

FRI-21-P-CT(R)-23

CO(II) COMPLEXES OF 4- AND 5-NITRO-SUBSTITUTED HETEROARYL
CINNAMOYL DERIVATIVES

Iliana Nikolova, Marin Marinov, Atanas Dimitrov, Petia Marinova, Neyko Stoyanov

Co(II) КОМПЛЕКСИ НА 4- И 5-НИТРОЗАМЕСТЕНИ ХЕТЕРОАРИЛНИ
ЦИНАМОИЛНИ ПРОИЗВОДНИ

Илияна Николова

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград

Катедра "Химия и химични технологии"

E-mail: inikolova@uni-ruse.bg

Марин Маринов

Аграрен Университет - Пловдив

Agricultural University – Plovdiv, BG

E-mail: m_n_marinov@abv.bg

Атанас Димитров

Пловдивски университет "Паисий Хилендарски"

E-mail: andim10@abv.bg

Петя Маринова

Пловдивски университет "Паисий Хилендарски"

E-mail: petia_marinova@abv.bg

Нейко Стоянов

Русенски университет "Ангел Кънчев" Филиал Разград

Катедра "Химия и химични технологии"

E-mail: nstoianov@uni-ruse.bg

Co(II) complexes of 4- and 5-nitro-substituted heteroaryl cinnamoyl derivatives: In our previous works we described the synthesis of 4- and 5-nitro-substituted heteroaryl cinnamoyl derivatives from the corresponding 4- and 5-nitro-2-acetyl-1,3-indandiones with heteroaldehydes in the presence of pyrrolidine as catalyst, as well as the preparation of complex compounds with $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Here we describe the synthesis of their Co(II) complexes with $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ligands, needed for the obtaining of the corresponding complexes, are obtained from 4- and 5-nitrosubstituted 2-acyl-1,3-indandiones by two different methods: Mosher and Meier, Rotberg and Oshkaya. The resulting ligand is dissolved in dioxane and $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ is dissolved in methanol. After mixing the solution is cooled to room temperature.

The physicochemical parameters and the corresponding spectral studies of the newly identified compounds have been defined.

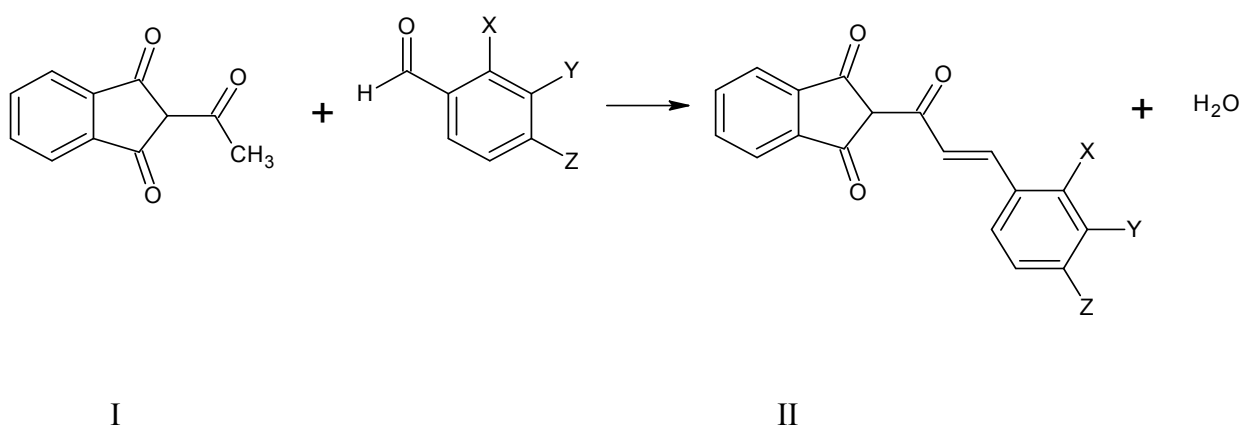
Key words: synthesis, indandione, nitro-substituted cinnamoyl derivatives, Co(II) complexes

ВЪВЕДЕНИЕ

В литературата има не малко примери, показващи, че замяната на наситен радикал с ненаситен много често усилва физиологичната активност или пък води до особено специфично действие [1, 2].

