

УДК 547.392: 541.4

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 2,2,4-ТРИМЕТИЛ-1,2-ДИГИДРОХИНОЛИНА С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

© 2003 г. П.В. Лысков, Ж.В. Шмырёва, Л.Ф. Пономарёва, Н.С. Колчина

Воронежский государственный университет

Найдено, что 2,2,4 – триметил – 1,2 – дигидрохинолин образует комплексы с солями металлов (Cu, Cr, Mn, Co, Pb, Zn, Ag, Fe). Полученные окрашенные комплексы обладают высокими температурами плавления. Сняты УФ -, ИК – спектры, проведен гравиметрический анализ. Комплексы катализируют процессы окисления подсолнечного масла и разложения пероксида водорода.

Известно, что 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолины (ДГХ) являются весьма реакционноспособными веществами.[1] Вместе с тем они обладают целым рядом практически важных свойств. Прежде всего ДГХ широко используются как ингибиторы окисления жиров, масел, углеводов и т.д. Наличие неподелённой электронной пары у атома азота ДГХ даёт возможность предположить образования комплексов ДГХ с металлами. Проявят ли данные комплексы ингибирующие или каталитические свойства?

В настоящей работе исследованы комплексы, полученные смешиванием спиртовых растворов ДГХ и соответствующей соли металла согласно методике[2]. Исследовано влияние растворителя (изопропиловый спирт, ацетон, хлороформ, этанол, ацетонитрил, диметилформамид), аниона (CH_3COO^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Оптимизированы условия их синтеза. Комплексы ДГХ с металлами представляют собой нерастворимые в воде, хорошо растворимые в хлороформе и ацетоне порошкообразные, окрашенные вещества с высокими температурами плавления.

Структура подтверждена данными УФ-спектроскопии, ИК-спектроскопии, гравиметрического анализа. В видимой области наблюдается появление новых полос поглощения в области 450-750 нм., отсутствующих в спектрах исходных ДГХ.(Таблица 1).

В ИК-спектрах комплекса ДГХ с CuCl_2 полосы поглощения в области NH сдвинуты подобно [3] в коротковолновую область.

Гравиметрический анализ показывает соотношение между комплексообразователем и лигандом как 1:1; 1:2.(Таблица 1).

Полученные результаты позволяют предположить структуру комплекса (рис.1).

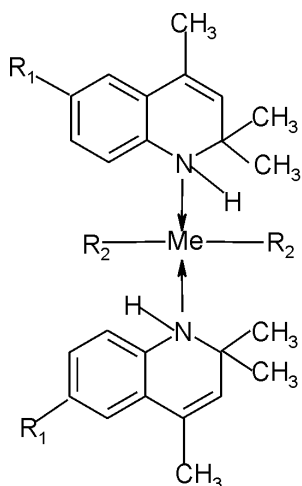
Исследовано поведение комплексов в процессе окисления различных субстратов: подсолнечное масло и перекись водорода. (Таблица 2). Оказалось, что практически все комплексы являются катализаторами окисления.

Количественной характеристикой для оценки активности комплексов взята величина $K_{\text{отн}}$ – относительная активность комплекса. Эффективность комплексов в случае с подсолнечным мас-

Таблица 1

КОНСТАНТЫ КОМПЛЕКСОВ ДГХ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

Соль металла	λ_{max} , нм	λ_{min} , нм	$V_{\text{металла}}/V_{\text{ДГХ}}$	$T_{\text{пл. комплекса}}$
ZnCl_2	592	750	-	163-165
CuCl_2	483	-	1/2	198-200
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	482	637	1/2	168-170
CuSO_4	457	-	1/2	150-152
CrCl_3	480	-	-	>350
AgNO_3	455	-	1/1	>350
CoCl_2	457	-	1/2	158-160
FeCl_3	460	-	-	>350
MnCl_2	450	650	1/2	178-180
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	457	630	-	160-162



Me=Cu (R_1 : H; CH_3 ; OC_2H_5), (R_2 =Cl, NO_3 , SO_4)

Me= Cr, Co, Mn, Zn (R_1 =H), (R_2 =Cl)

Me=Fe (R_1 =H), (R_2 = SO_4)

Me=Ag, Pb (R_1 =H), (R_2 = NO_3)

Рис. 1.

Таблица 2

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДГХ С МЕТАЛЛАМИ НА ОКИСЛЕНИЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА И СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

КОМПЛЕКС	Подсолнечное масло		Перекись водорода	
	К _{отн.}	К _{отн.}	К _{отн.}	К _{скор.} К · 10 ⁻⁵
ДГХ-Cu	9,0	0,5	2,0	2,0
ДГХ-Mn	2,1	1,6	7,1	7,1
ДГХ-Co	1,8	2,2	9,9	9,9
ДГХ-Cr	1,7	1,5	6,4	6,4
ДГХ-Fe	1,6	1,8	7,8	7,8
6-CH ₃ -ДГХ-Cu	-	0,8	3,3	3,3
6-OC ₂ H ₅ -ДГХ-Cu	-	1,2	5,2	5,2

лом представлена следующей последовательностью Cu>Mn>Co≅Cr≅Fe. Характерно, что сам ДГХ в процессе окисления подсолнечного масла каталитической активности не проявил, находясь почти на уровне холостого опыта. То есть именно присутствие металла ответственно за появление каталитических свойств этого класса соединений.

При разложении перекиси водорода в присутствии заместителя R (H, CH_3 , OC_2H_5) в шестом положении найдено, что переход от водорода к метильному радикалу сохраняет направление активности для комплекса меди, в то же время переход к этокси радикалу обнаруживает слабые каталитические свойства. При замене субстрата по данным значений скоростей разложения (таблица 2) комплекс меди обнаруживает обращение активности, проявляя ингибирующие свойства, а комплекс кобальта наоборот повышает каталитические свойства. Таким образом, впервые получены комплексы ДГХ с солями металлов и обнаружены интересные аспекты их практического действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные ДГХ получались по методике [1]. УФ-спектры снимались в хлороформе на приборе "СФ-46". ИК-спектры снимались в таблетках КВг на приборе "Инфрлюм 56".

Синтез комплексов на основе R-2,2,4-триметил-1,2 дигидрохинолина.

0,01 моль ДГХ растворяли в 10мл. изопропилового спирта, сливали и нагревали с 5мл. насыщенного раствора неорганической соли. Смесь кипятили с обратным холодильником в течение 5 часов. После охлаждения и отгонки части спирта выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали водой и горячим ИПС. Константы в таблице 1.

СИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шмырёва Ж.В. // 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолины Воронеж 2000, с.120
2. Хикути Кацу, Ягикара Хиросу // Япон. заявка С07 Г 1/08 N 55-76880
3. Накамото // ИК-спектры комплексных соединений 1989 с.432