

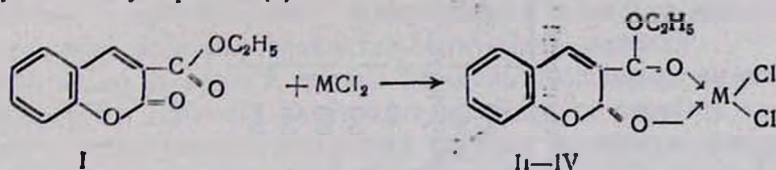
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II), ЦИНКА (II) И МАРГАНЦА (II) С 3-КАРБЭТОКСИКУМАРИНОМ

Л. Е. ПОГОСЯН, С. Н. АВАКЯН, А. М. АРАКЕЛЯН и С. С. АВАГЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 24.X 1988

В последние годы возрос интерес к изучению координационных металлорганических соединений с биологически активными лигандами [1—4]. Данное исследование посвящено получению и изучению новых комплексных соединений меди (II), цинка (II) и марганца (II) с 3-карбэтоксикумарином (I).

II. $M=\text{Cu}$; III. $M=\text{Mn}$; IV. $M=\text{Zn}$.

Комплексные соединения II—IV, полученные непосредственным смешиванием эквимольных количеств (1:1) соли соответствующего металла и лиганда I в этаноле, были выделены, промыты до полного удаления непрореагировавших веществ и охарактеризованы физико-химическими методами анализа (табл. 1).

Таблица 1

Интенсивность, межплоскостные расстояния и углы отражения
на рентгенограммах лиганда и комплексов II—IV

I			II			III			IV		
J	$d(\text{\AA})$	θ	J	$d(\text{\AA})$	θ	J	$d(\text{\AA})$	θ	J	$d(\text{\AA})$	θ
2	7,40	4,980	4	7,76	5,71	6	5,61	7,90	3	7,70	5,960
4	5,77	7,678	2	5,82	7,62	4	4,35	10,18	4	5,93	7,622
2	4,46	9,946	1	4,62	9,59	5	3,48	12,83	5	4,81	9,340
3	3,93	11,168	1	4,07	10,88	4	3,21	13,85	10	4,25	10,761
9	8,51	12,663	10	3,50	12,70	5	3,12	14,25	9	3,62	12,635
8	3,10	14,394	6	3,14	14,23	10	2,85	15,71	7	3,21	13,917
3	2,05	22,041	3	2,74	16,31	3	2,75	16,28	6	2,85	16,055
			1	2,50	17,93	3	2,37	18,99	2	2,57	17,516
			1	2,30	19,60	1	2,16	20,91	8	2,42	20,337
			4	2,06	22,00	1	2,08	21,74	6	2,08	22,070
						1	1,19	24,10			

Таблица 2

Физико-химические характеристики соединений I—IV

Соедине- ние	Найдено, %				Вычислено, %				Плотность, г/см ³	рН* водного раствора	Электропро- водность, Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹	Магнит- ная вос- прим- чивость, МЕ	Т. пл., °C	Т _{разл.} , °C	Убыль массы при разложе- нии, %
	C	H	M	Cl	C	H	M	Cl							
I									0,9304	6,1	—	—	92	—	—
II	41,02	3,04	17,86	19,75	40,85	2,83	18,03	20,14	1,4512	6,1	230	1,71	70—80	220	27,23
III	41,50	2,57	16,28	21,01	41,86	2,97	15,98	20,64	1,5607	5,7	235	5,55	60—85	231	26,46
IV	40,72	3,21	18,04	20,13	40,68	2,82	18,36	20,06	1,2497	5,8	226	—	70—80	240	27,18

* Концентрация растворов 0,01 моль/л.

Методами ИК спектроскопии и рентгенографии установлено наличие комплексообразования с солями CuCl_2 , ZnCl_2 и MnCl_2 .

В ИК спектрах лиганда I и комплексных соединений II—IV выявлены характерные полосы поглощений при 1690, 1660, 1650, 1610 см^{-1} , соответственно. Смещение полосы поглощения валентных колебаний группы $\text{C}=\text{O}$ на 30—80 см^{-1} в область низких частот свидетельствует о координации лиганда I через атом кислорода ацильной группы.

В табл. 1 приведены результаты расшифровки рентгенограмм исследуемых комплексов и исходных веществ. По дебаэграммам определяли углы отражения (θ) для каждой линии и по формуле Вульфа-Брегга рассчитывали межплоскостные расстояния, соответствующие линиям дебаэграмм. Интенсивность линий на рентгенограммах оценивали визуально по десятибалльной шкале.

На основании термографических исследований установлено, что синтезированные соединения II—IV разлагаются при 220—240°, соответственно, а при 470—600° превращаются в оксиды металлов, что подтверждено данными элементарно-химического анализа.