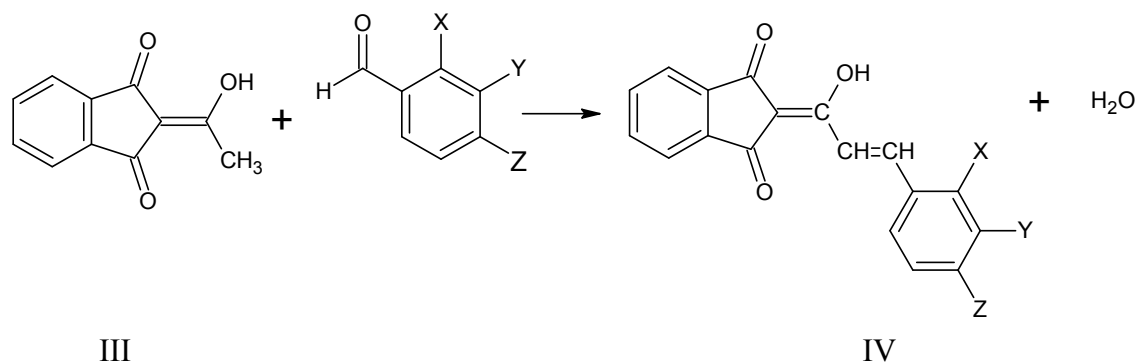
Но въвеждането на ненаситен радикал става много трудно по описаните методи [3-8]. За целта е разработена нова методика [9].

В отсъствие на катализатори, например 2-ацетил-1,3-индандионът с бензалдехид не реагира, но при особено твърди условия в присъствието на алкални или кисели катализатори, реакцията протича до получаването на съответните цинамоилни производни. Във всички тези публикации взаимодействието е посочено, че протича по следния начин:



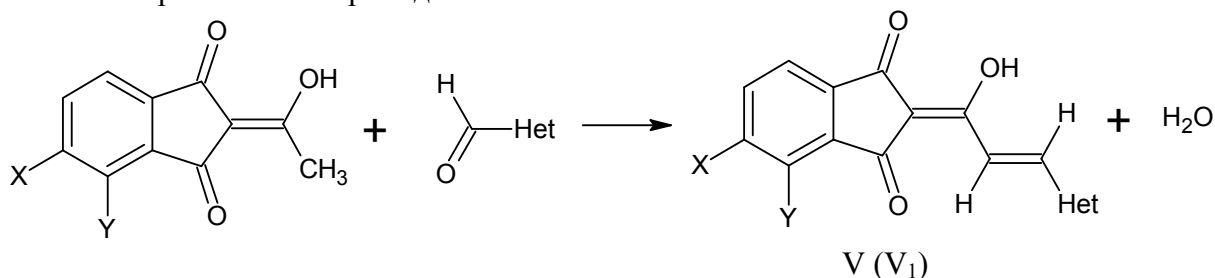
Фиг. 1. Получаване на производни на 2-ацетил-1,3-индандиони

Според наши разработки [10, 11] то би трябвало да бъде:



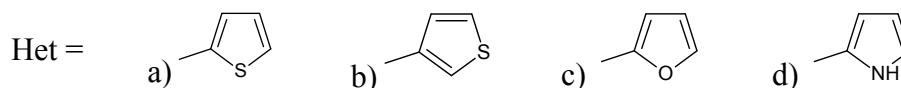
Фиг. 2. Получаване на производни 2-ацетил-1,3-индандиони по съвременен метод

Тавтомерната форма III е доказано, че е енергетично най-изгодната форма от съществуващите пет тавтомерни форми [12]. Ние за пръв път [13] описваме получаването на 4- и 5-нитро заместени цинамоилни производни (фигура 3), като особено сполучлив катализатор се оказва пирролидинът.



V: X=H, Y=NO₂;

V₁: X=NO₂, Y=H



Фиг. 3. Получаване на 4- и 5-нитроцинамоилни производни на 2-ацетил-1,3-индандионите

В други наши разработки е описано получаването на координационни съединения на 4- и 5-нитроцинамоилни производни на 2-ацетил-1,3-индандиона с Cu(II) [14].

ИЗЛОЖЕНИЕ

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Използвани са химически чисти вещества на фирмите Merck и Sigma-Aldrich.

Т. т. са определени на апарат SMP-10. R_f -стойностите са определени в система $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{COCH}_3 = 1 : 1$ на плаки Kieselgel 60 F₂₅₄, 0.2 mm Merck.

ИЧ-спектрите са снети на апарат Bruker-113 в табл. KBr. Елементният анализ е определен на апарат Carlo-Erba 1106.

Получаването на комплексните съединения на 4- и 5-нитроцинамоилни производни с Co^{2+} е проведено по методиката за получаване на Cu(II) комплекси [14].

