

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ГАЛОГЕНЦИКЛИЗАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛЛИЛТИОХИНОЛИНА

*И.Д. Юшина, Е.А. Вершинина, Д.А. Жеребцов,
Е.В. Барташевич, Д.Г. Ким*

Выполнен термический анализ продуктов галогенциклизации производных 2-аллилтиохинолина с йодом, полученных в результате варьирования исходных соотношений реагентов. Установлены продукты термоллиза, образующиеся в результате разрыва связей в дигидротиазоловом цикле. Выявлено влияние полииодид-аниона на этот процесс.

Ключевые слова: термический анализ, полииодиды, галогенциклизация, 2-аллилтиохинолин.

Введение

Структурное разнообразие анионных форм иодидов в органических кристаллах лежит в интервале от простых моноиодидов до непрерывных цепочек и пространственных сеток. При большом содержании йода в молекулярном кристалле он сам может выступать в качестве основного структурообразующего компонента. Разнообразие структурных форм органических иодсодержащих соединений приводит к широкому спектру физико-химических (оптических, электрических и магнитных) свойств и биологической активности [1–2].

Широко известна практическая значимость гетероциклических соединений, биологическая активность которых усилена введением йода в их состав. Например, как сам хинолин, так и его производные в организме обладают способностью избирательно связываться с тканями, содержащими меланин [3]. Использование комплексов производных хинолина с радиоактивным йодом позволяет диагностировать различные виды опухолей меланом. Иодпроизводные хинолина, являясь нейтральными липофильными молекулами, успешно попадают в мозг и могут быть также использованы для диагностики очагов болезни Альцгеймера [4]. В обоих случаях радиоактивный йод попадает преимущественно в места связывания производных хинолина, не повреждая ткань щитовидной железы.

При исследовании физико-химических свойств термическому поведению комплексов йода с различными органическими лигандами уделяется достаточно большое внимание [1–2, 5–6]. Наиболее изученными в этом отношении являются комплексы с переносом заряда на основе производных феназина, пиперазина, тетрагидрофульвалена. Для этих соединений характерно разнообразие состава иодного фрагмента, ступенчатая деградация которого при термоллизе дает дополнительную информацию о строении комплекса [1, 2, 5]. В особенности, следует отметить известные факты о том, что присутствие йода в качестве противоиона существенно облегчает отрыв алкильных фрагментов от четвертичного азота в органических катионах [6].

Фундаментальный аспект исследования термических превращений полииодидов электронодефицитных гетероциклических соединений с мостиковым атомом азота заключается в получении информации о взаимосвязи строения и свойств соединений данного ряда как экспериментальными, так и теоретическими методами.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы соединений **2-4** (рис. 1) производных дигидро[1,3]тиазоло[3,2-*a*]хинолиновых систем, полученные в виде иодидов в ходе реакции иодциклизации при варьированном соотношении органических реагентов **1a**, **b** и молекулярного йода были синтезированы по описанной ранее методике [7–9]. Моноиодиды **3 a**, **b** были получены при обработке полученных на первой стадии синтеза полииодидов раствором NaI в ацетоне.

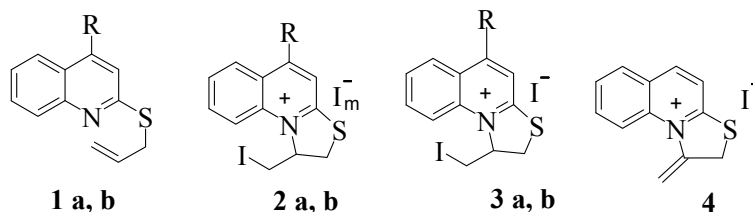


Рис. 1. Объекты исследования:
1а, 2а, 3а: R = CH₃; 1б, 2б, 3б: R = H

Проанализировано термическое поведение 11 комплексов различной стехиометрии, полученных в результате галогенциклизации 2-аллилтиохинолина **1b** и 2-аллилтио-4-метилхинолина **1a** с йодом в диапазоне соотношений 1:1 – 1:4 (см. таблицу). Образцы **2a, b** имели вид темно-коричневых мелкодисперсных кристаллов с металлическим блеском, а соединения **3a, b** были получены в виде светло-желтых порошков. Полученные образцы были исследованы на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449C Jupiter. Идентификация продуктов термоллиза в газовой фазе была проведена на квадрупольном масс-спектрометре QMS 403C Aeolos при электронном ударе с напряжением 50 эВ. Анализ проводился в диапазоне температур 40–300 °С с различными скоростями нагрева от 1 до 10 К/мин в токе воздуха.

Результаты и их обсуждение

Среди исследованных соединений самая высокая температура плавления обнаружена для моноиодида **3a** (180 °С) с метильным заместителем в хинолиновом кольце и соединения **4** (187 °С). При изменении вводимого количества атомов йода в противоионе соединения **2a** температура понижается до 163 °С для соотношения 1:2, до 138 °С для соотношения 1:3 и до 142 °С для соотношения 1:4.

