

Синтез и химические превращения карборанилсодержащих оснований Шиффа

Synthesis and chemical transformations of carborane containing Schiff's bases

Казанцев А.В.¹, Горин Е.Г.², Юстус Е.³, Хвастунова А.Н.¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: aksartov_m@mail.ru);

²НАК «КазАтомПром», ТОО «АППАК» (E-mail: student_kargu@mail.ru);

³«ORGANICA» Feinchemie GmbH Wolfen, Germany (E-mail: ej@organica.de)

3-(R-о-карборанил)гидриндондарға біріншілік аминдердің әрекетімен карборанилқұрамды Шифф негіздері синтезделді және олардың йодты метилмен, нитрометанмен, изопропиллитиймен, калиймен, нитрий амидімен және екіншілік аминдермен (морфолинмен және пиперидинмен) реакциялары зерттелді. Зерттелген реакциялардағы Шифф негіздері химиялық сипаттарының заңдылықтары мен арнайы ерекшеліктері анықталды, резонанстық тұрақтыланған калийлық, натрийлық және литийлық аддуктілер, аммоний, иммоний тұздары және басқа да болжамалы биологиялық белсенділікке және басқа практикалық пайдалы қасиеттерге ие карборандардың басқа функционалды туындылары синтезделді.

By action of primary amines on 3-(R-o-carboranyl)hydrindones the carborane containing Schiff's bases are synthesized and researched their reactions with methyl iodide, nitromethane, isopropylitium, potassium, sodium amide and secondary amines (morpholine and piperidine). Specific features and principles of chemical reactions of Schiff's bases in the researched reactions have been established. Potassium, sodium and lithium resonance stable adducts, ammonium, immonium salts have synthesized as well as other functional carborane derivatives possessing biological activity and other practically useful properties.

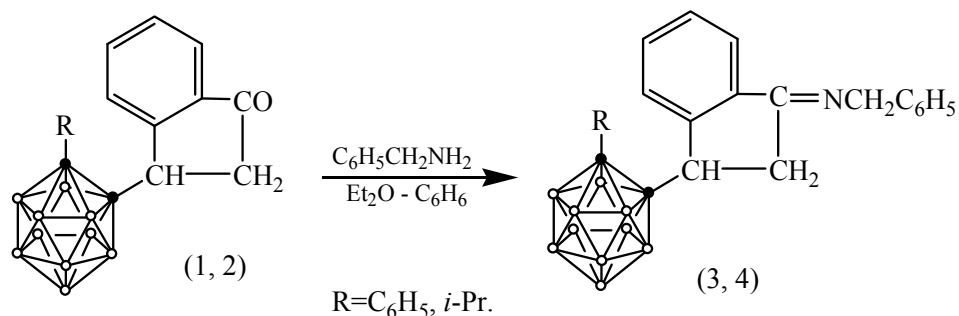
Основания Шиффа известны с середины XIX в., однако объектом многочисленных исследований стали лишь в прошлом веке, когда достаточно четко обозначилась тенденция существенного возрастания интереса исследователей к синтезу, строению, свойствам, химическим превращениям и практическому применению шиффовых оснований в ряде отраслей народного хозяйства и технике.

В последние годы XX в. описаны новые реакции и изомерные превращения ряда шиффовых оснований, значительно возросла информация об использовании их в органическом синтезе, химии полимеров, биохимических исследованиях, медицине и сельском хозяйстве, обнаружен широкий спектр биологической активности многих представителей этого класса органических соединений [1–3]. В медицине основания Шиффа нашли применение в качестве обезболивающих, антибактериальных, противоопухолевых и противотуберкулезных средств, в сельском хозяйстве — в качестве замедлителей созревания культур, в технике — в качестве жидких кристаллов целого ряда электрооптических устройств. Кроме того, многие основания Шиффа используются в качестве базисных соединений в синтезе разнообразных вторичных аминов, амидов и ряда гетероциклических соединений, обладающих ценными полезными свойствами, а также для исследования таких малоизученных теоретических проблем, как имин-енаминная таутомерия, имин-иминная изомеризация, син- и анти-изомерия и др.

