ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 850-853

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 850-853

УДК 547. 587.51: 547.491

ISSN 1729-4428

О.М. Верста-Ядлош

Визначення СН-кислотних властивостей 3-метил-4-[фенілгідразонометин]-хіноліній-перхлоратів

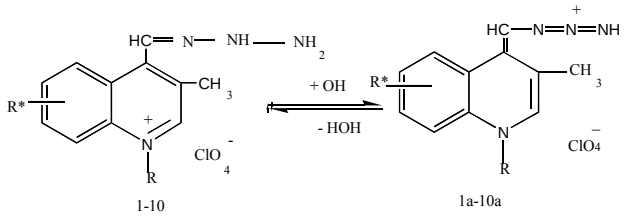
Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника

Визначено СН-кислотні властивості синтезованих нещодавно фенілгідразонових похідних четвертинних солей хінолінію з метою встановлення їх значень pH та pKa та виявлення впливу замісників у хіноліновому ядрі на ці показники.

Ключові слова: солі хінолінію, лепідиній перхлорати, фенілгідразони, гідразонометинхіноліни, хінолін, діазометиндигідрохіноліни

Стаття поступила до редакції 07.03.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

В синтезованих автором четвертинних солях 3-метил-4-фенілгідразонометинхінолінію [1] при додаванні основних агентів, фенілгідразонова група, що знаходиться в спряженні з хіноліновим ядром, відщеплює водень та відбувається утворення метинових основ.



В процесі переходу від основної форми до протонованої відбувається частковий розрив системи спряження та зменшення ланцюга спряження, а це приводить до зміни забарвлення розчинів фенілгідразонових похідних хінолінію, тобто до зсуву максимумів поглинання (табл 1.). Одержані четвертинні солі фенілгідразонхінолінію[1-4](табл 1а) представляють собою яскраво забарвлені кристали оранжевого чи червоного забарвлення, їх синтез із четвертинних солей хінолінію [1] йде в м'яких умовах: при зливанні розчину четвертинної солі хінолінію та розчину фенілтриазену в пропанолі чи ізопропанолі при температурі кипіння реакційної суміші; після охолодження одержаного розчину випадає кристалічна сполука яскравого забарвлення від оранжевого до темно-вишневого (табл. 1, максим. поглинання).

Одержані сполуки мають достатньо поляризовані подвійні зв'язки, що з'єднюють метинову групу з гетероциклічним ядром.

Ці сполуки вдалось виділитити у вільному стані. Вони представляють собою кристали червоного забарвлення різних відтінків або ж оранжеві крстали, добре розчиняються у водних та спирто-водних розчинах і полярних розчинниках. У спирто-водних розчинах ці сполуки володіють червоно-фіолетовим забарвленням. Фізико-хімічна характеристика властивостей цих сполук приведена в табл. 1.

Дослідження впливу різних розчинників на забарвлення синтезованих сполук показують, що ці сполуки володіють вираженими сольватохромними властивостями.Враховуючи, що метинові основи одержаних фенілгідразонів (1-10) хінолінію добре розчинні в полярних розчинниках, варто допустити, що основний вклад в структуру основ вносить полярна гранична структура. Схема зворотнього перетворення солей в основи представлена вище. Порівняння спектрів видимої області одержаних метинових основ в полярній і неполярній формі вказує на батохромне зміщення максимумів поглинання та на гіперхромний ефект.[4-6]. При вивченні СН-кислотних властивостей метинових основ 1(6)-алкіл(арил) - 3-метил 4-метинфенілгідразонохінолінів використовували спирто-водну суміш (1:4).

