

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

DERIVÁTY ACENAFTENU - SYNTÉZA A VYUŽITÍ

AUTOR:

Martin Zahálka

VEDOUcí PRÁCE:

prof. Ing. Jiří Kulháněk, Ph.D.

Bakalářská Práce
2012

University of Pardubice
Faculty of chemical technology

ACENAPHTHENE DERIVATIVES - SYNTHESIS AND UTILIZATION

AUTHOR:

Martin Zahálka

SUPERVISOR:

prof. Ing. Jiří Kulháněk, Ph.D.

Bachelor Work
2012

ZADÁNÍ PRÁCE
(Oboustranně)

Prohlášení

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 16.7.2012

Martin Zahálka

Tímto bych chtěl vřele poděkovat vedoucímu práce doc. Ing. Jiřímu Kulhánkovi Ph.D. za odbornou pomoc, rady a připomínky při veškeré mé činnosti spojené s touto prací. Vřelé poděkování také patří rodině, přátelům a ostatním spolupracovníkům, bez jejichž podpory by tento text nevznikl.

Anotace

V níže uvedeném textu byl zpracován přehled publikovaných syntéz derivátů acenaftenu, obsahujících ve své struktuře silné elektronakceptorní skupiny. Některé nalezené postupy syntéz byly laboratorně ověřeny. Tyto látky mohou být dále využity pro přípravu složitějších molekul, nalézající uplatnění v materiálech pro nelineární optiku (NLO), optoelektroniku (OE), moderní aplikační procesy nebo jako barviva. Práce byla rozdělena do dvou částí. První, teoretická část práce, je věnována rešerši dostupných literárních zdrojů, obsahujících syntézy derivátů acenaftenu a postupy pro následnou modifikaci molekul. Druhá, experimentální část, obsahuje informace o provedených laboratorních přípravách a následných pokusech.

Klíčová slova

5,6-dinitroacenaften, syntéza, Intramolecular Charge Transfer, chromofor, nelineární optika (NLO)

Anotation

The text below was prepared review of published syntheses acenaphthene derivatives, containing strong electron acceptor groups in its structures. Some results of laboratory procedures have been veirified by synthesis. These substances can be further used for preparation of more complex molecules, found in the application materials for nonlinear optics (NLO) optoelectronics (OE), modern application process or as a dye. The work was divided into two parts. The theoretical part is devoted to a search of available literature sources containing a synthesis of derivatives of acenaphthene and procedures for the subsequent modification of the molecules. The second, experimental part, include information on the preparation and subsequent laboratory experiments.

Keywords

5,6-dinitroacenaphthene, synthesis, Intramolecular Charge Transfer, chromophore, nonlinear optics (NLO)

Obsah

1 Úvod.....	10
2 Teoretická část.....	12
3 Praktická část.....	26
3.1 Charakterizace látek.....	26
3.2 Příprava 5,6-dibromacenaftenu.....	26
3.3 Oxidace 5,6-dibromacenaftenu.....	27
3.4 Pokus o kondenzaci 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu s DAMN.....	27
3.5 Pokus o kondenzaci 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu s 4-nitrobenzaldehydem.....	27
3.6 Nitrace acenaften-1,2-dionu.....	27
3.7 Pokus kondenzace 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu s 4-(N,N-dimethylamino)benzaldehydem.....	28
3.8 Pokus kondenzace 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu s 4,5-diiod-1,2-diaminbenzenem. .	28
3.9 Pokus kondenzace 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu a 1,2-diaminbenzenu.....	29
4 Závěr.....	30
5 Použitá literatura.....	31
6 Přílohy.....	33

Vysvětlivky

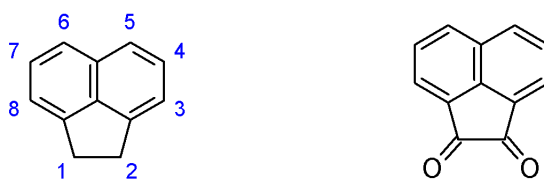
ICT	Intramolecular charge transfer
NLO	Nonlinear optics
OE	Optoelectronics
OLED	Organic light emitting diodes
TTF	Tetrathiafulvalen
NBS	N-bromosuccinimid
DMF	Dimethylformamid
AcOH	Kyselina octová
S _E Ar	Substituce elektrofilní aromatická
D- π -A	Systém donor- π -elektrony-akceptor
NMP	N-methyl-2-pyrrolidon
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
BuLi	Butyllithium
DMCC	Dimethylcarbamoylechlorid
DMSO ₄	Dimethylsulfát
MW	Mikrovlenný zdroj
DAMN	Diaminomaleonitril
Et ₃ N	Triethylamin
ET	Electrontransfer
AcCl	Acetylchlorid
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dikyano-1,4-benzochinon
DCM	Dichlormethan

1 Úvod

V moderních aplikacích z oblasti optických záznamových, přenosových i zobrazovacích zařízení, je velká poptávka po nových materiálech. Protože anorganické sloučeniny využívané v tomto oboru nemají již mnoho možností, přesouvá se pozornost na oblast organických sloučenin. S ohledem na požadavky kladené na tyto látky - optická propustnost, tepelná a mechanická odolnost, jednoduchost přípravy, polarizovatelnost - se často jedná o složitější organické molekuly. Nejlépe vyhovují těmto požadavkům látky označované jako chromofory, obsahující ve své struktuře π -linker a elektrondonorní/akceptorní skupiny skupiny (Obr. 1).⁽¹⁻⁴⁾



Mezi silné elektron donorní skupiny (D) patří NR_2 , OR, skupinou akceptorní (A) jsou nejčastěji skupiny obsahující násobné vazby (např. NO_2 , CN, COOH apod.).⁽⁴⁾ Povaha těchto skupin a π -elektrony přítomné v molekule umožňují přenos elektronů (ET) skrze vnitřní strukturu molekuly. S touto vlastností je úzce spojen tzv. Intramolecular Charge Transfer (ICT; Obr. 1). Díky tomu se následně, působením vnějšího elektrického pole (nebo i vnitřního, vytvářeného vlastními elektrony), snadno molekula polarizuje.⁽⁵⁾ Jak bylo uvedeno výše, je tato vlastnost jedním z požadavků kladených na tyto molekuly. Následně tyto materiály mohou vykazovat nelineárně optické vlastnosti (NLO), které jsou závislé nejen na povaze D-A páru, ale také na velikosti a složení π -linkeru.⁽⁶⁾ Vedle svých optických vlastností, jsou tyto látky často ceněny jako barviva, funkční polymery, materiály pro výrobu polovodičů či OLED aplikace.^(2,7)



Obr. 2: Struktura výchozích látek

Nejčastější π -systemy využívané v syntézách D- π -A chromoforů jsou pyridiny, pyraziny, triazoly, thiofeny,⁽⁷⁾ imidazoly a benzimidazoly.^(4,8) Vyskytují se i syntézy zaměřené na oxadiazol, thiazol, thiadiazol, benzothiazol,⁽¹⁾ fenantrolin⁽⁹⁾ nebo TTF.^(10,11) Tato práce byla zaměřena na deriváty acenaftenu (Obr. 2), využitelné právě pro přípravu sloučenin obsahujících D- π -A systém. Ve výchozích látkách byla zapotřebí především přítomnost ketoskupin, umožňujících následně reakci s aldehydy (Debus-Radziszewskiho reakce⁽¹²⁾) a diaminy za tvorby heteroaromatických jader.

2 Teoretická část

Zavedením elektronakceptorních skupin, případně i elektrondonorních, do skeletu molekuly dojde k rozdílnému rozložení nábojů, čímž dojde k vytvoření výše znázorněného ICT systému. Postupy vedoucí k derivátům acenaftenu obsahujících silné elektronakceptorní skupiny, popsané v literatuře, vychází nejčastěji ze dvou základních látek - acenaftenu a acenaften-1,2-dionu. Obě výchozí látky jsou komerčně dostupné, volba té správné tedy záleží pouze na povaze reakce a námi požadovaného produktu.

Článek z roku 1930 od G. T. Morgan et al.⁽¹³⁾ obsahuje souhrn příprav substituovaných acenaftenů, do poloh na šesti i na pětičlenném kruhu, a to jak mono tak i disubstituce. Mezi hlavní obsažené skupiny patří $-NH_2$, $-OH$, $-NO_2$ a halogeny. Pro následující text jsou důležité pouze deriváty obsahující nitro a halogen skupiny, které mají silnou elektronakceptorní povahu. Jedná-li se o mononitrace, používají autoři k nitracím méně agresivních činidel - benzoynitrátu nebo směsi HNO_3/Ac_2O . První jmenované nitrační činidlo používají v prostředí bezvodého petroleje při reakční teplotě kolem $-10\text{ }^\circ\text{C}$, nikoliv však nižší, z důvodu snížení reaktivity. Po reakci je pozvolna směs ohřívána na $15\text{ }^\circ\text{C}$ a následně zpracována. Rekrystalizací z kyseliny octové je získán 3-nitroacenaften jako konečný produkt. Ochlazením filtrátu byla získána směs 3- a 5- mononitrovaného derivátu společně s nezreagovaným acenaftenu. Výtěžek několika experimentů autoři uvádí v rozmezí 22 až 35 %. Další možnost je nitrace pomocí směsi HNO_3/Ac_2O , která je připravována v rozmezí od $0\text{ }^\circ\text{C}$ do $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Takto připravená směs sloužila k nitraci acenaftenu, kdy byla reakční teplota udržována pod $16\text{ }^\circ\text{C}$. Ochlazením reakční směsi dojde k vyloučení surového 3-nitroacenaftenu s uvedeným výtěžkem okolo 22 %. a zředěním mateřského roztoku dojde k vyloučení 5-nitroacenaftenu. Takto připravený 3-nitroderivát byl použit jako substrát pro přípravu aminoderivátu a disubstituovaného nitroderivátu. Autoři popisují rovněž alternativní přípravu nitračního činidla metodou *in situ* reakcí $AgNO_3$ a $AcCl$, výtěžek z takto provedené reakce je však v textu vyhodnocen jako „neuspokojivý“.

V případě potřeby dinitrosubstituce musíme zvolit agresivnější činidla, produkty těchto reakcí pak jsou zejména 3,6-, 3,8- a 5,6- disubstituované deriváty. Ve všech případech je nitračním činidlem dýmavá kyselina dusičná.⁽¹³⁾ Pro přípravu 3,6-dinitroacenaftenu, je substrátem mononitrovaný 3-nitroacenaften, který je nitračním činidlem v kyselině dusičně nitrován do polohy 6. Při teplotě do $45\text{ }^\circ\text{C}$, může dojít k oxidaci malé části směsi. Výsledný

produkt je rekrystalizací z konc. kyseliny octové získánv podobě žlutých jehliček s přibližným výtěžkem 90 % pro dinitrolátku, respektive 58 % pro 3,6-dinitroacenaften. Při tomto postupu vzniká jako vedlejší produkt 3,8-dinitroacenaften, pokud bychom jej chtěli získat jako hlavní produkt, uvádí literatura postup i k jeho přípravě. Nitrace probíhá stejným činidlem, jen je vedena v acetanhydridu při 25 °C. Zpracováním a rekrystalizací z konc. kyseliny octové získáme žluto-hnědý 3,8-dinitroacenaften jako produkt bez uvedeného výtěžku.

Při přípravě 5,6-dinitroacenaftenu je již potřeba změna výchozí látky a nitrační činidlo je využito ve směsi s acetanhydridem. Tato směs je za snížené teploty přidávána postupně k 5-nitroacenaftenu rozpuštěného v acetanhydridu. Ochlazením výsledné směsi na -20 °C se dosáhne oddělení 3,6- substituovaného produktu od 5,6- substituovaného. Výsledný výtěžek 5,6- derivátu dosahuje 73 %. Výše uvedené přípravy jsou shrnuty v následujícím schématu (Schéma 1).