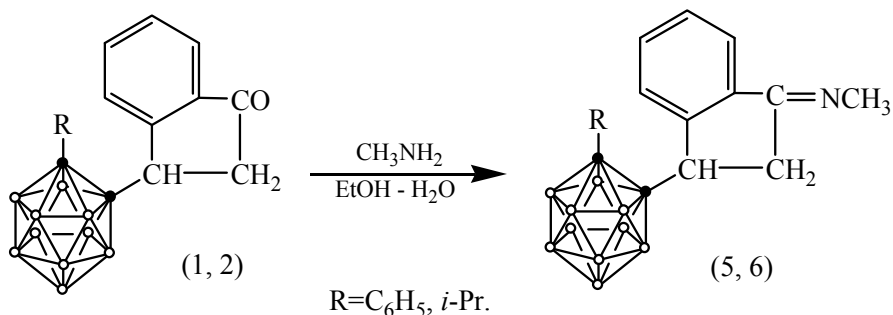
Несмотря на высокую значимость азометиновых соединений, основания Шиффа, содержащие в своем составе карборанильные заместители, обладающие рядом уникальных свойств, к настоящему времени были исследованы лишь в работах [4–6].

В связи с этим нами с целью синтеза карборанилсодержащих оснований Шиффа и исследования их свойств и превращений изучено взаимодействие 3-(R-о-карборанил)гидриндонов (1, 2) с первичными аминами.

При этом установлено, что реакции 3-(R-о-карборанил)гидриндонов (1, 2) с бензиламином гладко протекают в эфирно-бензольной среде и приводят практически к количественным выходам оснований Шиффа (3, 4):



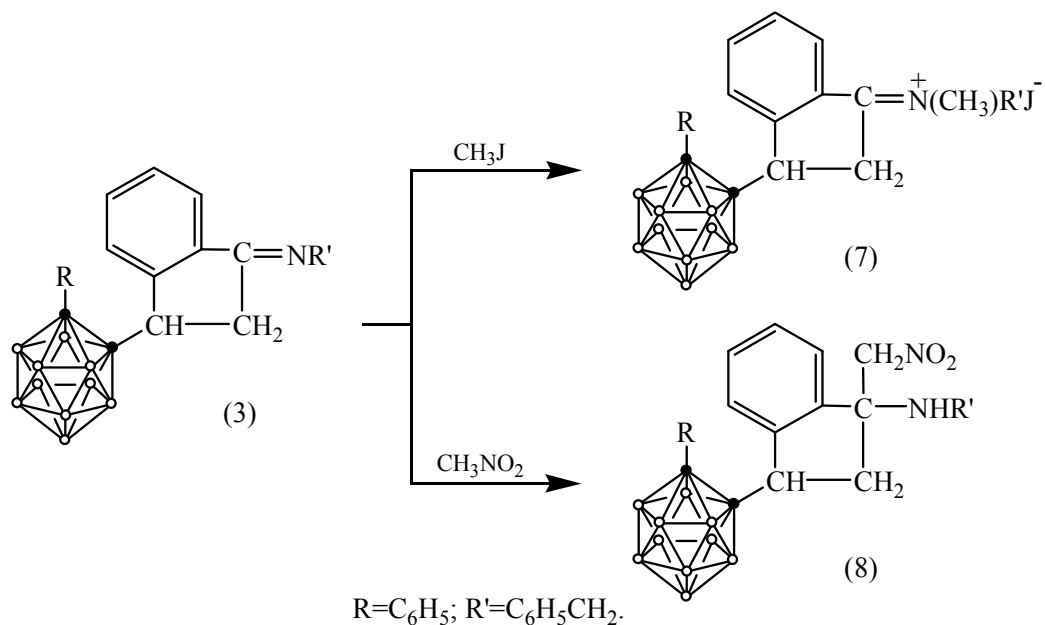
Взаимодействие 3-(*R*-*o*-карборанил)гидриндонов (1, 2) с метиламином легче проходит в водно-спиртовой среде и приводит к основаниям Шиффа (5, 6):



