

УДК 547-304+547-305

Г.Р. Березина, И.С. Фомина

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ФРАГМЕНТАМИ ЗАМЕЩЕННЫХ *m*-ДИАМИНОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университе)
e-mail: berezina@isuct.ru

Взаимодействием индандиона-1,3 с 2,4-диамино-бензолсульфокислотой и 2,4-диаминофенолом синтезированы арилنديамины и макрогетероциклические соединения на их основе. Приведены данные инфракрасной и электронной спектроскопии.

Ключевые слова: индандион, диамины, синтез, исследование, спектроскопия, макрогетероциклические соединения

Макрогетероциклические соединения – это соединения, молекулы которых имеют циклическое строение и содержат не менее 12 атомов (азота, углерода, серы и т.д.) в большом внутреннем цикле [1-5]. Макроциклы находят применение в тонком органическом синтезе, координационной, аналитической химии, техническом катализе и ряде других областей [3,5].

Данная работа является продолжением исследований в области синтеза и изучения физико-химических свойств макрогетероциклических соединений различного строения [6-10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерялись на приборе Hitachi U-2010 в органических растворителях и 1 %-ном растворе гидроксида натрия, в кварцевых кюветах при 20°C. ИК спектры получены на приборе Avatar 360 FT-IR ESP в КВг. Для контроля чистоты синтезированных соединений использовали ТСХ на пластинах Silufol UV-254 (элюент – ацетон-хлороформ, 1:1 по объему). Данные элементного анализа получены на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series.

2,4-Бис[(1-оксо-1*H*-инден-3-ил)амино]-бензолсульфокислота (IV). Смесь 2.4 ммоль индандиона-1,3 (I) и 1.2 ммоль 2,4-диамино-бензолсульфокислоты (II) нагревали в 15 мл этилового спирта при кипении 8 ч. Выпавший при охлаждении реакционной массы осадок отфильтровывали, промывали этанолом и сушили на воздухе. Органические примеси удаляли экстракцией в аппара-

те Сокслета кипящим ацетоном. Выход 0.35 г (66 %), порошкообразное вещество желто-зеленого цвета, R_f 0.6, не плавится до 300°C, растворимо в серной кислоте, ДМФА, 1% растворе гидроксида натрия. Продукт не подвергается гидролизу в кипящей конц. соляной кислоте. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): в ДМФА: 344, 515 (4.1), 650, 706, 775; в конц. H_2SO_4 : 332, 405; в 1% р-ре NaOH: 328, 522 (3.87). ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C=O) 1714; (C-C) 1156; (C=C) 1687; (S=O) 987; (C-N) 1221; (O-H) 2891; (N-H) 3418; (C-S) 637; δ (N-H) 1609; (O-H) 1249; δ (C-H) 1349. Найдено, %: С 64.1; Н 3.3; N 5.9; O 17.4; S 6.8. $C_{24}H_{14}N_2O_5S_1$. Вычислено, %: С 64.9; Н 3.6; N 6.3; O 18.0; S 7.2.

Аналогично получено соединение (V).

3-[[4-Гидрокси-3-[1-оксо-1*H*-инден-3-ил]-амино]фенол]-1*H*-инден-1-он (V). Выход 0.5 г (77 %), порошкообразное вещество зеленого цвета, R_f 0.5, не плавится до 300°C, растворимо в серной кислоте, ДМФА, ацетоне, этаноле, хлороформе, 1 %-ном растворе гидроксида натрия. Продукт не подвергается гидролизу в кипящей конц. соляной кислоте. УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$): в ДМФА: 512 (4.2), 645, 706, 775; в конц. H_2SO_4 : 338, 390, 505; в этаноле: 338, 523 (3.9), 710, 782; в хлороформе: 372, 393, 577; в 1% р-ре NaOH: 362, 521 (3.7). ИК спектр: ν , cm^{-1} : (C=O) 1733; (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1220; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: С 73.9; Н 3.8; N 7.2; O 12.2. $C_{24}H_{14}N_2O_3$. Вычислено, %: С 75.8; Н 4.2; N 7.4; O 12.6.