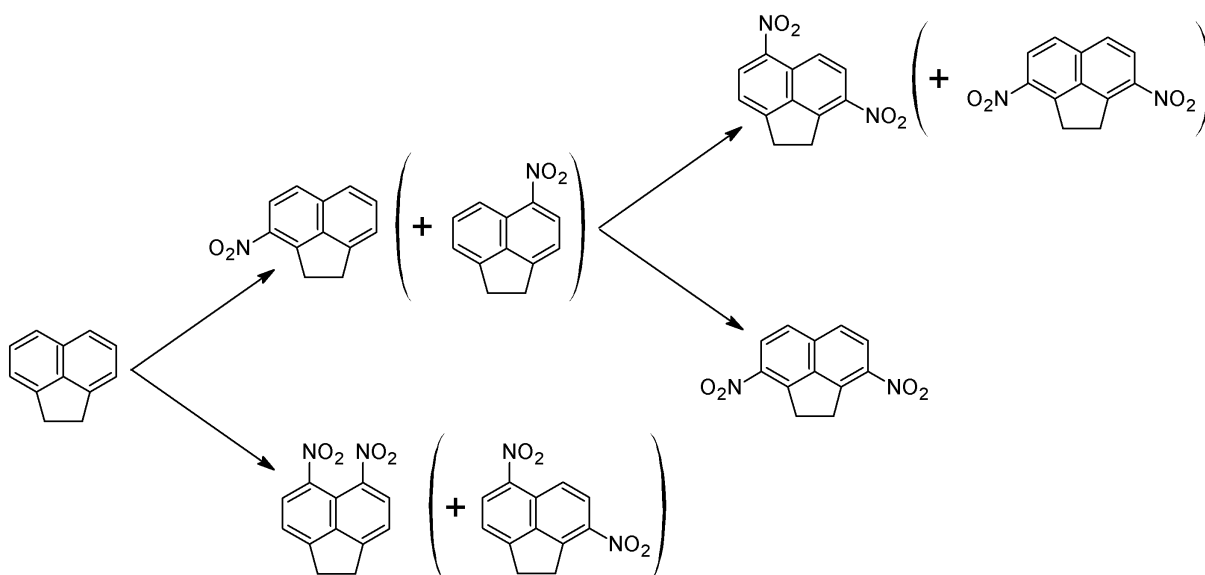


Schéma 1: Přípravy nitroderivátů podle G. T. Morgan et al.⁽¹³⁾

Stejně jako v případě nitrolátek popisují literární zdroje jak mono-, tak i dihalogen acenafteny. Monosubstituované chlor a brom deriváty jsou popsány pouze pro polohu 3-. Přípravy jsou ve smyslu Sandmeyerovy reakce 3-aminoacenaftenu, připraveného dle literatury redukcí 3-nitroacenaftenu. Výtěžek uvedený pro chloraci je 45 % a pro bromaci 30 %, autoři také uvádějí přítomnost vedlejšího produktu 2-hydroxyacenaftenu. V případě jodacenaftenu se jedná o reakci diazoniové soli s jodidem draselným, výtěžek této přípravy je uveden 50 %. Pokud se jedná o dihalogenované deriváty, uvádí literatura⁽¹³⁾ pouze přípravu

5,6-dichloracenaftenu s 45% výtěžností. Výchozí látkou je čistý acenaftenu. Příprava tohoto derivátu je vedena přes dinitro derivát. Nitrace acenaftenu rozpuštěného v horké konc. kyselině octové probíhala pomocí HNO_3 při teplotě pod $50\text{ }^\circ\text{C}$, takto připravená nitrolátka je při reakční teplotě $85\text{ }^\circ\text{C}$ přidavkem kyseliny octové a kyseliny chlorovodíkové převedena na 6-chlor-5-nitroacenaftenu. Pro zavedení druhé chlor skupiny na acenaftenu je třeba redukce nitro na amino skupinu. Autoři tuto redukci provedli v alkoholickém roztoku pomocí thiosíranu sodného. 6-Chlor-5-aminoacenaftenu je získán v dostatečném množství a následně je pomocí Sandmeyerovi reakce převeden na 5,6-dichloracenaftenu (Schéma 2).⁽¹³⁾

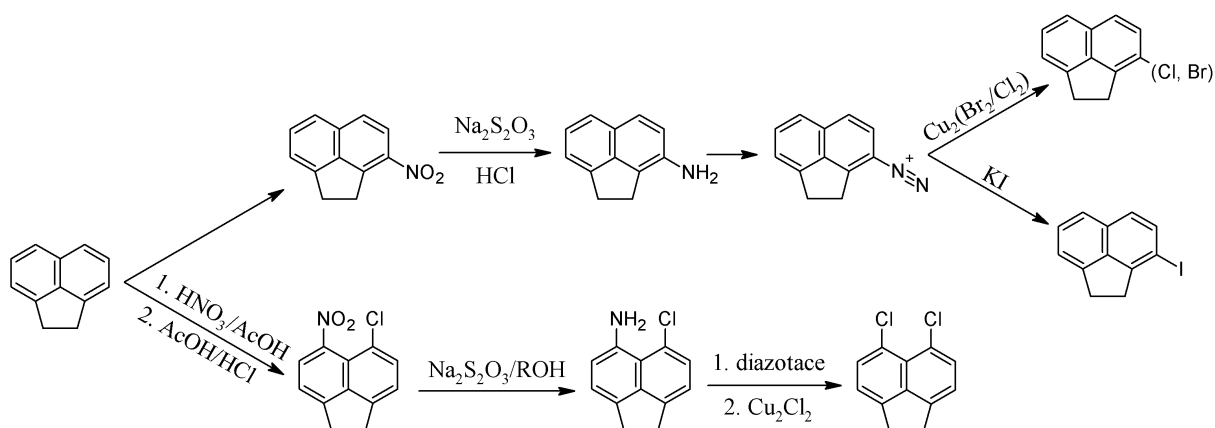


Schéma 2: Přípravy halogenderivátů dle G. T. Morgan et al.⁽¹³⁾

Z novějších zdrojů uveďme W. D. Neudorff et al.⁽¹⁴⁾ kde je popsána příprava 5,6-dibromacenaftenu reakcí s NBS a acenaftenu v prostředí DMF. Doba reakce je 12 hodin, po kterou je udržována snížená teplota, produkt je zfiltrován a následuje pročištění pod refluxem EtOH s výsledným výžkem 25 %. Stejně přípravu popisují J. P. Nietfield et al.⁽¹⁵⁾ a F. B. Mallory et al.,⁽¹⁶⁾ pouze s rozdílem reakční teploty. Opět se tedy jedná o reakci acenaftenu s NBS v DMF, provedenou přes noc za teploty $30\text{--}32\text{ }^\circ\text{C}$. Produkt je poté zfiltrován a rekrystalizován z hexanu. Obě skupiny vycházeli z postupu, který v roce 1981 publikoval N. Tanaka et al.⁽¹⁷⁾ ve svém článku (Schéma 3). Výtěžky těchto postupů po rekrystalizaci jsou 25-30 %⁽¹⁵⁾, 23 %⁽¹⁶⁾ z hexanu a 15-20 %⁽¹⁷⁾ z CCl_4 . V případě bromace pomocí NBS se jedná o bromaci ve smyslu substituce elektrofilní na aromatickém systému acenaftenu ($\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$). Literatura P. R. Constantine et al.⁽¹⁸⁾ z roku 1969, popisuje vedle příprav bromderivátů acenaftenu (v poloze 5 i 5,6) i mechanismus. Ten je umožněn právě přítomností dvouuhlíkatého postranního můstku v molekule acenaftenu, který aktivuje *para* polohy pro elektrofilní reakce. Bromace tímto mechanismem může produkovat rozličné izomerní

sloučeniny, z nichž majoritní podíl má právě dibromovaný acenaftenu v poloze 5 a 6.

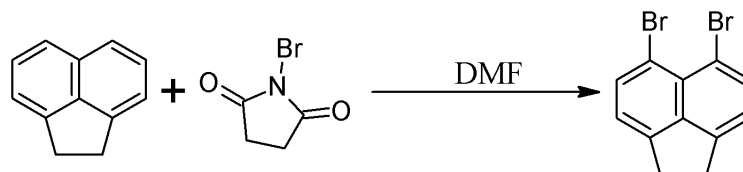


Schéma 3: Bromace acenaftenu pomocí NBS

Odlíšnou možností přípravy popisuje R. L. Letsinger et al.,⁽¹⁹⁾ postup je založen na vhánění bromu proudem dusíku do ethanolického roztoku acenaftenu zahříváného na teplotu varu po dobu 2 hodin. S ohledem na použité chemikálie, postup a výsledný výtěžek pouhých 10 %, je předchozí postup pomocí NBS mnohem výhodnější.

Stejně jako brom, lze na molekulu acenaftenu zavést i další halogeny. T. J. Seiders et al.⁽²⁰⁾ popisuje deriváty acenaftenu obsahující jako elektronakceptorní skupinu chlor. Pracuje se v prostředí nitrobenzenu, za katalýzy AlCl_3 jako chlorační činidlo zde slouží sulfurylchlorid. Produkt je po zpracování reakční směsi oddělen filtrací jako pevná látka bronzově hnědého zbarvení. Dále nechají tento produkt reagovat s bromem za přítomnosti FeCl_3 čímž připraví acenaftenu substituovaný v polohách 3 a 8 bromem a v polohách 5 a 6 chlorem. Výsledky experimentů uvádějí 60% a 90% výtěžek na dichlor- respektive na dibromdichloracenaftenu. Výše zmíněná literatura, zabývající se mechanismy těchto reakcí,⁽¹⁸⁾ obsahuje vedle příprav bromovaných derivátů acenaftenu také přípravy chlorovaných acenaftenu. Reakcí acenaftenu se sulfurylchloridem, za použití chloroformu jako rozpouštědla a s FeCl_3 místo AlCl_3 , vznikl jako produkt 5-chloracenaftenu (15 %) (Schéma 4).

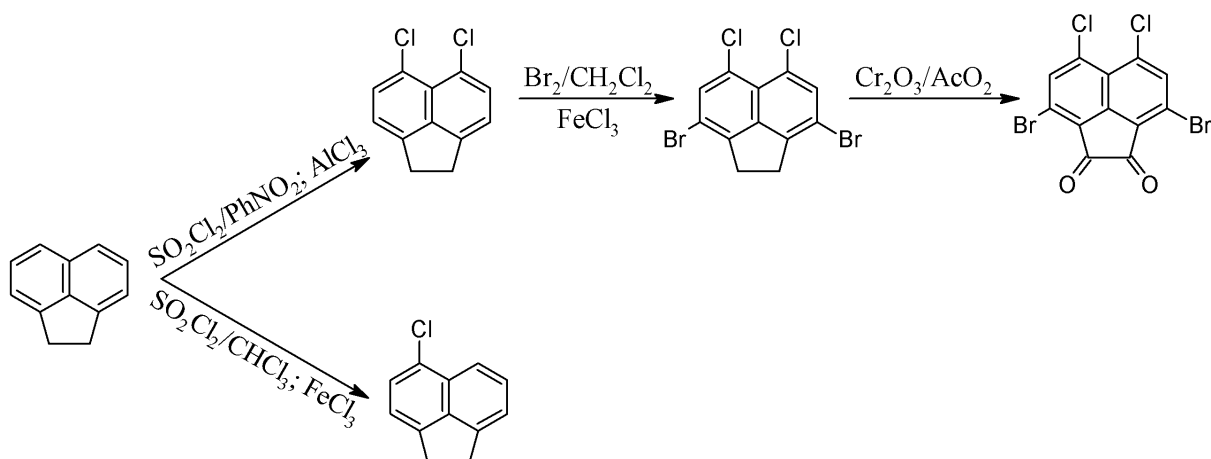


Schéma 4: Příprava chloracenaftenu pomocí SO_2Cl_2 a jejich následné využití

Mimo substitucí halogenů do poloh 5 a 6 byly nalezeny postupy vedoucí k substituci do poloh 1 a 2, tedy na volné uhlíkové atomy pětičlenného cyklu. Tyto reakce popsali F. D. Greene et al.⁽²¹⁾, kteří uvádí syntézu 1,2-dibromacenaftenu. Reakce byla narozdíl od jiných postupů provedena v tetrachlormethanu za přítomnosti benzoyl peroxidu jako iniciátoru. Substituce na uhlících postraniho řetězce je velice neobvyklá, důvody jsou shrnuty v textu S. D. Ross et al.⁽²²⁾, který se ve své práci věnoval vlivu použitých rozpouštědel na mechanismus bromace acenaftenu. Z jeho výsledků je možné vyvodit, že bromace do polohy 1 a 2 je způsobena použitím rozdílného rozpouštědla (CCl₄ místo DMF), ale hlavně přítomností peroxidu jako iniciátoru.

