 50 мл бензолу. Реакційну суміш енергійно перемішували при кімнатній температурі на протязі 2 годин, відділили органічний шар, промили його водою до нейтральної реакції, сушили сульфатом натрію. Після відгонки розчинника отримали відповідний про-

дукт з виходом за тетраалкіламоніййодидом 94-99 %. Водний шар підкислювали соляною кислотою і регенерували нафталімід, що не прореагував.

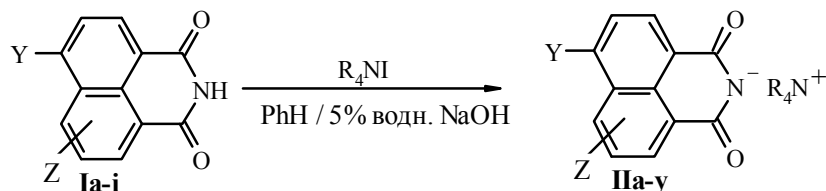
Отримання тетрагексил- і тетрабутиламонійних солей нафталімідів (Пи-у). $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль відповідного тонкоподрібненого нафталіміду змішували з 50 мл 5 %-ного розчину NaOH і з розчином $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль йодиду тетрагексил- або тетрабутиламонію в 50 мл бензолу. Реакційну суміш енергійно перемішували при кімнатній температурі на протязі 2 годин, фільтрували, відділили органічний шар. Повторили обробку органічної фази водно-лужним розчином нафталіміду тієї ж концентрації в аналогічних умовах 2 рази при синтезі тетрагексиламонійних солей (Пі-р) і 5 разів при синтезі тетрабутиламонійних солей (Пс-у). Подальшу обробку органічного і водного шарів вели, як описано вище. Виходи продуктів за тетраалкіламоніййодидом становили 95-98 %.

Метод температурних зупинок. Наважку 100 мг тетраалкіламоній нафталіміду витримували 10 хв в попередньо нагрітій до температури, що відповідала максимальній швидкості втрати маси відповідної сполуки згідно дериватограми, масляній бані. Залишок після нагрівання кристалізували з етанолу, в результаті чого отримали хроматографічно чистий нафталімід з т.пл. 295-299 °С.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Тetraалкіламонійні солі нафталіміду були нами одержані шляхом обміну аніонів і екстракції цільової солі в органічну фазу з виходами 93-98 %:

Схема 1



Y=H: Z=H (Ia), 2-Br (Iб), 3-NO₂ (Iв), 4-Cl (Iг), 4-Br (Iд), 4-NO₂ (Iе), 4-морфоліно-(Iж), 4-піперидино-(Iз); Y=Cl: Z=4-Cl (IIи); Y=Br: Z=4-Br (IIі); R=*n*-C₈H₁₇: Y=H: Z=H (IIа), 2-Br (IIб), 3-NO₂ (IIв), 4-Cl (IIг), 4-Br (IIд), 4-NO₂ (IIе), 4-морфоліно-(IIж), 4-піперидино-(IIз), Y=Cl: Z=4-Cl (IIи), Y=Br: Z=4-Br (IIі); R=*n*-C₆H₁₃: Y=H: Z=H (IIк), 2-Br (IIл), 3-NO₂ (IIм), 4-Cl (IIн), 4-Br (IIо), 4-NO₂ (IIп), Y=Cl: Z=4-Cl (IIр); R=*n*-C₄H₉: Y=H: Z=H (IIс), 4-Cl (IIт), Y=Cl: Z=4-Cl (IIу).

З метою з'ясування температурного інтервалу, в межах якого тетраалкіламонійні солі нафталіміду (IIа-у) зберігають свою структуру, а також ймовірних шляхів їх термічного розкладу, був проведений термогравіметричний аналіз всіх синтезованих солей. На рис. 1 в якості прикладу наведена дериватограма для тетрабутиламоній нафталіміду (IIс).

Результати термогравіметричного дослідження показують, що тетраалкіламоній нафталіміди (IIа-у) є термічно стійкими до 110-140 °С. На дериватограмах всіх речовин при 110-140 °С спостерігаються ендотермічні піки, не пов'язані зі втратою маси. Максимуми піків відповідають температурам плавлення синтезованих солей нафталіміду. Перша втрата маси спостерігається при 140-230 °С і супроводжується

ся ендотермічним піком з максимумом 170-200 °С на ДТА; друга (повна втрата маси) – при 240-300 °С, їй відповідає екзотермічний пік з максимумом 260-270 °С.