2,4-Бис[(1-имино-1*H*-инден-3-ил)амино]-бензолсульфокислота дигидрохлорид (VI). Смесь 0.8 ммоль индандиона-1,3 (I) и 26 ммоль ацетата аммония кипятили в 10 мл ледяной уксусной кислоты 2 ч. Реакционную массу охлаждали, разбавляли 10 мл воды, прибавляли 5 мл соляной кислоты и выдерживали 3 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровывали и сушили на воздухе. Выход 0.11 г (32 %), порошкообразное вещество темно-зеленого цвета, R_f 0.55. УФ спектр, λ_{\max} , нм: в ДМФА: 354, 440. ИК спектр: ν , см^{-1} : (S=O) 980; (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H₂) 3408; (C-S) 637; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 59.8; H 3.9; N 11.3; O 10.0; S 6.5. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3\text{SCl}_2$. Вычислено, %: C 60.0; H 4.2; N 11.7; O 10.0; S 6.7.

Аналогично получено соединение (VII).

2,4-Бис[(1-имино-1*H*-инден-3-ил)амино]-фенол дигидрохлорид (VII). Выход 0.27 г (54 %), порошкообразное вещество серо-зеленого цвета, R_f 0.45. УФ спектр, λ_{\max} , нм: в ДМФА: 341, 425, 485; в хлороформе: 341, 425, 485; в конц. H_2SO_4 : 340, 475. ИК спектр: ν , см^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H₂) 3408; (C-O) 1220; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 62.6; H 4.3; N 11.7; O 3.0. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{OCl}_2$. Вычислено, %: C 63.9; H 4.4; N 12.4; O 3.6.

2,4-Бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-ил]-амино]-бензолсульфокислота (VIII). Соединение (VI) растворяли в 10 мл этилового спирта при нагревании, нейтрализовали 10 %-ным раствором щелочи. Выдерживали 24 ч при комнатной температуре, отфильтровывали и промывали небольшим количеством разбавленного водного этилового спирта (1:1). Выход 0.06 г

(50 %), порошкообразное вещество темно-зеленого цвета, с $T_{\text{разл.}}$ 265°C, R_f 0.65. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 330, 585 (4.5); в хлороформе: 335, 420 (4.0), 480; в конц. H_2SO_4 : 349, 480 (4.6), 595. ИК спектр: ν , см^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1605; (C-N) 1611; (C=N) 1480; (NH) 3454; (C-S) 976; (S=O) 1088; (O-H) 2912; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 64.1; H 3.8; N 12.1; O 10.1; S 6.6. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}_1$. Вычислено, %: C 65.2; H 4.1; N 12.7; O 10.9; S 7.1.

Аналогично получено соединение (IX).

2,4-Бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-ил]амино]-фенол (IX). Выход 0.22 г (63 %), порошкообразное вещество желто-зеленого цвета, R_f 0.6, с $T_{\text{разл.}}$ 243°C. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 335, 480, 585 (4.5); в конц. H_2SO_4 : 335, 480 (4.3), 590; в хлороформе: 341, 476 (4.7), 595. ИК спектр: ν , см^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (C=N) 1585; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1220; δ (N-H)

1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 75.8; H 4.5; N 14.7; O 3.8. $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 76.2; H 4.8; N 14.8; O 4.2.

Цикло[[2,2',4,4'-бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-илиден]-бензолсульфокислота] (X). Смесь 1.35 ммоль соединения (VIII) и 1.55 ммоль 2,4-диамино-бензолсульфокислоты (II) нагревали в 7 мл ледяной уксусной кислоты при кипении 3 ч. По окончании реакции массу охлаждали, выливали в воду, нейтрализовали слабым раствором щелочи. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, эфиром, спиртом и сушили на воздухе. Не растворим в воде, щелочи; растворим в ДМФА, хлороформе, конц. H_2SO_4 . Продукт очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (II), используя в качестве элюента ацетон:хлороформ-1:1. Продукт не подвергается гидролизу в конц. соляной кислоте при кипении в течение 2 ч.