Kromě příprav disubstituovaných derivátů bylo nalezeno i několik tetrasubstituovaných molekul, které převážně sloužily jako intermediáty pro následné reakce. Jedním z takových derivátů je 1,2,5,6-tetrabromacenaften, jehož příprava je popsána v článku z roku 1980, jenž publikoval C. Long-Yong et al.⁽²³⁾ Bromace 5,6-dibromacenaftenu do druhého stupně, kdy jsou bromovány uhlíky postraniho řetězce, je jak bylo uvedeno výše možná jen za přítomnosti peroxidů. V tomto případě bylo použito také benzoyl peroxidu, který iniciuje bromaci vedenou pomocí NBS v CCl₄ s výsledným výtěžkem 84 % 1,2,5,6-tetrabromacenaftenu. Následnou debromací byl připraven 5,6-dibromacenaftylen a pomocí alkyllithiové sloučeniny byl připraven 5,6-dilithiumacenaftylen. Tento derivát dále sloužil k přípravě acenaftylenů, obsahujících v molekule druhý, dvou atomový můstek tvořený chalkogenidovými atomy. Tyto látky ovšem nejsou zájmem tohoto textu, proto o nich nebude tento text dále pokračovat.

Druhý nalezený text obsahující přípravy tetrahalogen derivátů acenaftenu je z roku 1986 od H. Miyamoto et al.⁽²⁴⁾ Stejně jako předešlý text, i tento se primárně zabývá přípravou chalkogeny obsahujícími molekulami. Jejich příprava ovšem vede přes deriváty acenaftenu. V prvním kroku je acenaften chlorován do poloh 5 a 6 pomocí SO₂Cl₂ v prostředí nitrobenzenu, výsledný produkt je možno převést buď jednokrokově, či dvoukrokově na 5,6-dichloroacenaftylen. Jednokrokový postup spočívá v dehydrogenaci pomocí DDQ s benzenem jako rozpouštědlem. Dvoukrokový postup vede přes 1,2-dibrom-5,6-dichloracenaften, který je připraven reakcí NBS a dichloroderivátu v CCl₄ a následně debromován zinkem v prostředí ethanolu.

Zajímavostí mezi tetrasubstituovanými deriváty acenaftenu se silnými elektronakceptorními skupinami je produkt nitrace výše připraveného dichloroderivátu.

Literatura⁽¹³⁾ obsahuje postup přípravy pomocí směsi kyseliny dusičné a dýmavé kyseliny dusičné v objemovém poměru 1:1, za teploty maximálně 10 °C. Extrakcí a následnou krystalizací z alkoholu je získána mononitrovaná žlutá krystalická látka jako první produkt. Krystalizací zbytku alkoholových extraktů z kyseliny octové je získána hnědá krystalická látka, která je dinitrovaným produktem reakce. 5,6-Dichlor-1,2-dinitroacenaften lze také připravit reakcí v přebytku dýmavé kyseliny dusičné za teploty 20 °C, tím je připraven čistý dichlordinitroderivát, ovšem za cenu oxidace části reakční směsi.

Vedle halogenidů a nitroskupin je elektronakceptorní skupina také -CN, k jejíž tvorbě je využito výše uvedeného dibromderivátu (Schéma 5). Jak uvádí L. I. Rieke et al.⁽²⁵⁾ je reakce acenaftenu prováděna pod inertní atmosférou při reakční teplotě 160 °C v NMP, kde jako donor nitrilové skupiny slouží CuCN. Publikace L.Ding et al.⁽²⁶⁾ z roku 2010 uvádí postup za téměř shodných podmínek, jedinou odlišností je uvedená teplota 170 °C. Výsledný výtěžek obou postupů je 54 %⁽²⁵⁾ respektive 52 %.⁽²⁶⁾

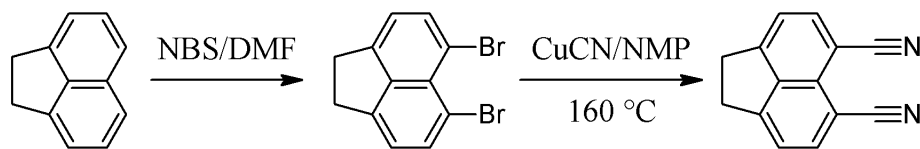


Schéma 5: Příprava acenaftendinitrilu

Poslední skupina patřící mezi elektron akceptorní je v organických molekulách často -COOH a její případné deriváty (Schéma 6). Při studiu dostupných syntéz bylo nalezeno několik článků zmiňujících se o syntéze derivátů acenaftenu obsahujících karboxylovou skupinu v poloze 5 a 6. Postup přípravy acenaften-5,6-dikarboxylové kyseliny od B. M. Trost et al.⁽²⁷⁾ vychází z N,N-dimethylamidu kyseliny. Acenaften je v chlorbenzenu smísen s dimethylkarbamoylchloridem pod atmosférou dusíku, zchlazen na 0 °C a následně je přidán po částech AlCl₃. Při reakční době tří hodin je reakce udržována na teplotě 80 °C. Následuje ochlazení na 0 °C a do reakce je přidán další podíl dimethylkrabamoylchloridu a AlCl₃, po dvouhodinovém refluxování je produkt zpracován a rekrystalizací z ethanolu je získána bílá látka. Vzniklý N,N-dimethylamid kyseliny 5,6-acenaftendikarboxylové je zahříváním pod zpětným chladičem po dobu jedné hodiny v koncentrované kyselině chlorovodíkové převeden na kyselinu. Následně je nutno produkt vyčistit od případných nečistot povařením v roztoku NaOH. Získané množství odpovídalo 84 % teoretického množství.

Přípravy alkyl esterů 5,6-acenaftendikarboxylové kyseliny, vycházejících přímo z acenaftenu, nejsou v literatuře příliš zdokumentovány. Jedna syntéza byla nalezena v článku J. A. Castellano et al.⁽²⁸⁾, kde je popsána vícestupňová syntéza z acenaftenu na pyracylchinon a následná fotolýza v alkoholu, která dává příslušný ester acenaftendikarboxylové kyseliny. Výtěžky těchto fotolytických postupů se liší v závislosti na alkoholu, délce ozařování i na acidobazické povaze reakčního prostředí. Druhá syntéza byla popsána v článku R. Barattin et al.⁽²⁹⁾, kde je uvedena příprava methyl esteru přes amid kyseliny. Výchozí látka je smíchána s dimethylkarbamoylchloridem v chlorbenzenu v inertní atmosféře při 0 °C, po přidavku AlCl₃ je směs zahřáta na 80 °C a udržována při těchto podmínkách pod argonem po dobu 3 hodin. Po přidavku dalšího podílu AlCl₃ a DMCC následuje 2 hodinové zahřívání se zpětným chladičem. Zpracováním reakční směsi je získán amid kyseliny (73 %), ten je následně převeden na surovou kyselinu a reakcí s DMSO₄ ve vodném prostředí je získán dimethylester kyseliny 5,6-acenaftendikarboxylové. Posledním krokem je rekrystalizace z dioxanu, čímž je produkt získán v čisté formě a výtěžností 62 %.

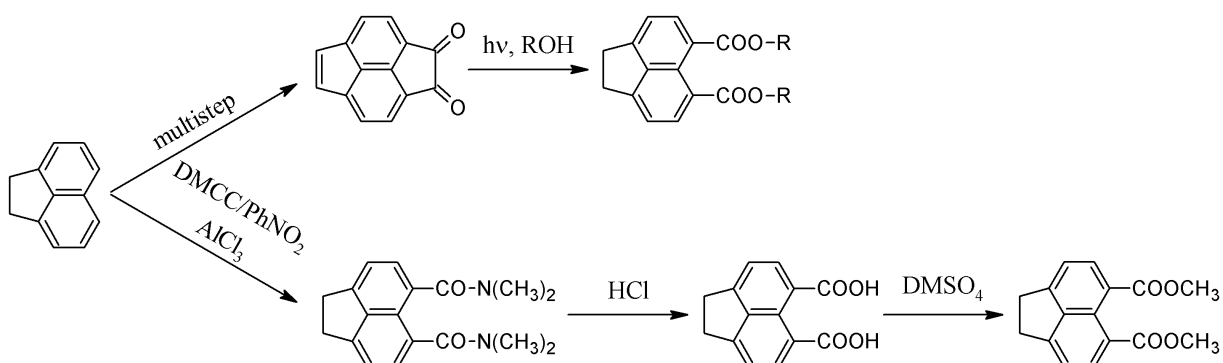


Schéma 6: Příprava acenaftendikarboxylové kyseliny a jejich esterů

Pokud by výše uvedené postupy nevyhovovaly, jsou dostupné jiné přípravy, které popisuje ve své publikaci N. Tanaka et al.⁽¹⁷⁾. Jejich výchozí látkou pro přípravu je 5,6-dilithiumacenaftenu, připravený z 5,6-dibromacenaftenu pomocí roztoku TMEDA-BuLi v poměru 1:1 v bezvodém prostředí etheru za snížené teploty. Tuto reakci je možno provést bez přidavku TMEDA, ovšem s delším reakčním časem, pohybujícím se okolo jedné hodiny. Takto připravený dilithium derivát, resp. jeho roztok, je ochlazen na teplotu nižší než -70 °C, smíchán s drceným suchým ledem (CO_{2(s)}) a udržován pod inertní atmosférou argonu. Ve chvíli, kdy směs dosáhne pokojové teploty, následuje filtrace, promytí etherem a vysušení pod vakuem. Extrakcí roztoku pomocí Na₂CO₃ a jeho následným okyselením konc. HCl je získána

surová 5,6-acenaftendikarboxylová kyselina, kterou rekrystalizací v AcOH převedeme na její anhydrid s konečným výtěžkem více jak 91 %.

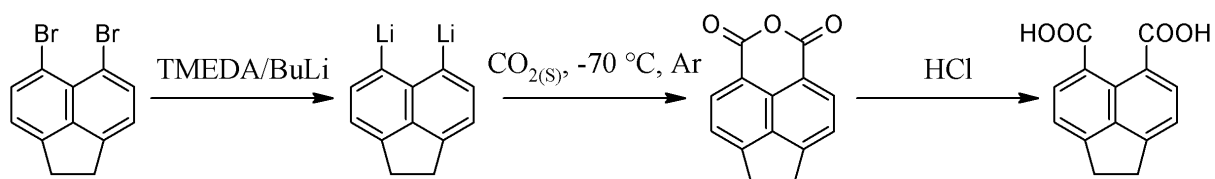


Schéma 7: Příprava kyseliny acenaftenkarboxylové podle N. Tanaka et al.⁽¹⁷⁾

Využití výše uvedených produktů spočívalo hlavně v tvorbě složitějších systémů. Málokdy měla samotná molekula přímé využití. Halogenacenafteny jsou využitelné v syntézách, kde slouží jako meziproducty pro zavedení jiných elektron akceptorních skupin. Jsou jimi postupy, kdy 5,6-dibromacenaften slouží k přípravě 5,6-acenaftendinitrilu^(25,26), dilithiumderivátů^(17,23) nebo pro substituci bromu za jiný halogen.⁽¹⁶⁾

Ostatní halogenderiváty slouží převážně ve vícestupňových syntézách pro přípravu složitějších aromatických systémů⁽²⁰⁾ nebo k zavedení chalkogenidových atomů do struktury.^(24,23) Jednou z těchto syntéz je například příprava polycyklických aromátů zvaných *Corannuleny*. Ty byly připravovány několika způsoby jak uvádí T. J. Seiders et al.⁽²⁰⁾ a jeden z postupů právě byl založen na acenaftenu a jeho derivátech. Část syntézy obsahující práci s acenaftenem je obsažena v jednom z předešlých reakčních schémat (Schéma 4).