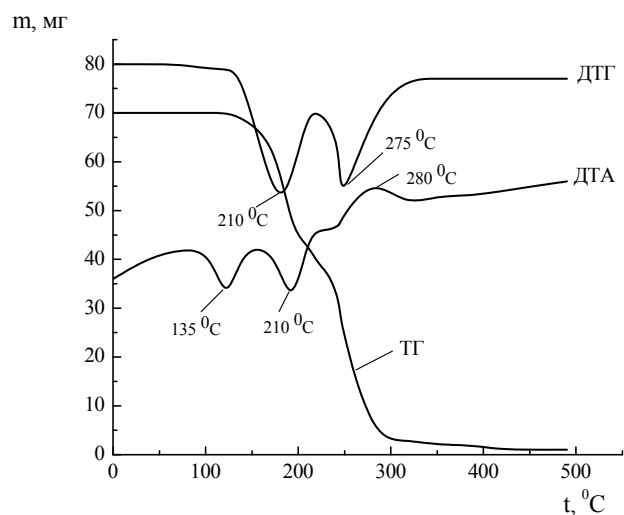


Рис. 1 Дані термогравіметричного аналізу тетрабутиламонійнафталіміду (Пс).

Таблиця 1

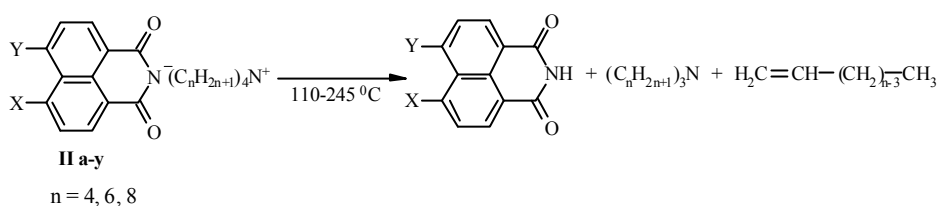
Дані диференціального термічного аналізу деяких тетраалкіламонійних солей нафталімідів

Сполука	Інтервал температур ендотермічного процесу, °С	Темп. макс. швидкості розкладу, °С	Втрата маси, %	
			За ТГ	Обраховано*
Па	145-210	190	40	70
Пб	130-230	200	28	63
Пв	130-225	200	34	66
Пг	150-220	190	31	67
Пд	155-215	190	29	63
Пе	140-230	195	35	66
Пи	140-210	175	32	64
Пж	160-215	190	32	62
Пк	135-235	200	67	64
Пл	135-245	200	62	61
Пр	140-230	195	57	58
Пс	160-235	210	60	55
Пт	155-240	205	54	51
Пу	150-230	205	50	48

* Втрата маси за припущенням, що виділяється молекула алкену і третинного аміну.

Вид дериватограм солей нафталіміду (II а-у) залежить від довжини вуглеводневого радикала тетраалкіламонійного катіона. Для тетрабутил- і тетрагексиламонійних солей дані термогравіметричного аналізу співпадають з припустимим механізмом їх розщеплення по Гофману (схема 2), тоді як в випадку тетраоктиламонійних солей спостерігаються значні відхилення, пов'язані, на нашу думку, з утворенням при розкладі висококиплячого триоктиламіну.

Схема 2



Для доказу запропонованих шляхів розкладу тетраалкіламонійних солей нафталіміду був використаний метод температурних зупинок. Наважки тетрабутил- (IIc) та тетрагексиламоніинафталіміду (IIк) були витримані 10 хв при температурі, яка відповідала максимальній швидкості розкладу сполуки по ДТГ (210 °С та 200 °С для сполук IIc та IIк відповідно). Після кристалізації з етанолу зразків після нагрівання був виділений хроматографічно чистий нафталімід.

Таким чином, методом термогравіметричного аналізу встановлено, що тетраалкіламоній нафталіміди зберігають свою хімічну індивідуальність до 135–140 °С, а при подальшому нагріванні перетворюються в відповідні нафталіміди, третинні аміни і алкени.

ЛІТЕРАТУРА

1. Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Моно- и бифлуорофоры. – Харьков: Институт монокристаллов, 2002. – С.370-376.
2. Jiang G., Wang S., Yuan W. Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer // Chem. Mater. – 2006. – Vol. 18, No 2. – P. 235-237. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052251i>
3. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals // Nature Chemical Biology. – 2008. – No 4. – P. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
4. Middleton R.W., Parrick J. Preparation of 1,8-Naphthalimides as Candidate Fluorescent Probes of Hypoxic Cells // J. Heterocycl. Chem. – 1985. – Vol. 22, No 6. – P. 1567-1572. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570220620>
5. Camacho M.A., Torres A.I., Gill M.E. Qualitative and Quantitative Determination of Two New Antitumor Agents from 1,8-Naphthalimides in Tablets // Arzneim. – Forsch./Drug Res. – 1994. – Vol. 44, No 5. – P. 659-662.
6. Tan S., Yin H., Chen Z. Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2013. – V.62, No4. – P. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
7. Аникін В.Ф., Федько Н.Ф. Тетраалкіламонійні солі нафтіміда, його галоген- і нітропродукти // Журн. прикл. хімії. – 2006. – Т.79, № 3. – С. 419-423. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206030153>

