

Синтез на пиро- и хинофталони на пиромелитовия анхидрид и комплексни съединения на тяхна основа

Маргарита Кашчиева, Веска Матева, Петя Маринова, Нейко Стоянов

Synthesis of pyro- and hinophthalones of piromellitic anhydride and complexes based thereon

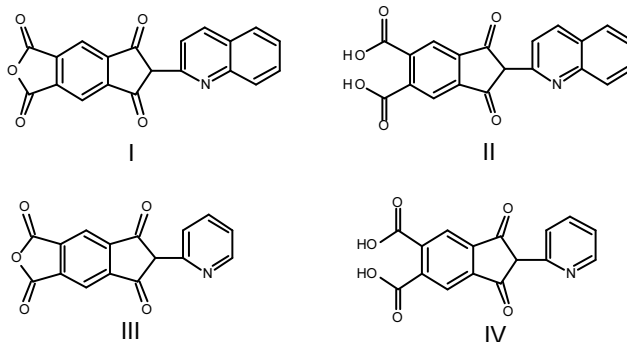
They are exceptionally light-stable. They absorb light in the visible region (yellow and orange pigments) and are used in the textile industry. As of 1950 they are used to dye plastics and, on their basis, semiconductors and new biologically active compounds are obtained. Some of the derivatives of 2-substituted 1,3-indandiones form stable complexes with metal ions, yet pyromellitic derivatives have not been obtained.

Key words: 2,3- dihydro-1,3-dyoxo-2-phenyl-1H-indene; ftalone; complex compound.

ВЪВЕДЕНИЕ

Производните на 1,3-индандиона са съединения с широко приложение. За фталоните се говори от края на миналия век, когато Якобсен [1] съобщава за синтезата на пиро- и хинофталоните. Двадесет години по-късно Ейбнер и сътрудници [2-4] изучават механизма на получаване и изясняват структурата на фталоните. В резултат на техните задълбочени проучвания, някои от пирофталоните намират приложение като багрила. Голяма част от тези съединения притежават ниска токсичност и проявяват значителна антикоагулантна активност върху кръвта. Между тях има много съединения, притежаващи противовъзпалително и аналгезиращо действие. Някои от производните на 2-заместените-1,3-индандиони образуват стабилни комплекси с метални йони. Първите данни в това отношение са комплексите на 2-(2-пиридил)-1,3- индандиона и някои негови производни с йони на Pt, Au, Hg [5], по-късно е изследван процесът на комплексообразуване между 2-(2-пиридил)-1,3-индандиона и Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Mn(II), Zn(II), Mg (II) [6-8].

Целта на нашата работа беше синтезирането на пиридинови и хинолинови производни на пиромелитовия анхидрид на 2-(2-хинолил)-1,3-индандион-5,6-дикарбоксилова киселина I и съответната киселина II, както и съответните пиридинови производни III и IV и изследване на комплексообразователната им способност.



ИЗЛОЖЕНИЕ

Експериментална част

Използваните реактиви са с квалификация "р.а.". Температурите на топене са определени на Кюфлеров микроскоп.

ИЧ-спектрите са снети на спектрофотометър "Perkin Elmer FTIR 1600" в таблетки KBr. Съдържанието на азот бе извършено по метода на Келдал, след 12

часово изгаряне. Определянето на мед(II) беше извършено комплексометрично. Хомогенността на съединенията е проверена чрез ТСХ на плочи DC-Alufolien-Kieselgel 60 F₂₅₄(Merck) в елуентна система етанол:ацетон= 3:1.

За измерване рН на водни разтвори беше използван рН-метър СП-2.

1. Получаване на анхидрид на 2-(2-хинолил)-1, 3-индандион-5,6-карбоксилова киселина (I)

2,18 g пиромелитов анхидрид и 2 g (1,9 mol) хиналдин се нагряват при кипене 1,5 часа в 50 ml нитробензол. Реакционната маса се оставя да престои 24 часа и се промива с етанол и гореща вода. Получават се оранжеви кристали, които се сушат на въздуха.