Nejčastějším krokem vedoucím k rozšíření možností následného využití byla oxidace pomocí silného oxidačního činidla, tím vznikali substituované acenaftendiony s oxo skupinami v poloze 1 a 2. Nejstarší nalezené postupy⁽¹³⁾ se zabývaly samotným acenaftenu a monosubstituovanými nitro- a chloro- deriváty. Mezi sledované produkty oxidace patřili hlavně substituované acenaftendiony a naftalendikarboxylové kyseliny, výtěžky postupů se pohybovaly do 20 %. Jako oxidační činidlo uvádí autoři dimanganistan vápenatý ($\text{CaMn}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) v prostředí acetonu použitého k rozpouštění substrátů. Postup oxidace, uskutečněný na 5-chloracenaftenu, dichromanem sodným v prostředí koncentrované kyseliny octové vedl k 5-chlornaftalendikarboxylové kyselině, ve výtěžku 48 %. Vedlejšími produkty byl 5-chloracenaftendinon a 5,5'-dichlordiacenaftyloidion s výtěžkem 16 % resp. 10 %. Novější zdroje popisují ve většině případů oxidace acenaftenů výhradně pomocí sloučenin chromu. Nejčasteji se jedná o dichromany^(15,16,30-32) nebo oxid chromový^(20,26,33) v prostředí kyseliny octové případně acetanhydridu. Reakční teploty jsou uvedeny v širokém rozsahu od

0 °C až do 160 °C, což může být způsobeno i rozdílností oxidovaných molekul a oxidačního činidla. Výtěžky oxidací uvádí autoři pro jejich dané postupy 20-25 %⁽¹⁵⁾ a 41 %⁽¹⁶⁾ v pracích používajících dichroman sodný. Postupy oxidace pomocí oxidu chromového uvádí výtěžek 67 %⁽³³⁾ a 90 %.⁽²⁰⁾

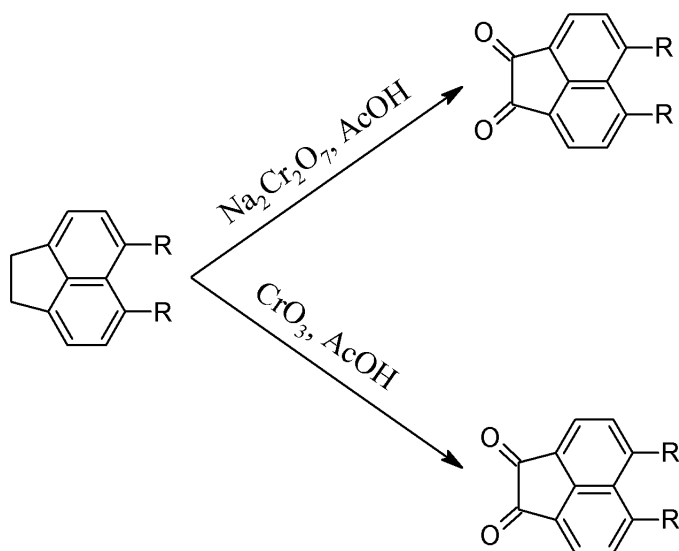


Schéma 8: Způsoby oxidace acenaftenů na diony

Využití naftalendikarboxylových kyselin není cílem této práce a pozornost byla věnována dionům. Tyto látky respektive v nich přítomné oxoskupin jsou obecně využívány pro kondenzační reakce s dieny vedoucí k tvorbě aromatických systémů.⁽²⁰⁾ Vhodné jsou i pro přípravu heteroaromatických jader kondenzacemi dle mechanismu Debus-Radziszewskiho reakcí⁽¹²⁾, nebo prostou kondenzací s diaminy.

Zajímavou skupinou je $-\text{NO}_2$, která má také silné elektronakceptorní vlastnosti. Důvod proč je zmíněna až nyní, jsou postupy vedoucí právě k nitroderivátům acenaftenu, přesněji přípravě dinitroacenaftendionů. Přípravy halogen-, karboxyl- případně i kyanoderivátů acenaftendionů jsou založeny na substituci acenaftenu a následné oxidaci produktů. U nitroskupiny je postup syntézy opačný, nejprve je nutno připravit dion, který je následně nitrován. Případně je možnost syntézu založit na komerčně dostupného acenaftendionu. Postupy jeho nitrace jsou v literatuře popsány v několika textech. Nejstarším z textů je postup kolektivu F. M. Rowe et al.⁽³⁴⁾ z jejichž postupu vychází i postup v práci P. A. Blair et al.⁽³⁵⁾ Příprava je založena na nitraci acenaftendionu pomocí směsi kyseliny sírové a dusičné a reakční teplotě udržované po dobu 3 hodin na 65 °C. Reakce je ukončena smícháním s ledem,

následně je produkt odfiltrován a zbaven zbytků kyselin. Produkt v podobě žluto-oranžové krystalické látky je získán tímto postupem v konečném výtěžku 81 %.

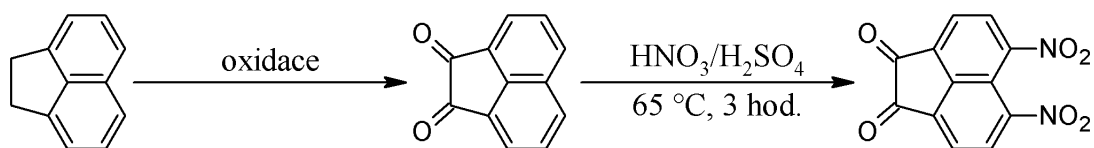


Schéma 9: Postup přípravy dinitroacenaftenu

Z acenaftendionu také vychází postup bromace publikovaný autory z kolektivu H. G. Rule et al.,⁽³⁶⁾ kteří uvádí postup přímé bromace v kapalném bromu za teploty 60 °C až 70 °C. Autoři dosahují tímto postupem výtěžku 80 % 5-bromacenaften-1,2-dionu. V porovnání postup založený na acenaftenu, jeho bromaci a následné oxidaci dosahuje výtěžku pouze 10 %. Dále je popsána také substituce do dalších poloh. Bromace samotným bromem již však není účinná, proto je použito železa jako katalyzátoru. Následným povařením při teplotě 60 °C až 70 °C je dle autorů dosaženo s největší pravděpodobností trisubstituce bromem v polohách 4, 5 a 7. V případě delší reakční doby dochází pravděpodobně i k substituci do čtvrté polohy respektive k tvorbě 4,5,6,7-tetrabromacenaften-1,2-dionu. Z důvodů problémů následného zpracování této látky není v literatuře více uváděna.

Využití dionů bylo již částečně rozebráno výše. Obsažené oxoskupiny je možno substituovat jinou skupinou. Častěji však, jak bylo uvedeno, jsou využívány v kondenzačních reakcích k tvorbě složitějších molekul. Takové přípravy je možno nalézt jak ve starší, tak i v novější literatuře. První možností je kondenzace jedné oxoskupiny. Taková kondenzace byla v tomto textu jednou zmíněna, ale jako vedlejší reakce, které nebylo věnováno v literatuře pozornosti. Jedná se o 5,5'-dichlordiacenaftyldion uvedený v literatuře jako produkt oxidace.⁽¹³⁾ Další podobné postupy popisuje literatura^(31,37) jako kondenzace acenaften dionu s heteroaromatickými systémy, mezi které uvádí 3-hydroxybenzothiofen, 1-benzothiofen-3-ol, 1H-indol-3-ol, případně jejich substituované analogy (Schéma 10).



Schéma 10: Produkty kondenzace jedné z oxoskupin

Literatura⁽³⁶⁾ také popisuje přeměnu dionu na keton. S odkazem na jiné autory, uvádí reakci acenaften-1,2-dionu s PCl_5 a následnou redukcí zinkem v kyselině octové s výtěžkem kolem 30 %. Dále se také text zabývá následným využitím připravených látek, z nichž zajímavá je kondenzace ketonu za přítomnosti amoniaku nebo acenaften-1,2-dionu v přítomnosti methylaminu (Schéma 11)

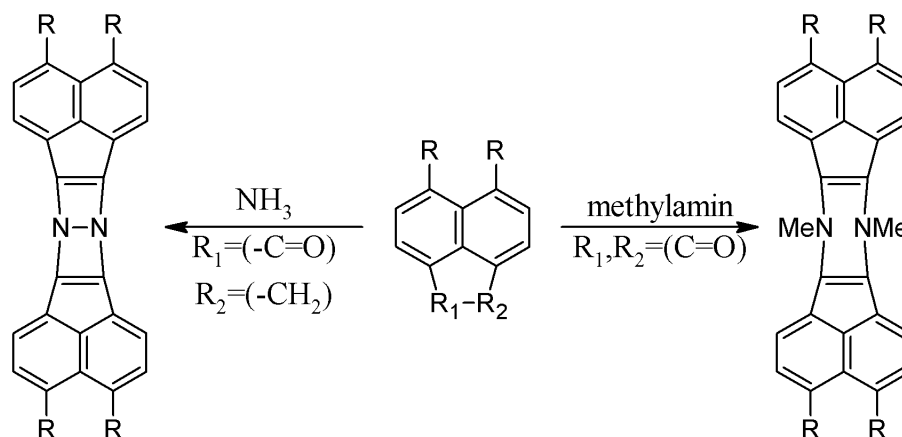


Schéma 11: Vybrané kondenzace dle H. G. Rule et al.⁽³⁶⁾

Další možností jsou uvedené reakce dle Debus-Radziszewskiho, popsané poprvé v druhé polovině 19.století. Jedná se o prostou kondenzaci α -dikarboxylové sloučeniny a aldehydu za přítomnosti amoniaku za zvýšené teploty v alkoholu. Tímto dojde k tvorbě pětičlenného imidazolového kruhu substituovaného v závislosti na zvoleném aldehydu (Schéma 12).⁽¹²⁾

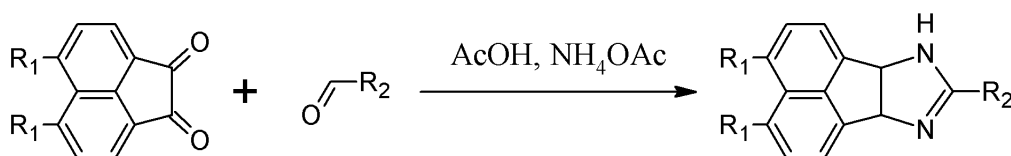


Schéma 12: Kondenzační reakce podle Debus-Radziszewskiho

Využití substituovaných acenaftendionů k tvorbě imidazolových kruhů nebylo v literatuře nalezeno. Nalezeny však byly postupy vedoucí k jiným pětičlenným heterocyklickým strukturám, využívající acenaftendionů. Tvorbu oxazolového a furanového jádra popisuje literatura zmíněná již při přípravě dinitroacenaftenu. Jejich postup je založen na vícekrokové syntéze zakončené fotolýzou v CH_3CN resp. PhCN vedoucí k tvorbě oxazolového jádra. V případě přípravy furanového jádra byly nitrily nahrazeny

fenyacetylenem.⁽³⁵⁾

Byly nalezeny i reakce vedoucí k tvorbě pětičleného čistě uhlíkatého cyklu.⁽²⁶⁾ V postupu bylo využito jak nesubstituovaného acenaftendionu tak i substituovaného pomocí kyanoskupin. Tyto substráty byly podrobeny kondenzaci s 1,3-bis(4-methoxyfenyl)propan-2-one jak je uvedeno na následujícím schématu (Schéma 13).

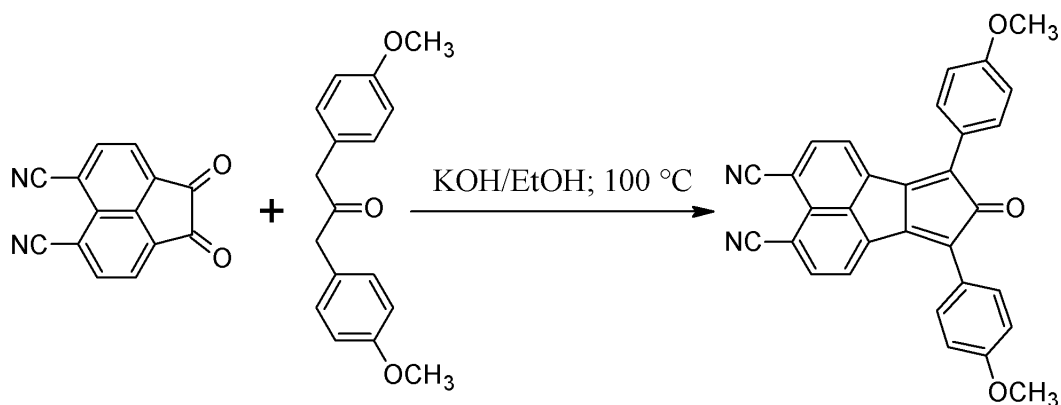


Schéma 13: Kondenzace vedoucí ke vzniku cyklopentadienového kruhu

V případě syntéz šestičlenných kruhů je situace odlišná. Nejstarší nalezenou prací věnující se tomuto tématu je literatura A. C. Sircar et al.⁽³⁸⁾ využívající převážně acenaftenchinon nebo jeho dinitrovaný ekvivalent k tvorbě látek obsahující pyrazinová jádra ve své struktuře. S tímto substrátem v prostředí kyseliny octové nejčasteji reagovali diaminy substituovaných benzenů a naftalenů (Schéma 14). Reakce probíhali za teploty 150 °C a době reakce 5 minut. Takto připravené struktury byly dále použity při kondenzacích s dalšími molekulami, případně pro své barvicí vlastnosti jako barviva na vlnu. Literatura neuvádí žádné výtěžky těchto kondenzačních reakcí.