Для визначення кислотності синтезованих СН-кислот необхідно було визначити показник pK_a сполук (1-10), яка визначається положенням рівноваги між кислотою і спряженою основою. З цією метою були приготовлені буферні розчини при різних значеннях pH (1,68 – 6,86), та виміряно для них спектральні характеристики (оптична густина, максимуми поглинання) у видимій області спектру. Криві поглинання, при різних значеннях pH, характеризуються ізобестичною точкою, яка підтверджує існування рівноваги між солеподібною і

Таблиця 1

Фізико-хімічна характеристика перхлоратів 1-Alk(Ar)-3-метил-4-фенілгідразонометинхінолінію (1-10)

№ сп.	R^1	K^{11}	$T_{пл.}$	Вихід в %	Найдено N в %	Брутто-формула	Обчислено N в %	Максимальне Поглинання в нм. λ	Логарифм екстинкції lg ξ
1	CH_3	H	176-178	67	11,14	$C_{18}H_{18}ClN_3O_4$	11,18	517	2,14
2	CH_3	OH	205-207	69	10,76	$C_{18}H_{18}ClN_3O_5$	10,72	452	3,6
3	C_2H_5	H	201-204	59	10,81	$C_{19}H_{20}ClN_3O_4$	10,78	519	2,42
4	$C_6H_5CH_2$	H	200--201	44	9,28	$C_{24}H_{22}ClN_3O_4$	9,30	492	2,76
5	$C_6H_5CH_2$	CH_3	185-187	57	9,10	$C_{25}H_{24}ClN_3O_4$	9,02	469	3,75
6	$C_6H_5CH_2$	OCH3	179-181	61	8,74	$C_{25}H_{24}ClN_3O_5$	8,72	506	3,34
7	C_6H_5	H	168-171	44	9,61	$C_{23}H_{20}ClN_3O_4$	9,59	523	3,15
8	$C_{10}H_7$	H	195-198	38	8,60	$C_{27}H_{22}ClN_3O_4$	8,61	488	3,03
9	C_6H_5	-бензо-f-	210-211	55	8,66	$C_{27}H_{22}ClN_3O_4$	8,61	517	2,46
10	-o-C_6H_4-	-S -	236-238	50	8,95	$C_{23}H_{18}ClN_3O_4S$	8,98	465	2,19

Таблиця 2

Порівняння СН-кислотності і довжини хвилі максимального поглинання 3-метил-4-фенілгідразонометинхінолінів(1-10) і нітрофенілдіазометиндигідрохінолінів(11-20)

№сп	R_1	R_2	PK_a	λ_{max} (lgξ) протонов. Форма	λ_{max} (lg ξ) нейтральна форма
1	CH_3	H	9,42	468 (3,55)	486 (3,68)
2	CH_3	OH	9,26	472 (2,82)	488 (2,86)
3	C_2H_5	H	9,57	467 (3,49)	474 (3,20)
4	$C_6H_5CH_2$	H	8,81	463 (3,49)	475 (3,56)
5	$C_6H_5CH_2$	CH_3	8,95	456 (3,59)	467 (3,18)
6	$C_6H_5CH_2$	OCH_3	9,93	479 (3,04)	487 (3,20)
7	C_6H_5	H	9,25	482 (3,34)	496 (3,76)
8	$C_{10}H_7$	H	8,86	475 (3,08)	488 (3,25)
9	C_6H_5	бензо-f-	10,05	466 (2,81)	480 (2,99)
10	- C_6H_4-o-	-орто-S-	8,63	464 (2,61)	498 (2,77)
11	CH_3	H	8,06	472 (4,76)	590 (5,08)
12	CH_3	OH	8,52	470 (4,54)	591 (4,70)
13	C_2H_5	H	8,63	474 (4,81)	594 (5,14)
14	$C_6H_5CH_2$	H	8,64	473 (4,15)	596 (4,41)
15	C_6H_5 CH_2	CH_3	7,95	478 (4,58)	568 (4,57)
16	$C_6H_5CH_2$	OCH_3	8,00	474 (4,69)	574 (4,79)
17	C_6H_5	H	6,11	456 (3,69)	581 (4,34)
18	$C_{10}H_7$	H	7,56	470 (4,69)	558 (4,64)
19	C_6 H_5	Бензо-f-	7,97	576 (4,88)	570 (4,48)
20		C_6H_4-o-S-	7,17	478 (4,79)	546 (4,35)

ковалентною формами синтезованих метинових основ похідних фенілгідразонів.