Выход 0.08 г (85 %), порошкообразное вещество красно-коричневого цвета, R_f 0.7, не плавится до 300°C. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 343, 405 (4.4), 744 (ДМФА); в хлороформе: 330, 405, 495 (4.1), 743; в конц. H_2SO_4 : 340, 481 (4.3), 595. ИК спектр: ν , см^{-1} : (S=O) 1615; (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1220; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 59.2; H 3.3; N 8.9; O 15.2; S 9.7. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено, %: C 60.4; H 3.4; N 9.4; O 16.1; S 10.7.

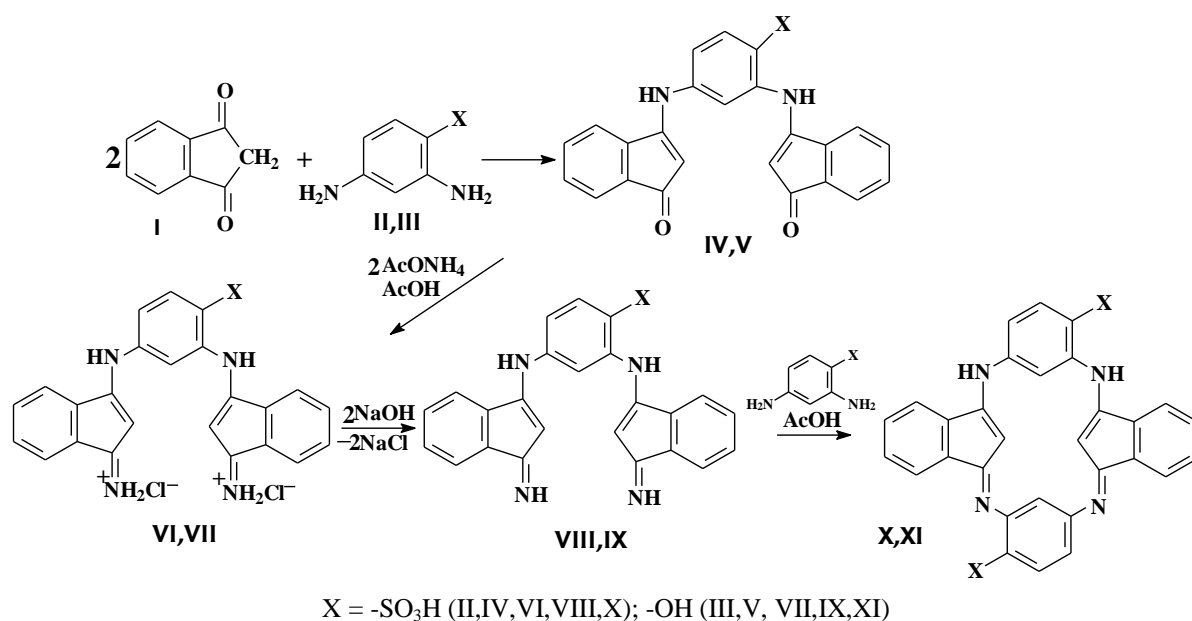
Аналогично получено соединение (XI).

Цикло[[2,2',4,4'-бис[(1*E*)-1-имино-1*H*-инден-3-илиден]-фенол] (XI). Выход 0.2 г (67 %), порошкообразное вещество красно-коричневого цвета, R_f 0.8, не плавится до 300°C. УФ спектр, λ_{\max} , нм (lg ϵ): в ДМФА: 337, 485 (4.5), 597; в конц. H_2SO_4 : 300, 480 (4.4); в хлороформе: 327, 347, 475 (4.8), 595. ИК спектр: ν , см^{-1} : (C-C) 1272; (C=C) 1686; (C-N) 1203; (O-H) 2912; (N-H) 3408; (C-O) 1099; δ (N-H) 1462; δ (O-H) 1247; δ (C-H) 1350. Найдено, %: C 76.8; H 4.3; N 11.5; O 6.0. $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$. Вычислено, %: C 77.3; H 3.9; N 12.0; O 6.9.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индандион-1,3 (I) образуется вследствие сложноэфирной конденсации эфира алкановой кислоты с диэфиром фталевой кислоты, в присутствии сильного основания, с последующим гидролизом β -кетозфира (декарбоксилирование β -кетокрбоновой кислоты – кетонное расщепление) [11].