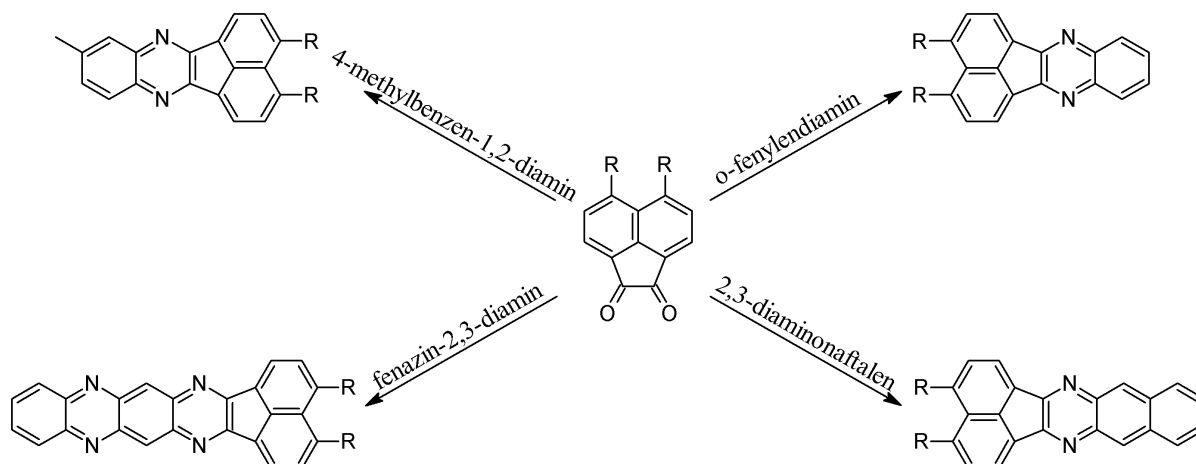


Schéma 14: Příklady kondenzace acenaftendionů s aromatickými diaminy

Podobnou práci prováděli také následující autoři. P. C. Dutta et al.⁽³⁹⁾ pracovali jak se samotným acenaftenchinonem tak i s mono- a dinitrovaným ekvivalentem. Zkoumali však jeho reakce s 2,3-diaminochinoxalinem. Postup byl shodný s postupem z literatury předchozí, jen s delší dobou reakce, autoři uvádí 30 minut varu. Výslednou molekulou tohoto postupu byl chinoxalinoacenaftazin používaný k barvení vlny v odstínech žluté až žlutohnědé. Reakce acenaftenchinonu stejného charakteru publikoval také D. Prasad et al.⁽⁴⁰⁾, místo 2,3-diaminochinoxalinu je zde uveden 6-chlor-3,4-diamintoluen. Postup uvádí smísení obou reagujících látek bez změny reakčního prostředí a následně jejich zahřátí k varu po dobu 10ti minut.

Kondenzacemi acenaftendionů s 1,2-diaminy se zabýval také A. P. Karishin et al., který mnohé z příprav publikoval. Popsány jsou reakce dihalo- a dihalodinitro- derivátů acenaftenu ve stechiometrickém poměru s aromatickými diaminy. V této publikaci také byly obsaženy výtěžnosti jednotlivých kondenzací. Pro jejich velké množství však nebudou vypisovány, ale obecně je lze vyhodnotit jako výborné. Uvedené hodnoty nebyly menší než 50 % a u většiny z nich neklesly ani pod 80 %.⁽³⁰⁾ Později byla publikována další část výsledků od stejného autora, tentokrát s jinou sérií produktů. Zde již není uvedena žádná informace o dosažených výtěžcích. Jsou uvedeny pouze teploty tání výsledných látek.⁽⁴¹⁾

Z novější literatury se reakcí acenaftendionu zabýval K. M. El-Shaieb et al.⁽⁴²⁾, i když jejich středem pozornosti byly reakce DAMN. Jednou ze zmíněných reakcí je DAMN s 1,2-acenaftendionem. Autoři však zvolili modernější aparaturu a jako zdroj zahřívání reakční směsi zvolili mikrovlnné záření. I tak se jedná o prostou kondenzaci dionu s diaminem v

prostředí EtOH s katalytickým přídavkem Et₃N. Obecně byl postup takový, že byly smíchány výchozí složky a následovalo zahřátí mikrovlnným zdrojem po dobu 1-3 minut. Výsledný produkt autoři popisují jako žluto-zelenou krystalickou látku, výtěžek 80 %. Poslední tři výše uvedené kondenzace jsou uvedeny v následujícím schématu (Schéma 15).

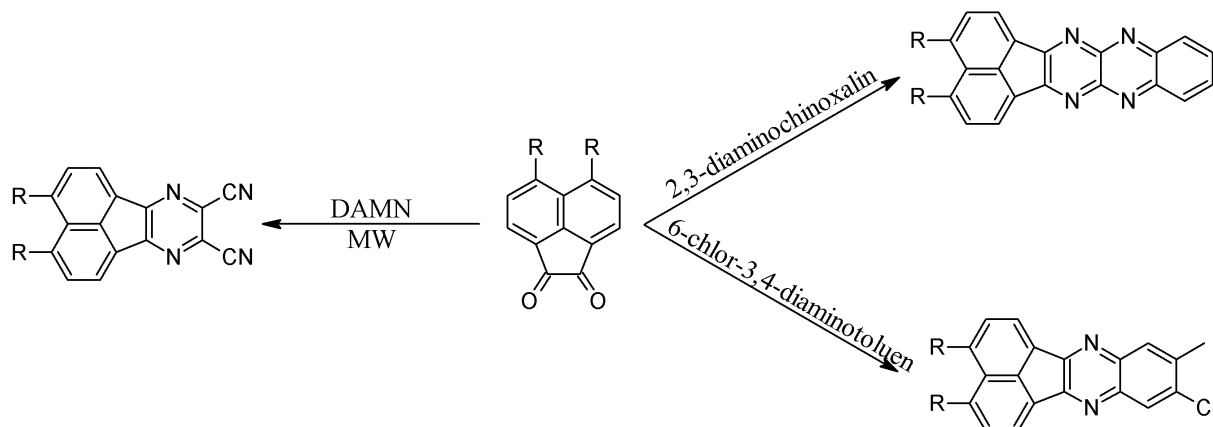


Schéma 15: Další z kondenzací acenaftendionů s diaminy

3 Praktická část

3.1 Charakterizace látek

Veškeré komerčně dostupné látky používané v syntézách byly zakoupeny od firem Aldrich, Fluka nebo Penta a byly použity v dodávané čistotě. Rozpouštědla byla odpařována na vakuové odparce Heidolph Laborota 4001. Kondenzační reakce byly realizovány ve skleněné tlakové ampuli (Aldrich). Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na hliníkových destičkách se silikagelem SiO_2 60 F₂₅₄ (Merck), případně pro sloupcovou chromatografii bylo použito silikagelu s velikostí částic 0,040 - 0,063 mm dodávaného firmou Merck. Vizualizace tenkovrstvé chromatografie byla prováděna pomocí UV lampy Spectroline ENF-240C/FE s vlnovými délkami 254 a 360 nm. Hmotnostní analýza byla prováděna pomocí GC/EI-MS systému Agilent Technologies 6890N (HP-5MS s délkou kolony 30 m, I.D. 0,25 mm, film 0,25 μm) napojeného na detektor Agilent Technologies 5973 (EI 70 eV, rozsah 33-550 Da). Uvedené body tání byly měřeny v otevřených kapilárách na přístroji BÜCHI Melting Point B-540 pomocí skleněných kapilár. NMR spektra byla pořizována za pomoci Bruker AVANCE 400 při frekvencích 400 MHz pro ^1H a 100 MHz pro ^{13}C . Měření IČ spekter bylo zajištěno na přístroji Perkin Elmer FT-IR Spectrum BX. Měření elementární analýzy probíhalo na přístroji EA 1108 Fisons. Veškerá měření byla provedena za laboratorní teploty 25 °C.

3.2 Příprava 5,6-dibromacenaftenu

Do 100 ml baňky bylo odměřeno 20 ml DMF, přidáno 8 g acenaftenu a následovalo postupné přilévání roztoku 20 g NBS rozpuštěného v 50 ml DMF. Reakční teplota byla udržována v rozmezí 0 - 15 °C pomocí ledové lázně, ve které byla reakce ponechána přes noc. Vzniklá suspenze byla odfiltrována přes Büchnerovu nálevku, promyta EtOH a vysušena. Následovala čištění produktu pomocí varu v EtOH pod zpětným chladičem přes noc. Suspenze byla opět odfiltrována a výsledný výtěžek byl 8,8 % (opakované pokusy 15,8 %, 14,8 % a 21 %). B.t. 168-174,7 °C; EI-MS (m/z): 312 (M^+), 232, 152 (100 %), 76, (viz Příloha 1); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,284$ (s, 4H, CH_2), $\delta = 7,06-7,08$ (m, 2H, CH), $\delta = 7,76-7,78$ (m, 2H, CH) (viz Příloha 2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , teplota): $\delta = 30,2$; 77,2; 114,5; 121,1; 127,9; 136,0; 142,1; 147,2 (viz Příloha 3).

3.3 Oxidace 5,6-dibromacenaftenu

Bylo odváženo 8 g acenaftenu, který byl rozpuštěn v 440 ml AcOH a bylo přidáno 44 g dichromanu draselného. Při 80 °C byla reakce ponechána na olejové lázni po dobu 2 hodin, po uplynutí reakční doby byla směs rozmíchána v 500 ml vody, zfiltrována, promyta horkým 6% roztokem uhličitanu sodného (50ml) a vysušena. Následovalo čištění a rekrystalizace z chlorbenzenu s výtěžkem 36,6 % produktu. B.t. 320 °C (rozklad); EI-MS (m/z): 340 (M⁺), 312 (100 %), 284, 207, 124, 105, 74, 62 (viz Příloha 4); ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7,91-7,93 (m, 2H, CH), δ = 8,24-8,26 (m, 2H, CH) (viz Příloha 5).

3.4 Pokus o kondenzaci 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu s DAMN

Do ampule bylo naváženo 170 mg (0,5 mmol) 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu a 270 mg (2,5 mmol) DAMN, bylo přidáno 9 ml AcOH. Po dobu 2 hodin byl obsah v ampuli míchán a udržován při teplotě 150 °C na olejové lázni. Reakce byla ukončena smícháním obsahu ampule s vodou, následovala extrakce DCM. Produkt byl získán v množství 22 mg (10,7 %). Látku se dále nepodařilo charakterizovat.

3.5 Pokus o kondenzaci 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu s 4-nitrobenzaldehydem

Do ampule bylo naváženo 340 mg (1 mmol) 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu a 151 mg 4-nitrobenzaldehydu (1 mmol), bylo přidáno 750 mg octanu amonného a odměřeno 15 ml AcOH. Ampule byla opět umístěna do olejové lázně a při 150 °C byla směs nechána reagovat přes noc. Směs byla nalita na drcený led, neutralizována amoniakem a následovala extrakce ethylacetátem. Po odpaření přebytečného rozpouštědla byla provedena TLC. Po několika dnech byla TLC provedena opět a bylo zjištěno, že reakční produkt se samovolně rozložil.

3.6 Nitrace acenaften-1,2-dionu

Do 250 ml baňky bylo předloženo 90 ml koncentrované H₂SO₄, teplota byla snížena na 0 °C a následně byl přidán acenaften-1,2-dion (6 g, 33 mmol). Dávkování nitrační směsi HNO₃/H₂SO₄ (4,5 ml/12 ml) probíhalo po kapkách a teplota byla udržována v rozmezí 0 - 5 °C. Následovalo zahřívání reakce na olejové lázni po dobu 3 hodin při teplotě 65 °C, ukončení reakce bylo provedeno pomocí drceného ledu, na který byla směs nalita. Následnou

neutralizací přebytečných kyselin, filtrací, promytím vodou a vysušením byla získána okrově zbarvená krystalická látka v množství 12.97 g. Následně byly prováděny postupy za účelem vyčištění produktu. Bylo zjištěno, že látka je nerozpustná v CHCl_3 . Produkt byl rozmíchán v CHCl_3 (100 ml) a následně zahřát k varu, odfiltrován. Opět následovalo rozpuštění v CHCl_3 (50 ml) odfiltrování a promytí dalším horkým CHCl_3 (25 ml) s výtěžkem 4,67 g (52 %). Následnou rekrytalizací z toluenu byl produkt připraven v čistotě pro měření. B.t. při 280 °C rozklad (300 °C^(lit. 35)), IČ (cm^{-1}) 1765, 1750 (C=O) 1545, 1370 (NO_2), E.a. (teor./měř.) C 52,96/52,79±0,04, H 1,48/1,68±0,07, N 10,29/9,98±0,06, $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): $\delta=8,42-8,44$ (d, 2H, CH), $\delta=8,79-8,81$ (d, 2H, CH) (viz Příloha 6).