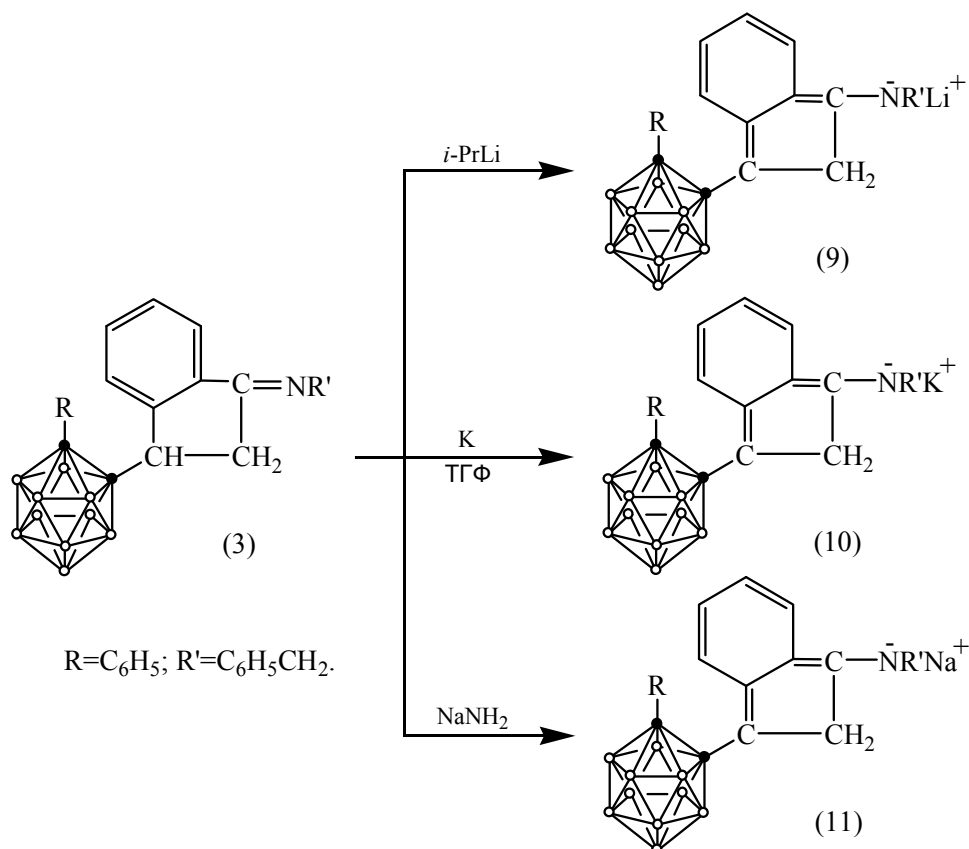
Синтезированные нами основания Шиффа (3–6) представляют собой кристаллические вещества, существенно отличающиеся по свойствам от обычных шиффовых оснований.

Свидетельством тому может служить взаимодействие оснований Шиффа (3, 4) с металлами и их производными (Na, K, NaOH, KOH, C₂H₅ONa и др.), приводящее к резонансно стабилизированным аддуктам, описанным в работах [4–6], а также проведенные нами исследования реакций шиффовых оснований (3–6) с йодистым метилом, нитрометаном, изопропиллитием, калием, амидом натрия и вторичными аминами, однозначно показавшие специфичность свойств карборанилсодержащих азометинов и перспективы их практического использования в поиске новых биологически активных веществ широкого спектра действия.