На основе индандиона-1,3 (I) и замещенных *m*-диаминов: 2,4-диамино-бензолсульфокислоты (II) [12] и 2,4-диаминофенола (III) [13] синтезированы арилендиамины (IV,V) и макрогетероциклические соединения (X,XI) по следующей схеме.



Реакция образования арилендиаминов (IV, V) протекает в кипящем этиловом спирте в течение 8 ч. Арилендиамины (IV, V) – порошкообразные вещества желто-зеленого и зеленого цветов, разлагающиеся без плавления. Растворяются в ДМФА, ДМСО, ацетоне, 1 %-ном растворе гидроксида натрия, хлороформе, серной кислоте, не подвергаются гидролизу в кипящей соляной кислоте.

В ИК спектрах соединений (IV, V) обнаружены полосы поглощения в интервале 1725-1610 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы, а также полоса при 987 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям связи S=O (соединения IV) и полосы поглощения связи O-H при 2912 см⁻¹ (соединения V). Таким образом, ИК спектры подтверждают наличие определенных фрагментов и групп в молекулах диаминов.

Иминирование соединений (IV, V) проводили ацетатом аммония в ледяной уксусной кислоте при кипении реакционной массы. Добавлением конц. соляной кислоты к полученному уксусно-кислому раствору выделяли менее растворимые соли арилендииминов – дигидрохлориды (VI, VII). Подщелачиванием спиртовых растворов солей получали арилендиимины (VIII, IX).

Дигидрохлориды (VI, VII) – порошкообразные вещества темно-зеленого и серо-зеленого цветов. Соединения (VIII, IX) окрашены в темно- и желто-зеленый цвет.

В ИК спектрах дигидрохлоридов (VI, VII) при 3563-2918 см⁻¹ наблюдаются полосы поглощения соответствующие валентным колебаниям групп NH₂. В синтезированных соединениях (VIII, IX) полоса валентных колебаний азометиновой связи ν_{C=N} находится при 1475-1618 см⁻¹ [12].

Макрогетероциклы (X, XI) получали взаимодействием соединений (VIII, IX) с *m*-диаминами (II, III) в ледяной уксусной кислоте и очищали методом колоночной хроматографии на окиси алюминия (II), используя в качестве элюента смесь ацетон-хлороформ, 1:1. Чистоту продуктов синтеза проверяли с помощью метода тонкослойной хроматографии. Макрогетероциклы (X, XI) – порошкообразные вещества красно-коричневого цвета, не подвергающиеся гидролизу в конц. HCl. В ИК спектрах соединений (X, XI) присутствуют валентные колебания связи S=O для соединения (X) при 1615 см⁻¹, связи C-O для соединения (XI) при 1099 см⁻¹, связи O-H для соединения (XI) при 2912 см⁻¹, а также колебания связи N-H в интервале 1491-1617 см⁻¹ [14]. Электронные спектры соединения (IV, V) характеризуются полосами поглощения в области 300-800 нм.

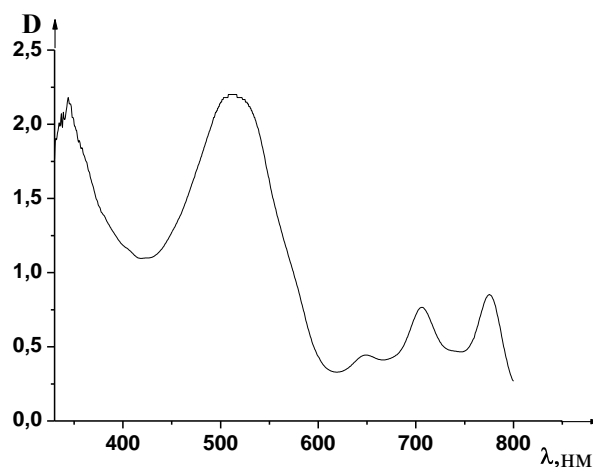


Рис. 1. Электронный спектр поглощения соединения (IV) в ДМФА

Fig. 1. Electron absorption spectrum of compound (IV) in DMF