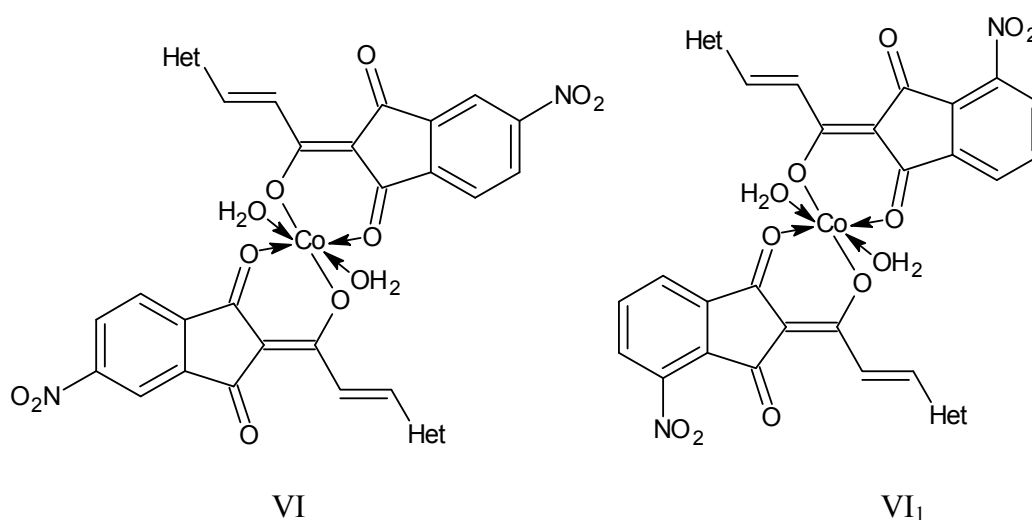
Получените комплексни съединения представляват червенокафяви до тъмнокафяви кристални вещества с т. т. над 370 °C.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Посредством спектроскопски методи за структурно изследване, детайлно е определена структурата на 2-ацетил-1,3-индандиона и неговите производни. Въз основа на това е установена възможността за реализиране на няколко тавтомерни форми, както и установяване на тавтомерно равновесие. Енчев и сътрудници [12] през 1999 г. доказват реализирането на вътрешномолекулен пренос на протон. Доказателството за протонен пренос и невъзможността за регистрирането на по-високоенергетична форма води до предположението за обратим и сравнително бърз пренос на преминаване на енолните форми една в друга.

Въпреки добре известната хелатообразуваща способност на 2-ацетил-1,3-индандионите и техните производни, значително малък е броят на изследванията в тази област. Именно поради тази причина се насочихме към изследване на 4- и 5-нитроцинамоилните производни с петциклични хетероалдехиди и възможността за образуване на комплекси с преходни метали, в случая Co^{2+} .

Структурата на получените комплексни съединения според нас може да бъде представена по следния начин:



Фиг. 4. Структура на получените координационни съединения

За протичането на реакцията, ние съдим не само по цветовете промени, а и от спектралните данни на получените комплексни съединения, сравнени с тези на изходните цинамоилни производни, публикувани от нас по-рано [13]. Пълното протичане на реакцията е проследено с ТСХ. Наблюдава се изчезване честотата на трептене за хидроксилната група

при различните комплексни съединения. Запазват се трептенията за едната карбонилна група, неангажирана с хелатообразуването, както и на двойната C=C връзка, докато за другата – промяната е в рамките на 20 cm^{-1} . Данните за физикохимичните параметри на лигандите са посочени в [14], а ИЧ-спектралните данни на комплексите са дадени в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1. Експериментални ИЧ-данни (KBr cm^{-1}) на комплексите с 4- NO_2 производни на 2-ацетил-1,3-индандиона с Co(II)

№		$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
Va		3227		3062	1693	1627	1611	1573	1534	1361	1275	971	818	
Vb		3256		3049	1692	1633	1613	1572	1528	1343	1255	977		798
Vc				3057	1694	1635	1617	1577	1537	1352	1261	973		
Vd		3391	3269	3058	1694	1633	1615	1572	1535	1349	1259	973		

Таблица 2. Експериментални ИЧ-данни (KBr cm^{-1}) на комплексите с 5- NO_2 производни на 2-ацетил-1,3-индандиона с Co(II)

№		$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
V _{1a}		3333		3061	1673	1627	1618	1577	1528	1351	1255	961	838	
V _{1b}				3059	1693	1627	1595	1571	1529	1342	1255	987		798
V _{1c}				3059	1693	1633	1615	1575	1528	1342	1254	981		
V _{1d}			3271	3061	1693	1627	1615	1571	1528	1345	1255	980		

Данни от елементния анализ на лиганда и комплекса са посочени в табл. 3 и табл. 4.