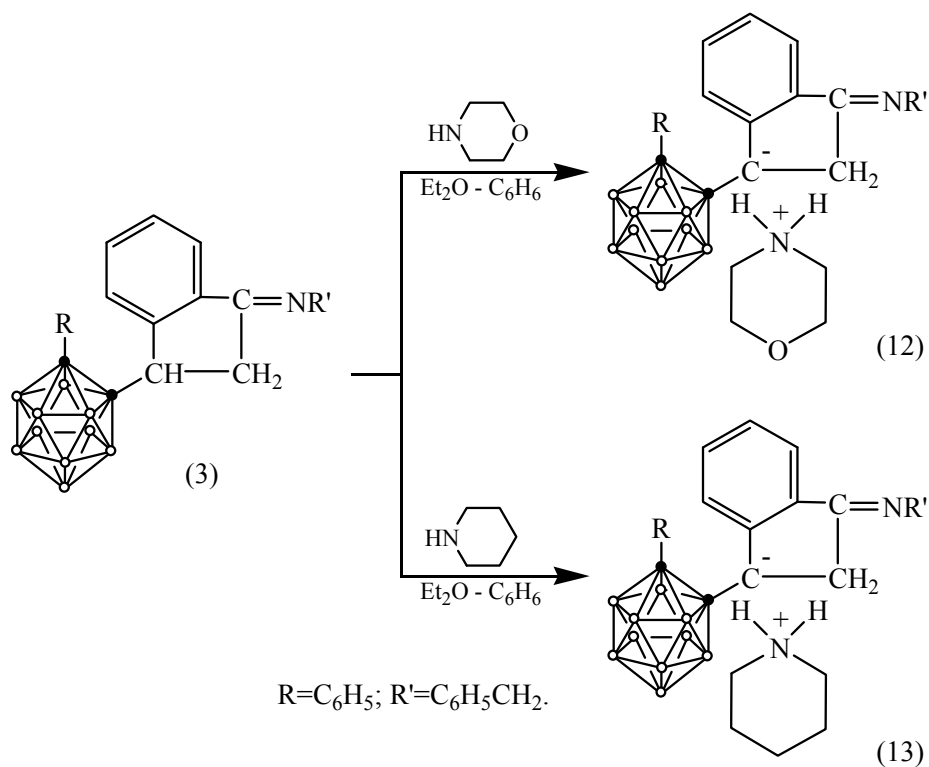
Так, нами найдено, что основание Шиффа (3) реагирует с йодистым метилом и нитрометаном по общепринятым схемам с образованием соответственно четвертичной аммониевой соли (7) и нитро-амина (8):

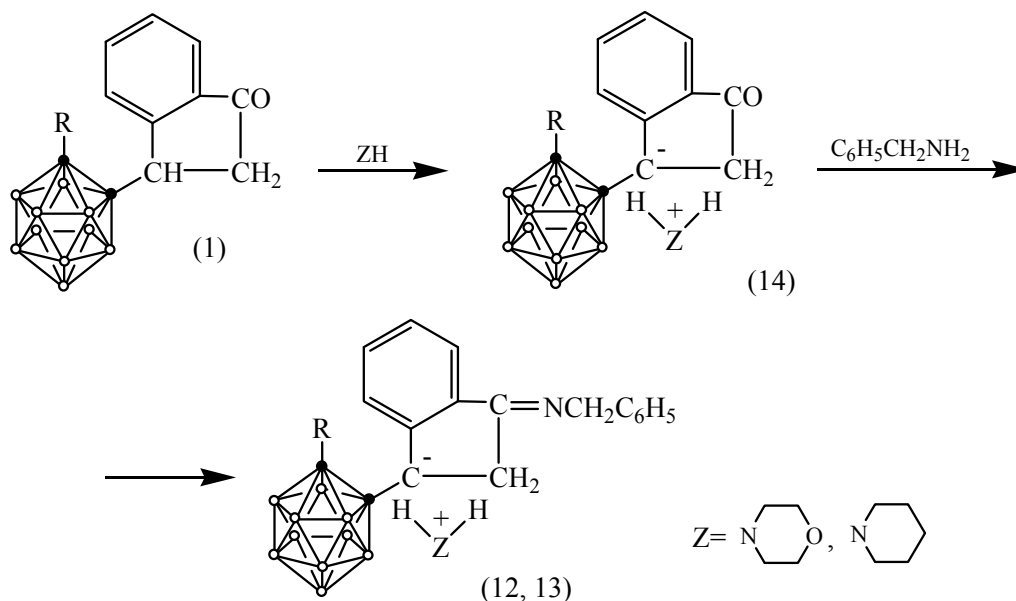


Взаимодействие основания Шиффа (3) с *i*-PrLi, K и NaNH₂ протекает лишь по метиновому фрагменту и приводит к образованию резонансно стабилизированных аддуктов (9–11):