3.7 Pokus kondenzace 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu s 4-(N,N-dimethylamino)benzaldehydem

Ekvimolární směs 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu (272 mg) a 4-(dimethylamino)-benzaldehydu (149 mg) v AcOH (15 ml) za přítomnosti NH_4OAc (750 mg) byla zahřívána v ampuli umístěné přes noc v olejové lázni. Reakční teplota byla udržována na 150 °C. Pro ukončení reakce byl obsah ampule smísen s drceným ledem, přebytečná kyselina octová byla neutralizována amoniakem. Následovala extrakce do ethylacetátu a charakterizace látky. Dle spektra NMR nelze posoudit přítomnost produktu (viz Příloha 7).

Reakce byla opakována se změnou pracovního postupu. Po 30 minutách byla reakce ukončena smísením s drceným ledem. Suspenze se nechala usadit a následně se zfiltrovala. Filtrační koláč byl rozpuštěn v DCM, zfiltrován a filtrát jasně červené barvy byl promyt sloupcovou kolonou. Následná analýza pomocí NMR opět neukázala přítomnost předpokládaného produktu.

3.8 Pokus kondenzace 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu s 4,5-diiod-1,2-diaminbenzenem

Nejprve byl připraven 4,5-diiod-1,2-diaminbenzen podle postupu popsaného v literatuře.⁽⁴³⁾ Připravený diamin (280 mg) byl v prostředí AcOH (15 ml) smísen s 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionem (272 mg) a udržován při teplotě 150 °C po dobu 20 hodin. Následovalo zastavení reakce pomocí drceného ledu, neutralizace amoniakem a extrakce ethylacetátem. Extrakt byl odpařen a vzniklá látka pročištěna pomocí plugu s DCM. NMR spektrum nebylo možno vyhodnotit zřejmě kvůli nízké rozpustnosti látky v dostupných

rozpouštědlech.

3.9 Pokus kondenzace 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu a 1,2-diaminbenzenu

Ekvimolární směs obou látek (1 mmol) byla v AcOH (15 ml) zahřívána ve skleněné ampuli při 150 °C po dobu 20 hodin. Následovalo zastavení reakce, filtrace a dělení pomocí sloupcové kolony. NMR spektrum neobsahovalo žádné viditelné stopy po produktu.

Reakce byla opakována s kratším časem reakce cca 15 minut. Následovalo zastavení reakce rozmícháním s ledem, odfiltrování produktu a promytí skrze sloupcovou kolonu. Získaný produkt žlutého až žluto-oranžového zbarvení byl analyzován na NMR. Ve spektru je již poznat složitější strukturu molekuly, ovšem nepovedlo se získat naprosto čistý vzorek (viz Příloha 8).

4 Závěr

V souladu se zadáním této práce byla provedena literární rešerše zabývající se syntézami derivátů acenaftenu. Dále bylo cílem této práce syntetizovat některé z derivátů. Mezi ně patřil dibrom- a dinitroacenaften, na tyto syntézy navazovali postupy vedoucí k následné modifikaci těchto molekul.

V průběhu práce byl jako první připraven 5,6-dibromacenaften. V opakovaných pokusech bylo dosaženo výtěžku až 21 %, což se blíží hodnotě udávané literaturou (23-25 %^(lit. 14,16)), podle které bylo postupováno. Takto připravený 5,6-dibromacenaften byl následně oxidován na 5,6-dibromacenaften-1,2-dion, aby mohl být následně použit v dalších syntézách. Výtěžek této reakce, 36,6 % je velice blízký opět hodnotě uvedené v postupu, podle kterého se postupovalo (41 %^(lit. 16)).

Dalším derivátem, který byl připraven byl 5,6-dinitroacenaften-1,2-dion. Pro tento účel sloužil postup vycházející z nitrace acenaften-1,2-dionu. Tímto postupem bylo dosaženo výtěžku 52%. Oproti 81 %^(lit. 35) uvedeným v literatuře je nižší. Tento rozdíl může být způsoben ztrátami při rekrystalizaci.

Následně byly oba tyto produkty zkoumány pro využití v kondenzačních reakcích. Jedinou úspěšně prokázanou kondenzací, ze které byly získány výsledky, byla kondenzace 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu s 1,2-diaminobenzenem. Nikoliv však v požadované čistotě, aby mohla být plně charakterizována případně využita dále.

Ostatní kondenzace provedené na 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu i na 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu byly neúspěšné. Důvody jsou však nejasné. Prvním může být příliš dlouhá reakční doba, při které může následně docházet k rozkladu produktu. Druhým důvodem je zřejmě nízká stabilita produktu v případě působení vzduchu či denního světla, což bylo pozorováno v případě pokusu o kondenzaci 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu s 4-nitrobenzaldehydem. Poslední důvod souvisí s charakterizací připravených látek. Tento problém by mohl být způsoben nízkou rozpustností připravených sloučenin v dostupných rozpouštědlech a tedy i problém jejich určení pomocí NMR měření.

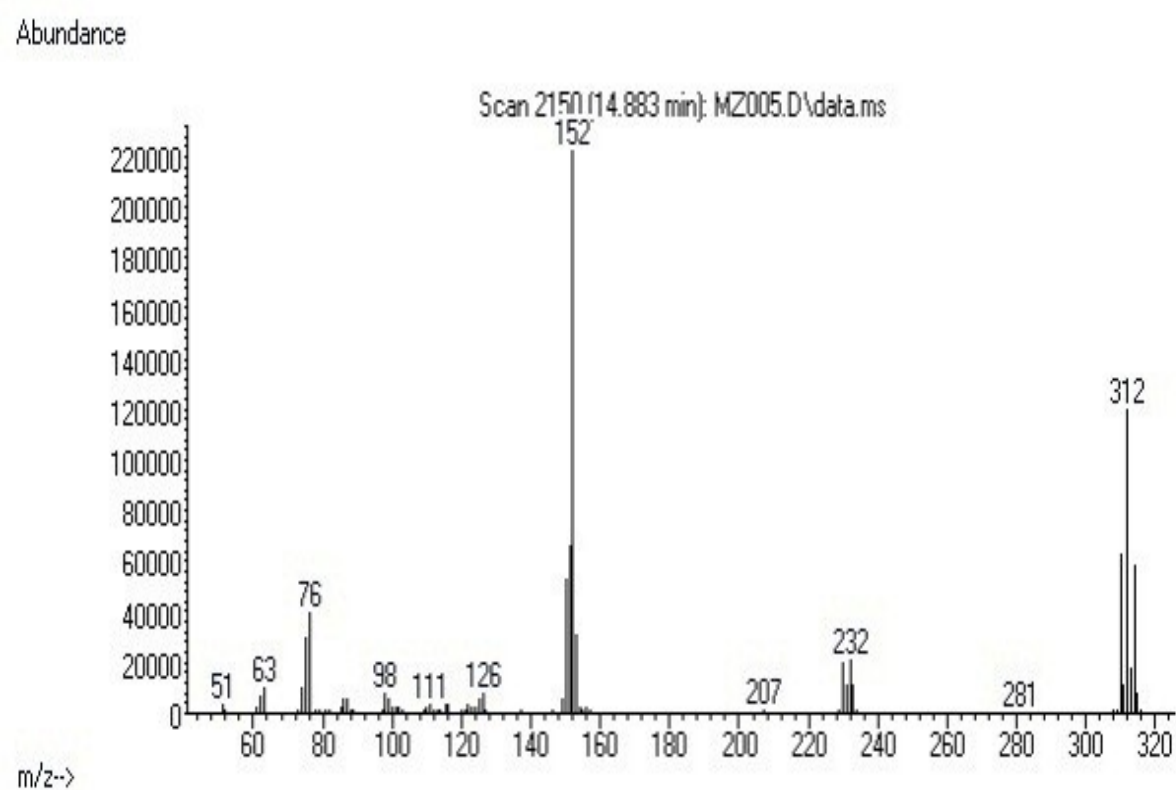
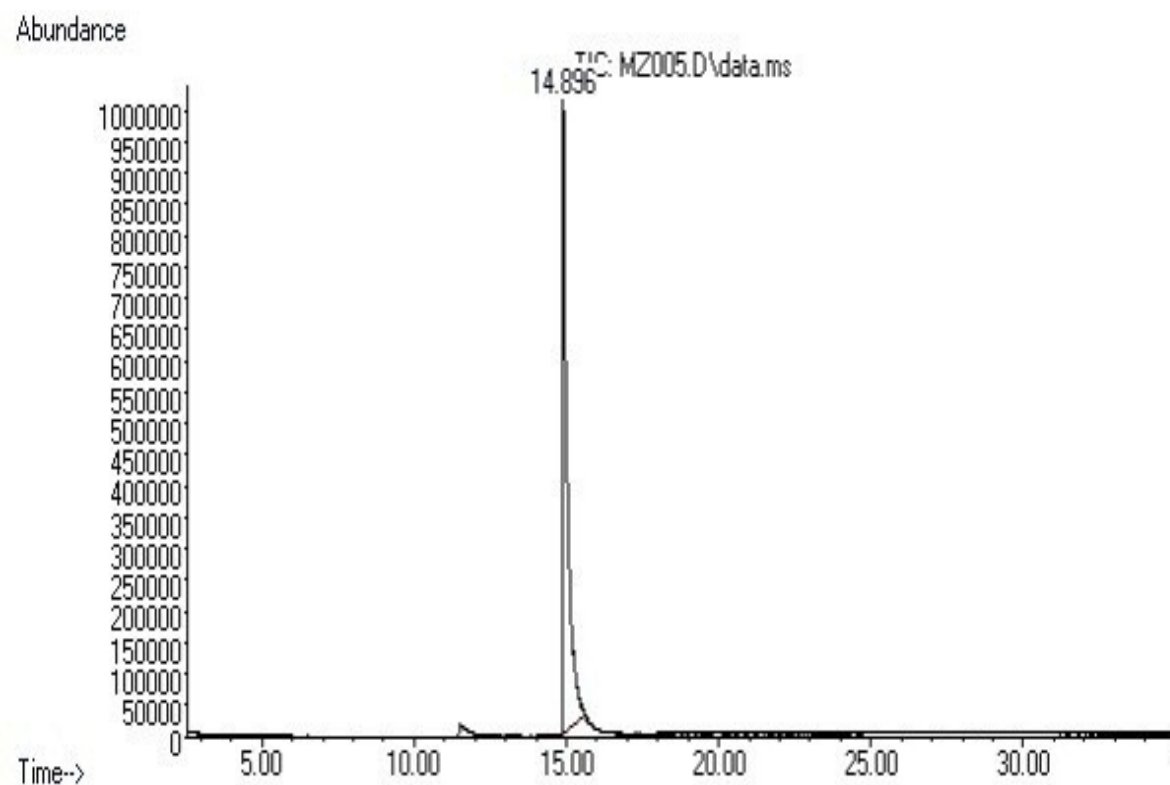
Přesto, že se během práce nepodařilo dosáhnout všech předpokládaných výsledků, obsahuje tento text mnoho cenných informací, které je možno využít v navazující práci.

