

Исследование модельных соединений полихлорбифенилов

Д.Е. Павлюк,¹ В.А. Зарипов,¹ И.С. Ковалев,¹ Г.В. Зырянов,^{1,2} Д.С. Копчук,^{1,2}
О.Н. Чушахин,^{1,2} В.Н. Чарушин^{1,2}

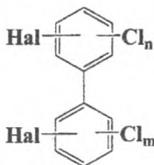
¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002, Россия

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 22 / ул. Академическая, 20, Екатеринбург 620219, Россия gvzyryanov@gmail.com

Синтезированы дигалогендифенилы – модельные соединения компонентов полихлорбифенилов. Показана возможность их дальнейшей модификации в компоненты устройств молекулярной электроники.

Введение

Полихлорбифенилы (ПХБ), а также другие галогенпроизводные бифенила представляют большую опасность для окружающей среды.¹



Структурная формула ПХБ

Существующие методы утилизации дорогостоящие и продукты утилизации ПХБ хотя и не токсичны, но и не представляют хозяйственной ценности. Поэтому разработка метода утилизации ПХБ с получением ценных продуктов выглядит актуальной.

Результаты и обсуждение

Ввиду высокой токсичности хлорированных бифенилов на первом этапе мы синтезировали их дигалогенпроизводные в качестве модельных соединений.

Исходя из анализа литературы наиболее перспективным выглядит синтез галогендифенилов исходя из легкодоступных аминопроизводных.

Однако, при классической реакции Зандмайера^{2,3} в водной среде с исходными бензидинами продукты реакции получены лишь с выходами не более 7%.

В ходе работы методика была адаптирована и выходы продуктов 1 достигали уже 75% (Рис. 1, Табл. 1)

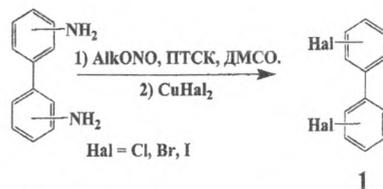


Рис.1. Синтез исходных дигалогендифенилов 1

Применимость полученных соединений в качестве модельных для реакций дегидрогалогенирования для генерирования аринов *in situ* была установлена путем их взаимодействия с N-нуклеофилами в присутствии сильных оснований.

Так, взаимодействие с карбазолом 3,3'- и 4,4'-дигалогенбифенилов 1 приводит к образованию соответствующих дифенилдикарбазолов 2 с выходами до 90% в случае дихлордифенилов.

Полученные соединения представляют интерес в качестве компонентов OLED.

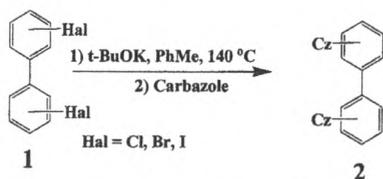


Рис.2. Синтез дикарбазолбифенилов 2

Таким образом, в рамках данной работы были синтезированы модельные соединения для изучения реакционной способности ПХБ. Показана принципиальная применимость использования данных компонентов техногенных отходов для синтеза

Экспериментальная часть

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на пектрометре Bruker Avance II (400 МГц), внутренний стандарт - ТМС. Температуры плавления определяли на приборе Voetius. Запись спектров абсорбции была осуществлена на UV-Vis спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 45. Для ТСХ использовали пластинки Kieselgel 60 F254 (Merck); пятна визуализировали в УФ-свете при 254 нм и 365 нм. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Kieselgel 60 (Merck).

Общая методика синтеза дигалогендифенилов 1. В растворе 50 мл сухого ацетонитрила к 1 ммоль соединения 1 и каталитическому количеству ПТСК по каплям добавляли алкилнитрит (3 ммоль) при температуре 0-5 °С. После добавления алкилнитрита реакционную массу перемешивали 1 час при пониженной температуре и добавляли соответствующий галогенид меди (ii) и осторожно нагревали до 40-50 °С. Премешивали 3 часа и оставляли на ночь. Упаривали досуха и хроматографировали на силикагеле

Табл. 1. Выходы дигалогенбифенилов 1

Hal = Cl	2,2'	3,3'	4,4'
	5%	40%	70%
Hal = Br		30%	56%
Hal = I			75%

используя гексан в качестве элюента. Выходы приведены в таблице 1.

Общая методика получения дифенилдикарбазолов 2. К раствору соответствующего дигалогендифенила (1 ммоль) в толуоле добавили *t*-BuOK (1.12 г, 10 ммоль) и карбазол (1.67 г, 10 ммоль) и нагревали при 140 °С в течение 48 ч. Упаривали досуха и хроматографировали на силикагеле используя 0-10 % раствор ацетона в гексане.

3,3'- Дикарбазол-1,1'-дифенил (2a). 0.41 г (85 %). Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z (отн, %): 484 [M]⁺ (100), $t_{пл} > 250$ °С (из ацетонитрила). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, ТМС, CDCl_3), δ , м. д. (J, Гц): 7.24-7.34 (8H, м, (ArH+ CDCl_3), 7.39-7.53 (8H, м, 2 C6H4), 7.60-7.90 (8H, м, 2 C6H4), 8.19 (4H, д, J = 7.6, ArH). ЯМР ^{13}C δ (м.д.): 109.8, 120.0, 120.3, 123.4, 125.7, 126.0, 126.3, 126.7, 130.3, 134.5, 140.9, 142.8

4,4'-Дикарбазол-1,1'-дифенил⁴ (2б). 0.22 г (91%).

Библиографический список

1. K. V. Kutonova, M. E. Trusova, P. S. Postnikov, V. D. Filimonov, *Rus. Chem. Bull. Int. Ed.* **2012**, *61*, 206.
2. H. Fujioka, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1984**, *57*, 3494.
3. J. P. Griess *J. Chem. Soc.*, **1867**, *20*, 94.
4. T. Watanabe, K. Nakamura, S. Kawami, Y. Fukuda, T. Tsuji, T. Wakimoto, S. Miyaguchi, M. Yahiro, M. J. Yang, T. Tsutsui, *Synth. Metals*, **2001**, *122*, 203.