Реакции (3) с морфолином и пиперидином также протекают аномально и вместо продуктов присоединения по азометиновой связи, характерных для обычных шиффовых оснований, дают с высокими выходами аммониевые соли (12, 13), полученные нами встречным синтезом по приведенной ниже схеме:





Полученные в результате проведенного исследования экспериментальные данные представляют научный и практический интерес, открывают широкие перспективы целенаправленного синтеза новых фармакологически активных веществ широкого спектра действия.

Свидетельством тому могут служить первичные испытания оснований Шиффа на биологическую активность, показавшие, что 3-(бензилимино)-1-(фенил-*o*-карборанил)индан (3) проявляет умеренно выраженный мутагенный эффект на бактериальных культурах *E. Coli* tg1, jm103, m.17, *B. subtilis* 168 и рекомендуется для дальнейших исследований.

Экспериментальная часть

Контроль за ходом реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках «Silufol» и «Sorbfil АФ-А», ИК-спектры снимали на приборе «Spercord 75 IR» в КВr.

3-(Бензилимино)-1-(фенил-*o*-карборанил)индан (3). К эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) 3-(фенил-*o*-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,55 г (0,0051 моль) бензиламина и реакционную смесь перемешивали до окончания реакции (ТСХ). Выпавший осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси ТГФ-гексан. Получили 2,1 г (94 %) бензилиминоиндана (3), т. пл. 184–184,5 °С. Литературные данные [6]: т. пл. 184–185 °С.

Аналогично, из 0,32 г (0,001 моль) 3-(изопропил-*o*-карборанил)гидриндона (2) и 0,11 г (0,0011 моль) бензиламина получили 3-(бензилимино)-1-(изопропил-*o*-карборанил)индан (4), т. пл. 193–195 °С, выход 83 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3010 (C–H); 2595 (B–H); 1610 (C=N); 1535, 1475 (C_6H_5).

Найдено, %: С 62,48; Н 8,01; В 26,38; N 3,32. $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{B}_{10}\text{N}$.

Вычислено, %: С 62,22; Н 7,65; В 26,66; N 3,46.

3-(Метилимино)-1-(фенил-*o*-карборанил)индан (5). К спиртовому раствору 1,75 г (0,005 моль) 3-(фенил-*o*-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 1 мл (0,0051 моль) 25 %-ного раствора метиламина и реакционную массу перемешивали в течение 6 ч. Растворители отогнали, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 1,65 г (91 %) метилиминоиндана (5), т. пл. 186–187 °С (из смеси ТГФ-гексан).

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3000 (C–H); 2590 (B–H); 1620 (C=N); 1540, 1480, 690 (C_6H_5).

Найдено, %: С 59,91; Н 7,13; В 29,63; N 4,13. $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{B}_{10}\text{N}$.

Вычислено, %: С 59,50; Н 6,89; В 29,75; N 3,86.

Аналогично, из 0,32 г (0,001 моль) 3-(изопропил-*o*-карборанил)гидриндона (2) и 0,2 мл (0,0011 моль) 25 %-ного раствора метиламина получили 1-(изопропил-*o*-карборанил)-3-(метилимино)индан (6), т. пл. 173–175 °С, выход 83 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2995 (C–H); 2600 (B–H); 1625 (C=N); 1540, 1480 (C_6H_5).

Найдено, %: С 54,32; Н 8,44; В 33,05; N 3,89. $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{B}_{10}\text{N}$.

Вычислено, %: С 54,71; Н 8,21; В 32,82; N 4,25.