5 Použitá literatura

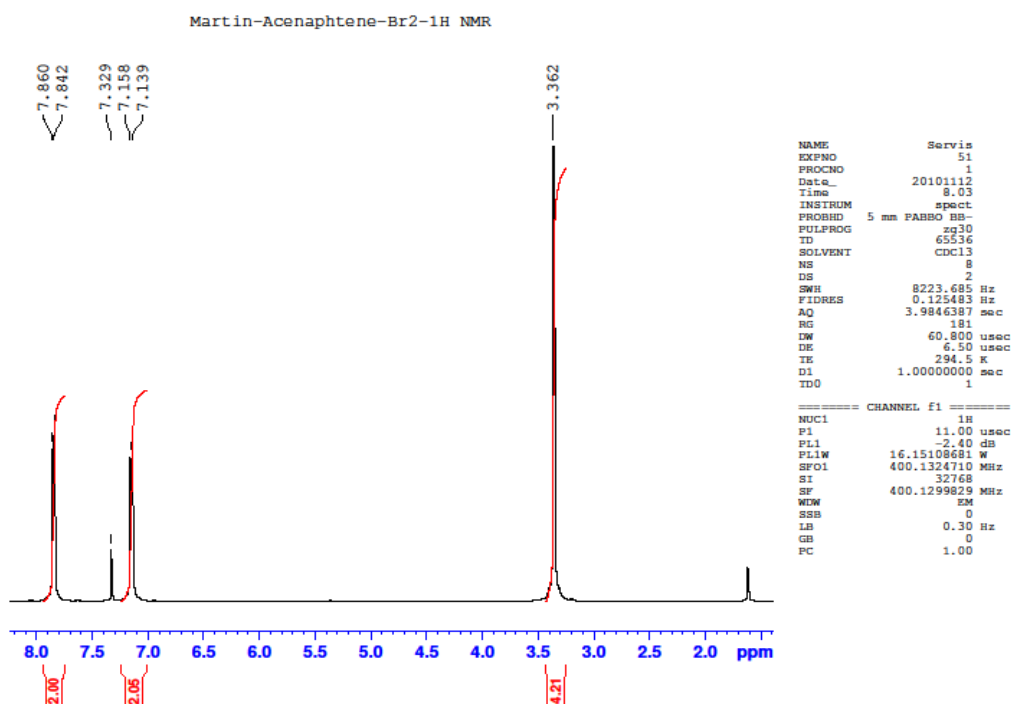
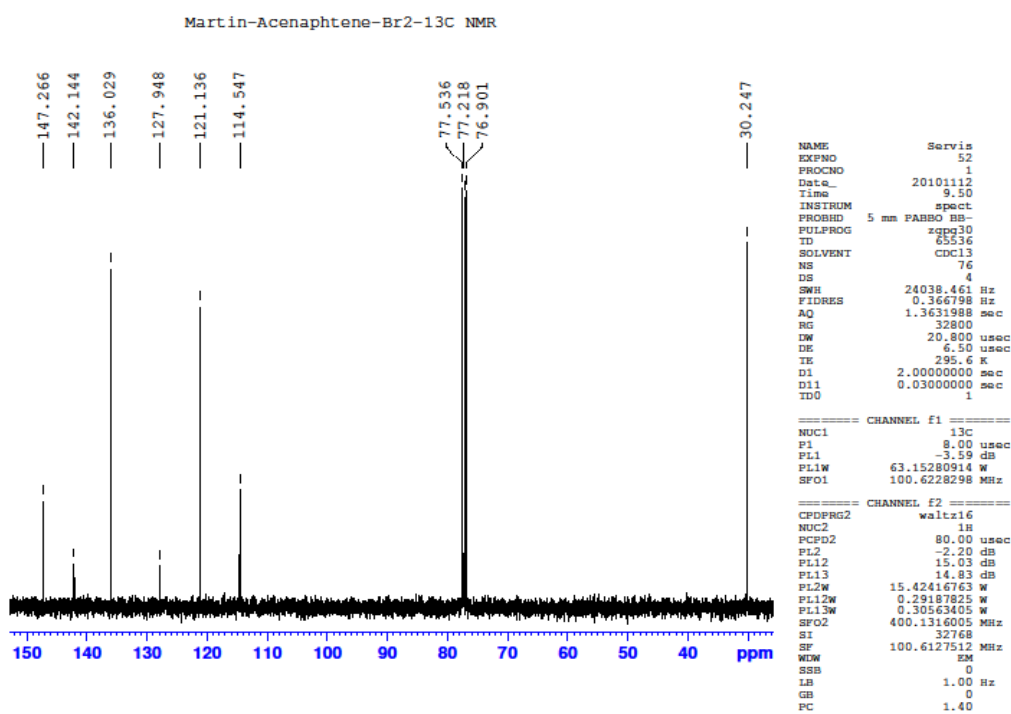
1. R. G. Tasaganva, M. Y. Kariduraganavar, R. R. Kamble, S. R. Inamdar: *Syn. Met.* **2011**, *161*, 1787-1799.
2. J. Kulhánek, F. Bureš: *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 25-49.
3. Z. Li, W. Wu, C. Ye, J. Qin, Z. Li: *Polymer* **2012**, *53*, 153-160.
4. F. Bureš, J. Kulhánek, T. Mikysek, J. Ludvík, J. Lokaj: *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2055-2058.
5. A. Painelli, F. Terenziani: *Theor. Chem. Acc.* **2007**, *117*, 915-931.
6. M. C. R. Delgado, J. Casado, V. Hernández, J. T. L. Navarrete et al.: *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3109-3120.
7. J. Kulhánek, F. Bureš, O. Pytela, T. Mikysek, J. Ludvík, A. Růžička: *Dyes Pigm.* **2010**, *85*, 57-65.
8. J. Kulhánek, F. Bureš, T. Mikysek, J. Ludvík, O. Pytela: *Dyes Pigm.* **2011**, *90*, 48-55.
9. J. Jayabharathi, V. Thanikachalam, K. Jayamoorthy: *Spectrochim. Acta, Part A* **2012**, *89*, 301-307.
10. R. Bolligarla, S. K. Das: *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2406-2500.
11. C. Jia, J. Zhang, L. Zhang, X. Yao: *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1876-1882.
12. Z. Wang: *518 - Radziszewski Reaction*, *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*, 3V Set, 2293-2297, **2009**, John Wiley & Sons, Inc.
13. G. T. Morgan, H. A. Harrison: *J. Soc. Chem. Ind., Trans. Commun.* **1930**, *49*, T413-T422.
14. W. D. Neudorff, D. Lentz, M. Anibarro, A. D. Schlüter: *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2745-2757.
15. J. P. Nietfeld, R. L. Schwiderski, T. P. Gonnella, S. Rasmussen: *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6383-6388.
16. F. B. Mallory, C. W. Mallory, K. E. Butler, M. B. Lewis et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4108-4116.
17. N. Tanaka, T. Kasai: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3020-3025.
18. P. R. Constantine, L. W. Deady, R. D. Topsom: *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1113-1115.
19. R. L. Letsinger, J. A. Gilpin, W. J. Vullo: *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 672-674.
20. T. J. Seiders, E. L. Elliott, G. H. Grube, J. S. Siegel: *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*,

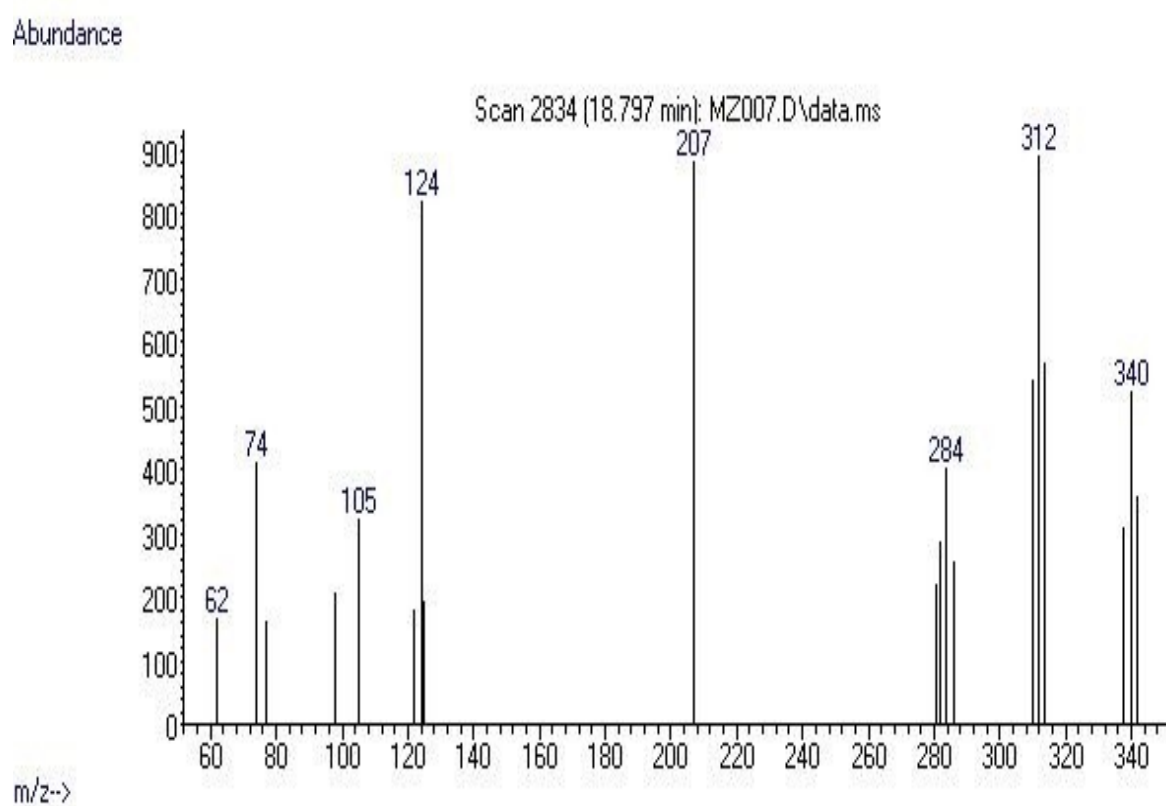
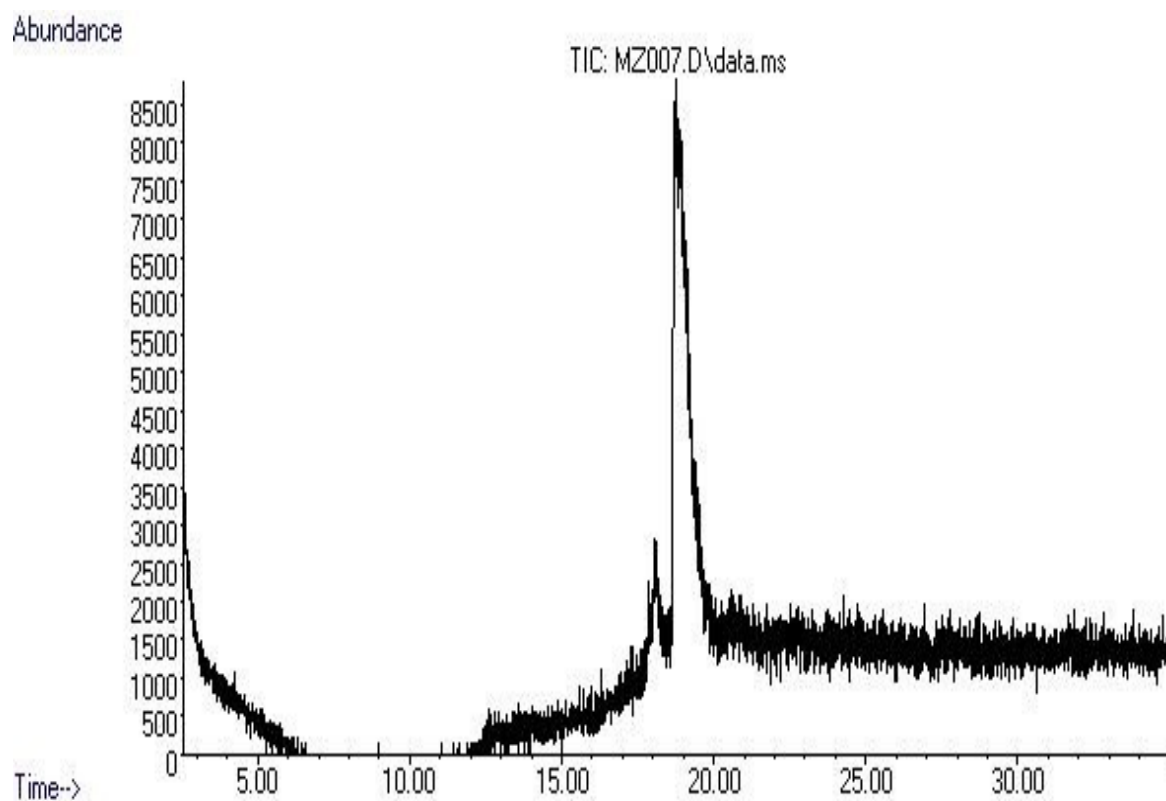
- 7804-7813.
21. F. D. Greene, W. A. Remers, J. W. Wilson: *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1416-1420.
 22. S. D. Ross, M. Finkelstein, R. C. Petersen: *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4327-4330.
 23. L-Y. Chiang, J. Meinwald: *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4565-4568.
 24. H. Miyamoto, K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura: *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2011-2014.
 25. L. I. Rieke, S. N. Milligan, R. D. Rieke: *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2949-2953.
 26. L. Ding, H-Z. Ying, Y. Zhou, T. Lei, J. Pei: *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5522-5525.
 27. B. M. Trost, G. M. Bright, C. Frihart, D. Brittelli: *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 737-745.
 28. J. A. Castellano, F. M. Beringer, R. E. K. Winter: *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3151-3160.
 29. R. Barattin, A. Gourdon, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *Iss. 7*, 1022-1026.
 30. M. M. Dashevskii, G. P. Petrenko: *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1955**, *21*, 370-372; *Chem. Abs.* **1955**, *49*, 14722c.
A. P. Karishin, T. P. Fedorenko: *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1955**, *21*, 373-376; *Chem. Abs.* **1955**, *49*, 14722d.
 31. A. P. Karishin, D. M. Kustol: *Zh. Obshch. Khim.* **1964**, *34*, 924-926.
 32. N. G. Krivoshapko, A. P. Karishin, Yu. V. Samusenko, T. F. Dryanitsa, V. P. Lykho: *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1973**, *39*, 802-804.
 33. M. Tesmer, H. Vahrenkamp: *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *Iss. 5*, 1183-1188.
 34. F. M. Rowe, J. S. H. Davies: *J. Chem. Soc.* **1920**, *117*, 1344-1351.
 35. P. A. Blair, S-J. Chang, H. Shechter: *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7123-7133.
 36. H. G. Rule, S. B. Thompson: *J. Chem. Soc.* **1937**, 1761-1763.
 37. A. P. Karishin, Yu. V. Samusenko, N. G. Krivoshapko: *Zh. Obshch. Khim.* **1969**, *39*, 2098-2101.
 38. A. C. Sircar, S. K. Guha: *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 335-340.
 39. P. C. Dutta, S. C. De: *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 2602-2604.
 40. D. Prasad, P. C. Dutta: *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 2365-2366.
 41. A. P. Karishin: *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1957**, *23*, 651-654; *Chem. Abs.* **1958**, *52*, 10104a.
 42. K. M. El-Shaieb: *Heteroat. Chem.* **2006**, *17*, 365-368.
 43. W. J. Youngblood: *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3345-3356.