За літературними даними [3] pK_a для хіноліну рівне 4,9, а для 4-метилхіноліну, вже – 5,67, що природньо, внаслідок позитивного індукційного ефекту метильної групи. Для синтезованих сполук такі дані відсутні, тому доцільно було провести визначення цих величин.

СН-кислотність 3-метил-4-метинфенілгідразонових похідних хінолінію визначалась графічним

методом - за перетином прямої, яка побудована в координатах: логарифм дробу, в чисельнику якого-різниця максимального значення поглинання величини оптичної густини мінус величина поглинання четвертинної солі в даній точці спектру, а в знаменнику – лиш величина оптичної густини розчини в даній точці спектру; а по осі абсцис – значення pK_a. За результатами досліджень треба прийти до висновку, що електронодонорні замісники в 6-положенні хінолінового ядра понижують кислотність метинових основ в ряді H <CH_3 < OH < OCH_3 [5-7]. Анелювання бензойного ядра до до зв'язку бензо-f- хінолінового ядра підвищує основність. Це узгоджується з позитивним мезомерним ефектом замісника. CH- кислотність зменшується при заміні фенільного замісника біля азоту на метильний чи на етильний (тим більше), але зменшується при введенні нафтильного замісника [7-8].

Порівняння значень pK_a синтезованих 1-алкіл(арил) – 3-метил-4-метинфенілгідразонових похідних хінолінію і значень pK_a 2-пара-нітрофенілдіазометинхінолінієвих похідних (табл 2)[11-20] підтверджує більш високу основність наших сполук (1-10), що узгоджується з високим негативним індукційним і мезомерним ефектом нітрогрупи в нітрофенілдіазометингідрохінолінах.

Результати експерементальних досліджень при визначенні pK_a синтезованих 1- алкіл(арил) - 3-метил-4-метинфенілгідразонових похідних хінолінію підтверджують дані електронного впливу замісників. Порівняння спектрів поглинання 3- метил- 4-фенілгідразонометинхінолінів і нітрофенілдіазометиндигідрохінолінів [11-20] показує на більш сильний батохромний зсув в другому випадку, що обумовлено наявністю в ланцюгу спряження нітрогрупи з різко вираженим електроноакцепторним ефектом.

Експериментальна частина

Для визначення показника константи кислотності pK_a готували 5×10^{-3} молярні розчини алкіл – чи арил-3-метил-4-фенілгідразонових похідних солей хіноліню в етанолі і безпосередньо перед зняттям спектрів розбавляли буфером до концентрації 2×10^{-5} моль барвника. Спектри розчинів вимірювали на спектрофотометрі "СФ-18" і "Specord 201" при різних значеннях pH. Одержані спектри поглинання характеризуються ізобестичною точкою, що вказує на наявність рівноваги між четвертинною сіллю і основною формою барвника.

Константу рівноваги можна обчислити за формулою:

$$K_a = \frac{\left[H^+\right]\left[OCH^-\right]}{\left[Ч.С.\right]}$$

де $[H^+]$ - концентрація катіонів водню, $[OCH^-]$ - концентрація основи утвореної із четвертинної солі фенілгідразону, [Ч.С.] - концентрація четвертинної солі фенілгідразону

Використовуючи основний закон фотометрії, закон Бугера-Ламбердта-Бера:

$$D = \varepsilon cl$$

де ε – коефіцієнт екстинкції, величина стала для даної сполуки, l - товщина шару розчину фенілгідразонового похідного через який проходять промені світла, c – концентрація розчину фенілгідразонового барвника через який проходить світло

Враховуючи, що концентрація оновної форми визначається за різницею між загальною концентрацією і концентрацією четвертинної солі, тобто [OCH.] = C - [Ч.С.]