Добив: 77,4 %; т.т.> 250 °C; Rf = 0,73; изч. N- 4,08 % ; нам. N-4,20 % ; 4,06 %

2. Получаване на 2-(2-хинолил)-1,3-индандион-5,6-дикарбоксилова киселина (II)

520 mg от анхидрида I се кипят 1 час с 70 ml 2 M KOH на обратен хладник. Алкалният разтвор с оранжев цвят се разрежда с 10 ml вода и се кипи още половин час, след което се филтрува на горещо. Към истинския разтвор при разбъркване се прикапва конц. H₂SO₄ до рН =2-3, като разтворът непрекъснато се охлажда. Отделените жълти кристали на киселината II се филтруват и промиват с вода. Сушат се на въздуха.

Добив: 84,5 %; т.т > 250 °C; Rf =0,63; изч. N- 3,88%; нам. N –3,52 %; 3,79 %

3. Получаване на анхидрид на 2-(2-пиколил)-1,3-индандион-5,6-дикарбоксилова киселина (III)

8,76 g (0,04 mol) пиромелитов анхидрид, 5,52 ml (0,56 mol) α-пиколин и 0,8 g (0,006 mol) ZnCl₂ се кипят 2 часа на обратен хладник в 100 ml нитробензол. В хода на реакцията се получават кристали. Реакционната смес се оставя да престои 24 часа и се промива с гореща вода. След изсъхване на полученото вещество, последното се прекристализира из етанол, при което се получават тъмночервени кристали.

Добив: 86,2 %; т.т.>250 ° C; Rf =0,56; изч. N-4,78 %; нам. N –4,78% и 4,55 %

4. Получаване на 2-(2-пиколил)-1,3-индандион-5,6-дикарбоксилова киселина (IV)

0,44 g от анхидрида III със 70 ml 2 M KOH се разработват по описаната по-горе методика 3. Получават се жълти кристали.

Добив : 84,5 % ; т. т 250 C; Rf =0,59; изч. N- 4,50 %; нам. N –4,32 % и 4,38 %

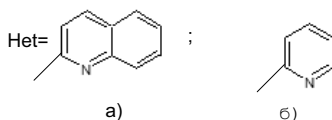
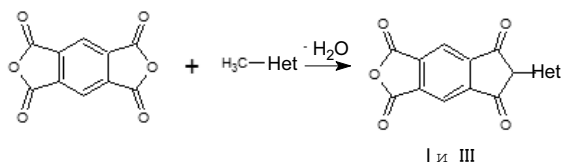
5. Получаване на комплексно съединение на анхидрида на 2-(2-пиколил)-1,3–индандион-5,6-дикарбоксилова киселина с Cu (II)

Около 1 g от лиганда се кипи в етанол, който придобива интензивно жълт цвят. Разтворът се филтрува и при 40 °C бавно, при непрекъснато разбъркване се прибавя 5.10⁻³ M воден разтвор на Cu (II) в отношение M: L= 1:2. След престояване се образува кафява утайка, която се филтрува и суши на въздуха.

Изч.N-4,79 %; нам N-4,67 %; изч. Cu-10,86 %, нам. Cu –11,62 ;11,82 %.

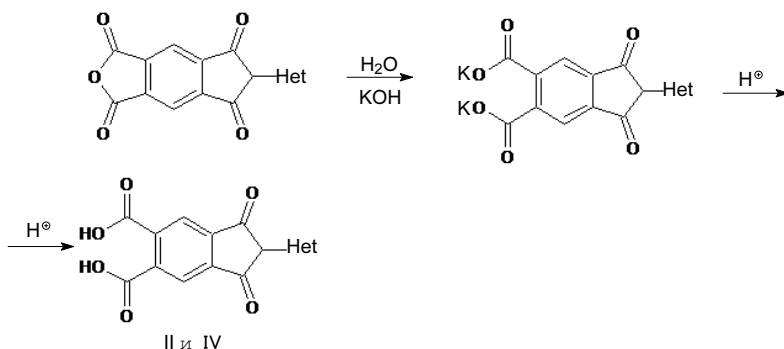
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСУЯ

Синтезирането на съединенията I и III осъществихме чрез непосредствена кондензация на пиромелитов анхидрид с 2- метилхинолин (α-хиналдин) и 2-метилпиридин (α -пиколин) в разтворител нитробензен, като при получаването на III използвахме ZnCl₂ като катализатор по следната схема:



Получените съединения не се разтварят във вода и слабо се разтварят в етанол и хлороформ. За да изясним структурата на съединение I съпоставихме ИЧ – спектри с тези по литературни данни [9]. Наблюдава се пълно съответствие.