6 Přílohy

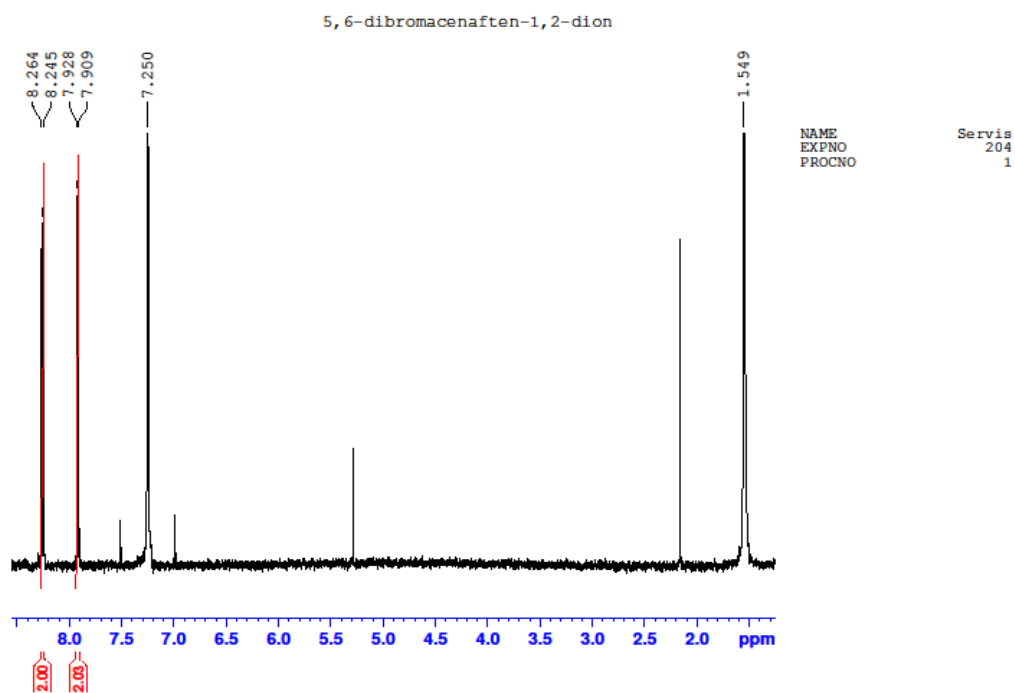


Příloha 1: EI-MS spektrum 5,6-dibromacenaftenu

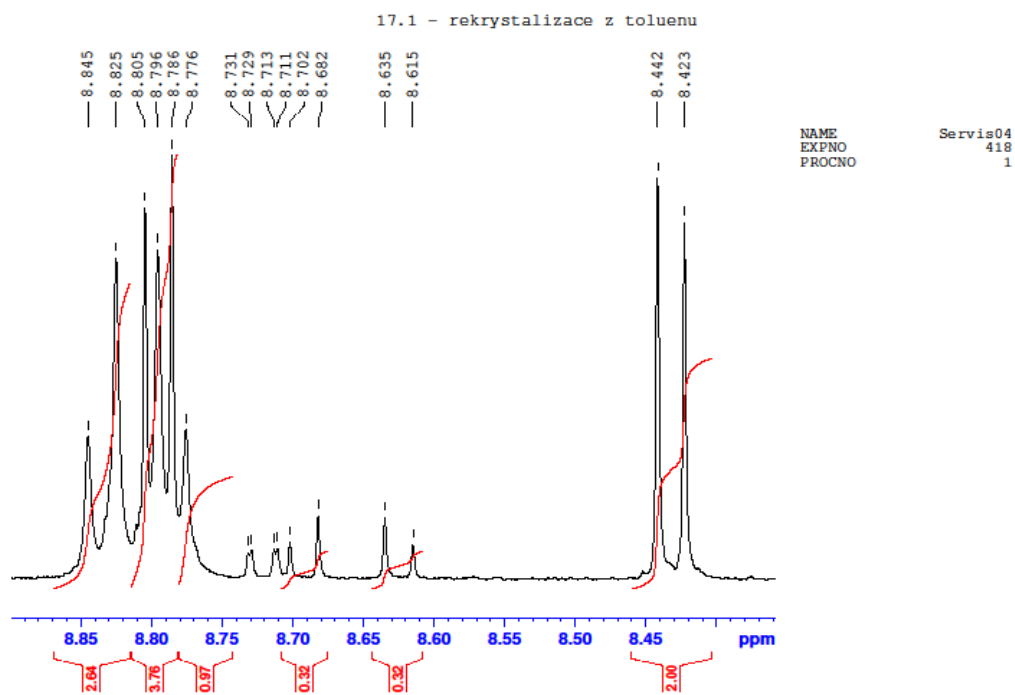
Příloha 2: ^1H -NMR spektrum 5,6-dibromacenafenuPříloha 3: ^{13}C -NMR spektrum 5,6-dibromacenafenu



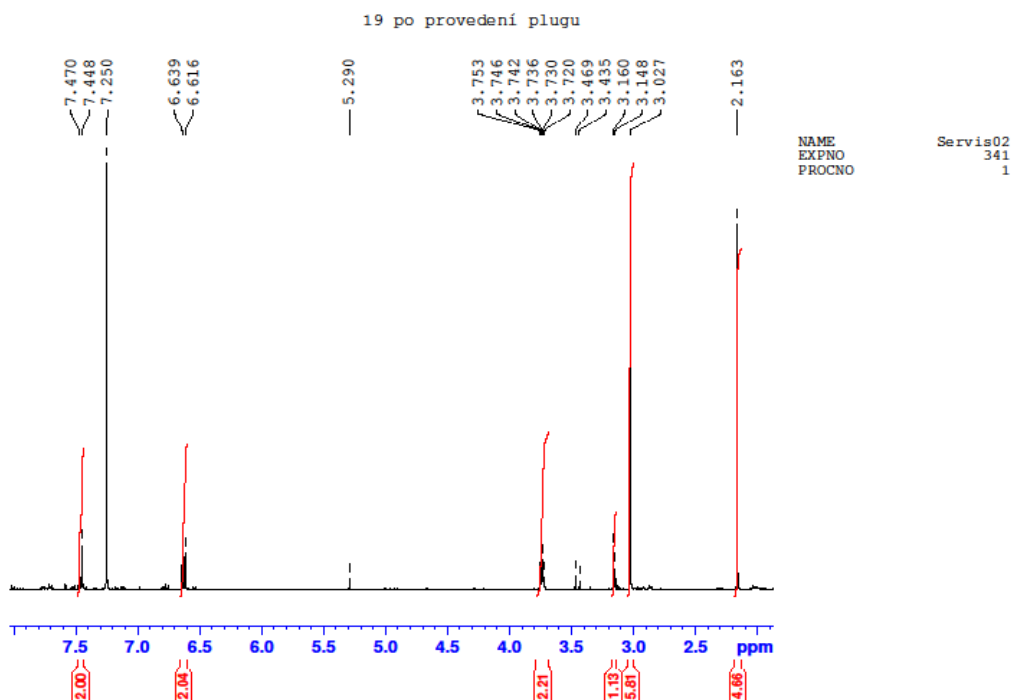
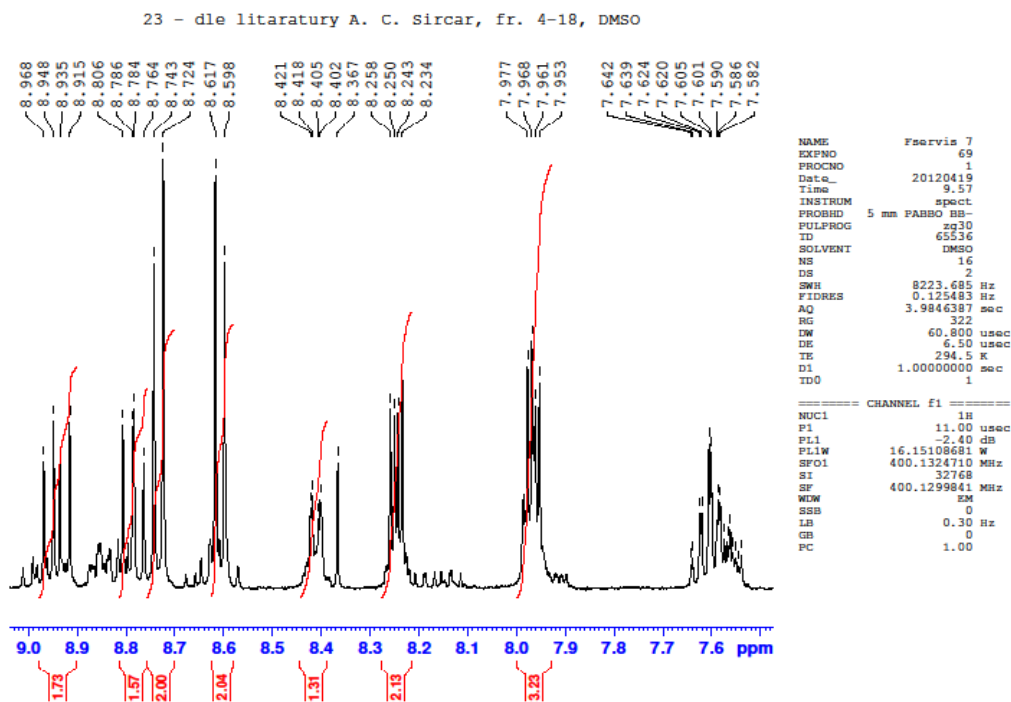
Příloha 4: EI-MS spektrum 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu



Příloha 5: $^1\text{H-NMR}$ spektrum 5,6-dibromacenaften-1,2-dionu



Příloha 6: $^1\text{H-NMR}$ spektrum 5,6-dinitroacenaften-1,2-dionu po rekrystalizaci z toluenu

Příloha 7: $^1\text{H-NMR}$ spektrum produktu kondenzace dinitroacenaftendionu s benzaldehydemPříloha 8: $^1\text{H-NMR}$ spektrum produktu kondenzace dinitroacenaftendionu s diaminbenzenem