Действие CH_3I на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К тетрагидрофуран-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) прибавили при 20 °С 0,15 г CH_3I и реакционную смесь перемешивали до окончания реакции (ТСХ). Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили. Получили четвертичную иммониевую соль (7), т. пл. 153–154 °С, выход 81 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3000 (С–Н); 2590 (В–Н); 1680 (С=N); 1565 (C_6H_5).

Найдено, %: J 22,05. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{NI}$.

Вычислено, %: I 21,85.

Действие CH_3NO_2 на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К эфирно-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) прибавили при комнатной температуре 0,07 г нитрометана и реакционную смесь перемешивали до окончания реакции (ТСХ). Растворители отогнали, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 3-(бензиламино)-3-(нитрометил)-1-(фенил-о-карборанил)индан (8), т. пл. 185–186 °С, выход 71 %.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3340 (N–H); 2990 (С–Н); 2600 (В–Н); 1555, 1340 (NO_2).

Найдено, %: N 5,45; B 21,73. $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$.

Вычислено, %: N 5,60; B 21,60.

Действие изопропиллития на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К эфирно-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) при 20 °С прибавили 0,0012 моль бензольного раствора *i*-PrLi и реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при умеренном нагревании (40–45 °С). Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,4 г (91 %) резонансно стабилизированного литиевого аддукта (9), т. пл. 310 °С (разл.). Литературные данные [6]: т. пл. 307 °С (разл.).

Действие калия на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К тетрагидрофурановому раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) прибавили при комнатной температуре 0,04 г измельченного калия и реакционную смесь перемешивали в токе аргона в течение 5 ч. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили. Получили 0,4 г (87 %) калиевого аддукта (10), т. пл. 385 °С (разл.). Литературные данные [6]: т. пл. 380 °С (разл.).

Действие NaNH_2 на 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индан (3). К эфирному раствору 0,44 г (0,001 моль) индана (3) при –30...–40 °С прибавили 0,0012 моль аммиачного раствора NaNH_2 и реакционную смесь перемешивали в токе аргона в течение 2 ч. Реакционную массу упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,4 г (90 %) натриевого аддукта (11), т. пл. 321 °С (разл.). Литературные данные [6]: т. пл. 320 °С (разл.).

3-(Бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)-1-морфолинийиндан (12):

а) к эфирно-бензольному раствору 0,44 г (0,001 моль) 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индана (3) прибавили при комнатной температуре 0,9 г (0,0011 моль) морфолина и реакционную смесь перемешивали в течение 6 ч. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 0,43 г (82 %) аммониевой соли (12), т. пл. 185–186 °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2580 (В–Н); 2500–2480, 1600 ($^+\text{NH}_2$); 1610 (С=N).

Найдено, %: B 20,18; N 4,96. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{B}_{10}\text{N}_2\text{O}$.

Вычислено, %: B 20,53; N 5,32;

б) к эфирно-бензольному раствору 1,75 г (0,005 моль) 3-(фенил-о-карборанил)гидриндона (1) прибавили при 20 °С 0,5 мл (0,0051 моль) морфолина. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч, затем прикапали к ней 0,55 г (0,0051 моль) эфирного раствора бензиламина и оставили на ночь. Выпавший осадок отфильтровали, фильтрат упарили, остаток закристаллизовали в гексане. Получили 1,6 г (75 %) аммониевой соли (12), т. пл. 185–186 °С.

Аналогично из 0,44 г (0,001 моль) 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)индана (3) и 0,9 г (0,0011 моль) пиперидина; 0,001 моль 3-(фенил-о-карборанил)-3-пиперидинийгидриндона (14) и 0,0011 моль бензиламина получили с выходами соответственно 80 и 75 % 3-(бензилимино)-1-(фенил-о-карборанил)-1-пиперидинийиндан (13), т. пл. 159–160 °С.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 2595 (В–Н); 2515–2490, 1600 ($^+\text{NH}_2$); 1620 (С=N).

Найдено, %: B 20,78; N 5,12. $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{B}_{10}\text{N}_2$.

Вычислено, %: B 20,61; N 5,34.