Киселините II и IV получихме по следната схема:



Получените киселини II и IV се разтварят слабо във вода и ацетон, и по-добре в етанол и оцетна киселина. Осъществихме превръщането на киселините II и IV в съответните анхидриди I и III, което се явява и нов начин за получаване на пречистени анхидриди I и III.

При съпоставяне на данните от ИЧ-спектрите на I и III, се вижда добро съвпадение, което потвърждава предпологаемата структура.

Ивици на поглъщане в ИЧ- област

съединение	1850-1500 cm^{-1}	над 3000 cm^{-1}
I	1830, 1760, 1670, 1610, 1570	3070, 3050
III	1825, 1755, 1670, 1610, 1570	3070, 3050

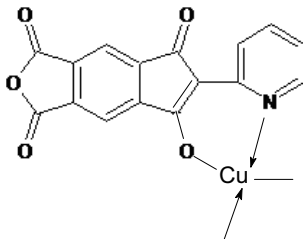
Най-интензивни са ивиците при 1760 и 1735 cm^{-1} , като ивиците при 1830 и 1760 cm^{-1} и 1825 и 1755 cm^{-1} са особено характерни за анхидриди. В областта между 1800 и 1500 cm^{-1} , която е областта на карбоксилните групи, а техният брой е голям не може да се отнесе ивица точно за някои от тях. Над 3000 cm^{-1} е областта на хидроксилните групи. При ИЧ-спектри на съединения II и IV също се вижда, че има съвпадения, като има сложна комбинация от ивици в областта 1700-1500 cm^{-1} .

Беше изследвана и комплексообразователната способност на получените съединения с двувалентни йони на преходните метали (Cu(II), Ni(II) и Co(II)). Като

при съединения II и IV тя е по-ярко изразена. Полученият комплекс на съединение III с Cu (II) има съвсем ограничена разтворимост в етанол и е слабо разтворим във вода.

Данните от електронните спектри на лиганда и комплекса показват, че има хипсохромно отместване на абсорбционните ивици на лиганда, като се наблюдава нов максимум при 347 nm.

В ИЧ-спектъра на съединение III се наблюдават ивиците при 1825 cm^{-1} и 1755 cm^{-1} , дължащи се на валентните трептения на анхидридната група. Същите отсъстват в спектъра на комплекса, което показва, че при тези условия е настъпила промяна в анхидридния пръстен. Това по всяка вероятност се дължи на координацията на анхидридната група по схемата:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описано е взаимодействието на пиромелитовия анхидрид с 2-хиналдина и α -пиколина, като същевременно са получени и съответните дикарбоксилни производни. Синтезирани са за пръв път комплекси на получените съединения с двувалентни йони на преходните метали (Cu; Ni; Co). Получените съединения са охарактеризирани чрез елементен анализ, ИЧ- и УВ-спектрални данни.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. F.Jacobsen, C.Reimer., Chem.Ber. 16,513,1082,2602, 1883
- [2]. A.Eibner, K.Hofman., Chem.Ber.37,3006, 1904
- [3]. A.Eibner., Chem.Ber.,37,3605, 1904
- [4]. A.Eibner, E.Lobering., Chem.Ber.,39,2447, 1906
- [5]. H.Huber., Chem.Ber.,36,1653, 1903
- [6]. А.Апсид, К.Дорфман, В.Ошкая., ЖНХ, 19, 182, 1974
- [7]. J.Cook, D.Marton., Inorg.Nucl.Chem., 26, 54, 1964
- [8]. P.Bontchev, M.Mitewa, S.Minchev, M.Kashchieva, D.Mechandjiev., J.Prakt.Chem 325,308 (1983)
- [9]. B.Manukian, P.Niklaus, H.Ehram., Helv.Chim.Acta., 52, 1269, 1969

За контакти:

Доц. д-р Нейко Стоянов, Катедра "ХХТ", Русенски университет "Ангел Кънчев"-Филиал Разград, тел.: 084-611-011, e-mail: nstoianov@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.