Враховуючи, що [OCH.] = C – [Ч.С.], то рівняння можна записати в вигляді

$$K_a = \frac{\left[H^+\right]\left[D^{max}_{ч.с.} - D_{ч.с.}\right]}{D_{ч.с.} \times \varepsilon cl}$$

де $D^{max}_{ч.с.}$ – максимальна оптична густина розчину при pH, коли рівновага повністю, зсунуту в сторону утворення четвертинної солі при довжині максимума поглинання цієї рівноважної форми, $D_{ч.с.}$ – аналогічна величина виміряна при проміжних значеннях pH, C – загальна концентрація досліджуваної речовини в розчині, έ – коефіцієнт екстинкції досліджуваної сполуки в нейтральному розчині.

Висновки

1. Визначено CH-кислотні властивості фенілгідразонових похідних четвертинних солей хінолінію.
2. Проведено порівняльний аналіз кислотності фенілгідразонових та нітрофенілдіазометинхінолінієвих похідних.
3. Встановлено. що фенілгідразонометинхінолінієві похідні мають вищі значення pK_a (8,6-10,05) порівняно із нітрофенілдіазометинхінолінами (6,11-8,64) за рахунок негативного індукційного ефекту нітрогрупи.
4. Визначено спектральні характеристики синтезованих фенілгідразонометинхінолінієвих четвертинних солей та порівняно їх із нітродіазохінолінами.
5. Виявлено вплив окремих замісників на спектральні характеристики синтезованих нами фенілгідразонометинхінолінієнієві солі.

Верста-Ядлош О.М. – к.х.н., доцент кафедри теоретичної і прикладної хімії.

[1] О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, С.Т. Дзюбак, О.С. Кинена. Антимікробна активність фенілгідразонових похідних четвертинних солей хінолінію // *Фармацевтичний журнал*, 3, сс.85-89 (2005).
[2] Б.М. Гуцуляк, М.Ю. Корнилов, А.В. Туров, О.М. Ядлош. Циклизация вторичных ароматических аминов с формальдегидом и метилэтилкетоном в присутствии хлорной кислоты // *Журнал органической химии,* **17**(6), сс.1295-1300 (1982).
[3] О.М. Верста, Б.М. Гуцуляк, М.В. Мельник, З.Л. Новицкий. Влияние заместителей в хинолиновом кольце на максимумы поглощения хиноцианиновых красителей // Тезисы 5- Всесоюзного Симпозиума "Физика и химия полиметиновых красителей". М. С.83 (1989).
[4] А.Д. Качковский. *Строение и цвет полиметиновых красителей.* Наукова думка. К. 187 с. (1991).
[5] B.N. Lanch, M.O. Heckel. Calculations Correlating Amino Protion Shifts Basis Strengs and Hammet Substituend Anilines // *Tetrahedron Letters,* 17. pp.1350-1358 (1969).
[6] G.Y. Paris, D.L. Germaise, L.M. Komlassy, R.C. Grae/ Chinolinantihelmetyk // *J. Med. Chem*., **13**(1). pp.121-125 (1970).
[7] С.В. Возняк, Л.Г. Савицкая, Д.Д. Непорадный. Противомикробная активность четвертичных солей 4-(п-диметиламиностирил) хинолиния // *Хим.- фарм.журнал*, 8, сс.951-954 (1984).
[8] Б.М. Гуцуляк, С.Т. Дзюбак, О.М. Верста і ін. Протимікробна активність симетричних і несиметричних триметинхіноціанінів. // *Фарм. журнал,* 3, сс. 64-67 (2001).

O.M. Versta-Yadlosh

Definition CH-Acid Propertis of Sinthesized Recently Phenilhydrazonderivatives of Quaternary Salts of Quinolinum

Precarpathion National University named after V. Stefanyk,
57 Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine

CH- Acid properties of sinthesized recently phenilhydrazon derivatives of quaternary salts of quinolinum with the purpose of definition of values of pH and pKa and exposure of influencing of deputies in a quinolin nucleus on these indexes are determined.