Таблица 3. Данни от елементния анализ за лиганда и комплекса на 4- NO_2 производните с Co(II)

Продукт	C %		H %		N %		S %		Co %	
	теор.	екс.	теор.	екс.	теор.	екс.	теор.	екс.	теор.	екс.
L-Va	58.71	58.65	2.77	2.71	4.28	4.25	9.79	9.59		
CoL-Va	51.23	51.05	2.93	2.86	3.74	3.57	8.54	8.41	7.86	7.58
L-Vb	58.71	58.58	2.77	2.64	14.28	4.18	9.79	9.64		
CoL-Vb	51.23	51.11	2.93	2.81	3.74	3.60	8.54	8.43	7.86	7.51
L-Vc	61.74	61.65	2.91	2.83	4.50	4.44				
CoL-Vc	53.52	53.38	3.07	2.96	3.90	3.77			8.21	8.08
L-Vd	61.94	61.89	3.25	3.15	9.03	8.94				
CoL-Vd	53.87	53.63	3.11	2.95	7.85	7.58			8.26	8.03

Таблица 4. Данни от елементния анализ за лиганда
и комплекса на 5-NO₂ производните с Co(II)

Продукт	C %		H %		N %		S %		Co %	
	теор.	екс.	теор.	екс.	теор.	екс.	теор.	екс.	теор.	екс.
L-V _{1a}	58.71	58.65	2.77	2.71	4.28	4.25	9.79	9.59		
CoL-V _{1a}	51.23	49.97	2.93	2.74	3.74	3.61	8.54	8.38	7.86	7.65
L-V _{1b}	58.71	58.58	2.77	2.64	14.28	4.18	9.79	9.64		
CoL-V _{1b}	51.23	51.13	2.93	2.81	3.74	3.57	8.54	8.35	7.86	7.71
L-V _{1c}	61.74	61.65	2.91	2.83	4.50	4.44				
CoL-V _{1c}	53.52	53.44	3.07	2.95	3.90	3.81			8.21	8.04
L-V _{1d}	61.94	61.89	3.25	3.15	9.03	8.94				
CoL-V _{1d}	53.87	53.59	3.11	3.02	7.85	7.64			8.26	7.98

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирани и охарактеризирани са 8 нови неописани в литературата комплексни съединения на 4- и 5-нитроцинамоилни производни с петциклични хетероалдеhide с Co(II).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Protiva M., (1961), J. Med. Pharm. Chem., 4, 411
- [2] Villani F., C. Ellis, C. Peichman, C. Bigos, (1962), J. Med. Pharm. Chem., 5, 373
- [3] Moscher W., J. Meier (1970), J. Org. Chem., 35, 2924
- [4] Rotberg U., V. Oshkaya, (1972), ЖОрХ, 8(1), 84-87
- [5] Гейта Л., К. Менде, Э. Шафро, И. Далберга, В. Циекуре, Г. Ванаг, (1968), Изв. АН Латв. ССР, 3, 317-323
- [6] Swerin E., (1894), Ber. 27, 104
- [7] Ванаг Г., Б. Фалкенштейн, З. Крастыне, В. Зелмен, Л. Егорова, (1962), Авт. Свид. 145417, Бюлетин изобр., (1962), №5
- [8] Зелмен В., Р. Дубуре, А. Арен, (1973), Изв. АН Латв. ССР, 6, 741-746
- [9] Ванаг Г., Л. Гейта, В. Кроме, (1965), Авт. свид. 170945, Бюлетин изобр. (1965), №10
- [10] Ahmedova A., V. Atanasov, P. Marinova, N. Stoyanov, M. Mitewa, (2009), Cent. Eur. J. Chem., 7(3), 429-438
- [11] Ahmedova A., G. Pavlović, D. Zhiriakova, D. Sisak, N. Stoyanov, M. Springborg, M. Mitewa, (2010), J. Mol. Str. 981, 10-20
- [12] Enchev V., S. Bakalova, G. Ivanova, N. Stoyanov, (1999), Chem. Physics Letters, 314, 234-238
- [13] Marinov M., I. Nikolova, P. Marinova, N. Stoyanov, P. Penchev, K. Ivanov, (2015) Научни трудове - РУ, том 54, сер.10.1, pp. 19-23
- [14] Nikolova I., M. Marinov, P. Marinova, A. Dimitrov, N. Stoyanov, Ukrainian Food Journal, 2016, Volume 5, Issue 2, p.326-349

За контакти:

Ас. Илияна Николова, асистент, Катедра химия и химични технологии, Русенски университет "Ангел Кънчев", Филиал-Разград, e-mail: inikolova@uni-ruse.bg

Доц. д-р Марин Маринов, Факултет по растителна защита и агроекология, Катедра по обща химия, Аграрен университет - Пловдив, e-mail: m_n_marinov@abv.bg

Доц. д-р Атанас Димитров, Пловдивски университет "Паисий Хилендарски", e-mail: andim10@abv.bg

Доц. д-р Петя Маринова, Химически факултет, Катедра "Обща и неорганична химия с методика на обучението по химия", Пловдивски университет "Паисий Хилендарски", e-mail: marinova@uni-plovdiv.bg

Проф. д-р Нейко Стоянов, Катедра химия и химични технологии, Русенски университет "Ангел Кънчев", Филиал-Разград, e-mail: nstoianov@uni-ruse.bg