Как видно из табл. 2, водные растворы комплексов имеют разные значения pH и являются электролитами. Следует отметить также, что плотность комплексных соединений меньше плотности исходных солей и больше плотности лиганда. Установлено, что соединения II и III парамагнитны [5—6].

Чистоту полученных веществ контролировали методом ТСХ [7].

Экспериментальная часть

Для доказательства индивидуальности соединений применяли дифракционный метод порошка Дебая и Шерера [8]. Рентгенограммы получали на установке УРС—60 при медном излучении с никелевым фильтром в камере РДК с диаметром 57,3 мм. Образцы снимали в цилиндрах, изготовленных из цапон-лака, диаметром 0,5—1,0 мм. Режим съемки $U = 50 \text{ кВ}$, $I = 10 \text{ ма}$, время экспозиции 8 ч. Элементарный анализ проводили по методу [9]. Азот определяли по разработанной методике [10]. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20. Плотность определяли в толуоле капиллярным пикнометром емкостью 5 мл. Электропроводность измеряли реохордным мостом Р-38. ТСХ осуществляли на пластинках «Silufol UV-254» в толуоле, проявитель — пары иода.

Комплексы II—IV. К насыщенному спиртовому раствору хлорида металла (0,02 моля) прибавляли по каплям спиртовый раствор лиганда. Полученную смесь при непрерывном перемешивании в течение 0,5 ч нагревали при 30—40°. После охлаждения образовавшийся осадок промывали спиртом, эфиром, сушили в эксикаторе. Выходы 90—98%.

Полученные соединения довольно устойчивы на воздухе и по внешнему виду отличаются от исходных веществ. Комплекс меди имеет желто-коричневый, марганца — розовый, а цинка — белый цвет. Характеристики продуктов приведены в табл. 1 и 2.

1. Погосян Л. Е., Авакян С. Н. — Коорд. химия, 1977, т. 3, № 7, с. 1039.
2. Азизов М. А., Худайбердиев Э. Х., Алязия М. К. — Коорд. химия, 1981, т. 7, № 8, с. 1209.
3. Авакян С. Н., Айрапетян В. А., Погосян Л. Е., Авагян С. С. — Коорд. химия, 1986, т. 12, № 8, с. 1096.
4. Авакян С. Н., Айрапетян В. А., Авагян С. С., Бабаханян А. В. — Коорд. химия, 1986, т. 12, № 10, с. 1368.
5. Селадур С. — Магнитохимия, М., 1958, с. 438.
6. Льюис Дж., Уилкин Р. — Современная химия координационных соединений, М., 1963, с. 445.
7. Айвазов Б. Б. — Введение в хроматографию, М., Химия, 1983, с. 102.
8. Типсон Г., Стилл Г. — Интерпретация порошковых рентгенограмм, М., Мир, 1972, с. 210.
9. Климов В. А. — Основные микрометоды анализа органических соединений, М., Химия, 1967.
10. Абрамян А. А., Погосян Л. Е. — Арм. хим. ж., 1966, т. 19, с. 183.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 470—473 (1989 г.)

УДК 547.831.735

СИНТЕЗ 2-АЛКОКСИМЕТИЛ-4-МЕТИЛТИЕНО/2,3-В/ХИНОЛИНОВ

Л. В. ГЮЛЬБУДАГЯН и Н. Л. АЛЕКСАНИЯ

Ереванский государственный университет

Поступило 27 XI 1987

В литературе описаны синтезы угловых [1, 2] и линейных [3, 4] тиенохинолинов на основе 3-винил- или 3-аллилпроизводных 4- или 2-меркаптохинолинов. Угловые дигидротииенохинолины получены из 3-аллил-4-меркаптохинолинов нагреванием в 40% бромистоводородной кислоте [5]. В некоторых случаях при тиоклайзеновской перегруппировке 4-аллилтиоксохинолинов в качестве основных продуктов получают соответствующие дигидротииено/3,2-с/хинолины [6]. По-видимому, образовавшийся при перегруппировке 3-аллил-4-меркаптохинолин подвергается дальнейшей термической циклизации.

С целью получения тиенохинолинов нами исследована возможность получения 2-меркапто-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолина. Взаимодействием 2-хлор-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолина (I) [7] с тиомочевинной в среде ацетона получен хлористый 2-хинолилтиуроний II, гидролизом которого предполагалось получить в свободном виде 2-меркапто-3-(3',3'-дихлораллил)-4-метилхинолин. Однако вместо этого был получен продукт его циклизации—2-дихлорметил-4-метил-2,3-дигидротииено/2,3-в/хинолин. По-видимому, образовавшаяся меркапто-группа, будучи сильным нуклеофилом, атакует β -углеродный атом в дихлораллильной группе с замыканием дигидротииенового цикла.