Стаття надійшла до редакції 03.09.15

Н. Ф. Федько, В. Ф. Анікін, В. В. Ведута

Одесский национальный университет имени И.И.Мечникова
ул. Дворянская, 2, 65026, Одесса; e-mail: fedko@onu.edu.ua

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ НАФТАЛИМИДА

Методом термогравиметрического анализа установлено, что тетраалкиламмонийные соли нафталимида сохраняют свою химическую индивидуальность до 135–140 °С, а при дальнейшем нагревании превращаются в соответствующие нафталимиды, третичные амины и алкены.

Ключевые слова: нафталевый ангидрид, нафталимид, тетраалкиламмонийная соль нафталимида, термогравиметрический анализ.

N. F. Fed'ko, V. F. Anikin, V. V. Veduta

I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Organic Chemistry,
Dvoryanskaya St. 2., Odessa, 65026, Ukraine

THERMAL STABILITY OF 1,8-NAPHTHALIMIDE TETRAALKYLAMMONIUM SALTS

The synthesis of tetraalkylammonium 1,8-naphthalimides was performed in benzene-5% NaOH aqueous solution at room temperature by anion exchange and subsequent extraction of the desired salts into the organic phase with yields of 93-98 %.

It is determined by thermogravimetric analysis that tetraalkylammonium salts of 1,8-naphthalimides are thermally stable to 110-140 °C. **Endothermic peaks without mass loss are observed** on the thermogravimetric curves of all synthesized salts at a range of 110-140 °C that correspond to the melting points of the salts. The first mass loss is observed at 140-230 °C and is accompanied by endothermic peak at 170-200 °C on DTA curve; complete mass loss is observed at 240-300 °C and corresponds to exothermic peak at 260-270 °C.

The **thermogravimetric curve form of a naphthalimide salt depends on the length of hydrocarbon radical of a tetraalkylammonium cation**. Thermal analysis data for tetrabutyl- and tetrahexylammonium salts conform to predicted mechanism of Hoffmann elimination that lead to corresponding naphthalimide, tertiary amine and alkene as reaction products. Significant deviations are only detected in the case of tetraoctylammonium salts, that can be explained with formation of high boiling trioctylamine during elimination.

Key words: naphthalic anhydride, naphthalimide, tetraalkylammonium salt of naphthalimide, thermogravimetric analysis.

REFERENCES

1. Krasovitsky B.M., Afanasiadi L.M. *Mono and bi-fluorophores*. – Kharkiv: Institution for Single Crystals, 2002, pp.370-376.
2. Jiang G., Wang S., Yuan W. *Highly Fluorescent Contrast for Rewritable Optical Storage Based on Photochromic Bisthiénylene-Bridged Naphthalimide Dimer* Chem. Mater., 2006, vol. 18, no 2, pp. 235-237. <http://dx.doi.org/10.1021/cm052251i>
3. Domaille D.W., Que E.L., Chang C.J. *Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals* Nature Chemical Biology, 2008, no 4, pp. 168-175. <http://dx.doi.org/10.1038/nchembio0808-507>
4. Middleton R.W., Parrick J. *Preparation of 1,8-Naphthalimides as Candidate Fluorescent Probes of Hypoxic Cells* J. Heterocycl. Chem., 1985, vol. 22, no 6, pp. 1567-1572. <http://dx.doi.org/10.1002/jhet.5570220620>
5. Camacho M.A., Torres A.I., Gill M.E. *Qualitative and Quantitative Determination of Two New Antitumor Agents from 1,8-Naphthalimides in Tablets* Arzneim. – Forsch./ Drug Res., 1994, vol. 44, no 5, pp. 659-662.
6. Tan S., Yin H., Chen Z. *Oxo-heterocyclic fused naphthalimides as antitumor agents: Synthesis and biological evaluation* European Journal of Medicinal Chemistry, 2013, vol. 62, no 4, pp. 130-138. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejmech.2012.12.039>
7. Anikin V.F., Fed'ko N.F. *Tetraalkylammonium salts of naphthimide and its halo and nitro derivatives* Russ. J. Appl. Chem., 2006, vol.79, no 3, pp. 411-415. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070427206030153>