References

1. *Minbaev B.U.* Schiff's bases. — Alma-Ata: Science, 1989. — 140 p.
2. *Minbaev B.U., Yashnova N.I.* Physical and chemical properties of Schiff's bases. — Alma-Ata: Science, 1990. — 230 p.
3. *Cherepenko T.I., Ballon Ya.G., Shulman M.D.* Physiologically active substances. — Kiev, 1983. — № 15. — P. 72.
4. *Kazantsev A.V., Haas I.E. et al.* Synthesis and reactions of 3-(phenyl-o-carboranile)hydrindones // Magazine of Organic Chemistry. — 2004. — Vol. 40. — P. 390–393.
5. *Kazantsev A.V., Tleutay A.T., Aksartov M.M.* Synthesis and transformations of carborane substituted hydrindones // Materials of the international scientific and practical conference dedicated to the 80-th birthday of E.A.Buketov. — Karaganda, 2005. — № 3. — P. 140–146.
6. *Kazantsev A.V., Sluhay O.L., Gorin E.G.* Synthesis and reactions of carborane containing hydrindones and Schiff's bases // Vestnik KarSU. Ser. Chem. — 2008. — № 3(51). — P. 106–113.

УДК 535.37:547.97

Композиция [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрила и кумариновых красителей в эпоксиполимере

Composition [2-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4-yliden]propanedinitrile and coumarin dyes in epoxy polymer

Новикова Т.С.¹, Сахно Т.В.¹, Барашков Н.Н.², Короткова И.В.¹,
Сахно Ю.Э.¹, Иргисбаева И.С.³, Мانتель А.И.³

¹Полтавское отделение Академии наук технологической кибернетики Украины;

²«Micro-Tracers» Inc., Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States;

³Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: irgism@mail.ru)

Люминесцентті күндік концентраттар құрғанда потенциалды мағынасы бар және [2-[2-[4-(диметиламино)фенил]-этинил]-6-метил-4Н-пиран-4-илиден]пропандинитрил композициясын және әр түрлі концентрациядағы кумаринді бояғышты енгізу өзімен жүйе құратын эпоксиполимерді матрицадан тұратын эксперименталды полимерлі үлгілер алынған. Донордан акцепторға энергияны тиімді алмастыру жүйесі анықталған. Әр түрлі концентрациялы үлгілер үшін және кумаринді бояғыштар қатынасымен квантты шығымға қатысты өлшем бірліктері өлшенді. Матрицадағы кумаринді бояғыштардың онтайлы қатынасына қорытынды жасалды.

There were experimental polymer samples obtained which have potential importance for the creation of luminescent solar concentrators and represent a system consisting of epoxy polymer matrix with embedded composition [2-[2-[4-(dimethylamino)phenyl]ethenyl]-6-methyl-4H-pyran-4-yliden] of propanedinitrile and coumarin dyes in different concentrations. A system with an efficient energy transfer from donor to acceptor has been defined. Relative quantum yield has been measured for samples with different concentrations and the ratio of coumarin dyes. In the conclusion optimal ratio of coumarin dyes in the matrix has been determined.

В течение ряда лет в качестве матрицы для люминесцентных солнечных концентраторов (ЛСК) широко использовали полиметилметакрилат (ПММА), в основном благодаря устойчивости к атмосферным условиям и хорошей прозрачности в видимой области спектра. Лишь в некоторых ЛСК в этом качестве выступали полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид, поликарбонат, сополимеры акрилонитрила со стиролом. В последнее время появились работы, в которых основное внимание уделяется не повышению прозрачности полимерных пластин, а на первый план выдвигаются проблемы фотостойкости красителя в матрице [1]. Подбором оптимальной системы краситель–полимер можно повысить долговечность ЛСК. Число красителей, используемых в качестве активных добавок для твердотельных ЛСК, заметно превышает число светопрозрачных полимеров. Помимо общих для всех люминофоров требований — высокий квантовый выход флуоресценции, фотохимическая устойчивость — к ним предъявляются требования, обусловленные физическими аспектами их применения, среди которых эффективное поглощение солнечного света, малое температурное и концентра-