Результаты термического анализа исследуемых соединений

Соединение, соотношение реагентов 1a, b : I ₂	Скорость нагрева, К/мин	T _{пл} , °С	Суммарная потеря массы	T _{5%} , °С
2a (1:2)	10	163	52,9 %	222
2a (1:3)	10	140	37,93 %	216
2a (1:4)	10	142	36,16 %	218
2b (1:1)	10	159	24,29 %	227
	5	158	55,63 %	201
2b (1:2)	10	158	38,80 %	227
	2	158	61,62 %	198
2b (1:3)	5	159	46,13 %	217
2b (1:4)	1	158	49,48 %	153
2b_{crv} , m=3	10	161	29,98 %	231
3a	10	180	23,32 %	195
3b	10	174	28,35 %	191
4	10	187	4,23 %	–

В качестве критерия термической устойчивости полученных соединений можно предложить температуру T_{5%}, при которой общая потеря массы составляет 5 % (см. таблицу). Этот критерий более информативен, чем температура плавления T_{пл}. Несмотря на то, что моноиодиды плавятся при более высокой температуре, они начинают разлагаться сразу после точки плавления, а полииодиды остаются стабильными в расплаве при дальнейшем нагревании на 30–40 °С. Из этих данных следует, что, во-первых, все соединения устойчивы до температуры плавления и их разложение происходит в расплаве, а во-вторых, что с изменением скорости нагрева образца температуры T_{5%} существенно понижаются. Для одних и тех же образцов при разных скоростях нагрева существенно меняется общая потеря массы, что говорит о протекании автокаталитической реакции.

Органическая химия

Для образцов **2a** для всех соотношений на кривой ДТА наблюдается дополнительный эндотермический пик при температурах 97–110 °С, который не сопровождается существенной потерей массы (рис. 2, а). Подобный эффект можно интерпретировать либо как полиморфный переход, либо как испарение окклюдированных микрокапель растворителя.

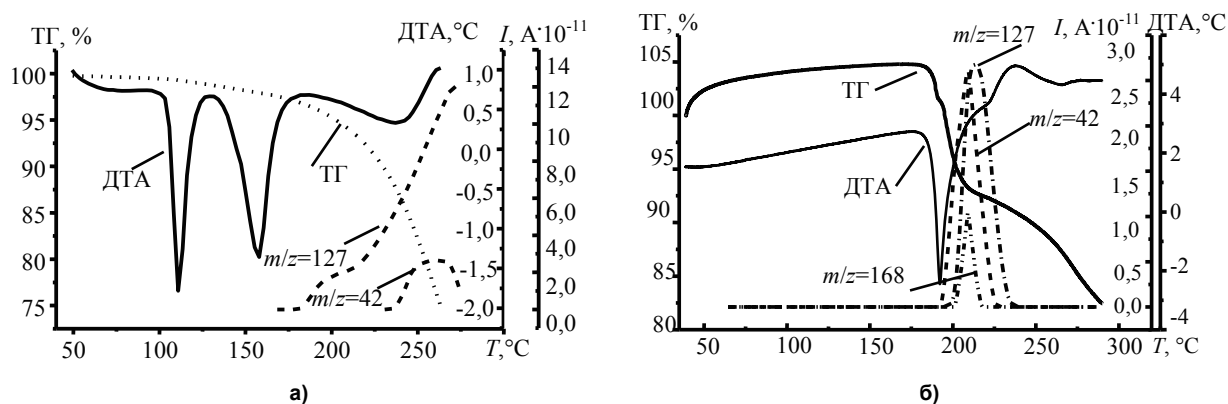
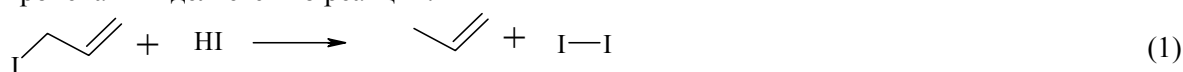


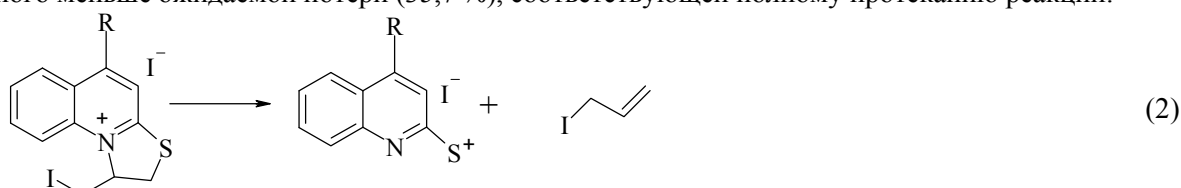
Рис. 2. Термограммы соединения **2a** (1:4) (а) и образца **3a** (б)

Обнаружено, что для всех моноиодидов **3a, b** характерен один тип термолитического разложения с образованием в качестве продуктов пропена ($m/z = 42$) и йода ($m/z = 127$) в эквивалентных друг другу количествах. В незначительных количествах также можно наблюдать иод-пропен ($m/z = 168$), (рис. 2, б). Содержание йода и пропена возрастают и уменьшаются синхронно, что означает появление их в результате одного и того же этапа термолитического разложения. Интенсивность пиков йода и пропена одинакова, что может говорить о том, что детектируемый в масс-спектротометре йод присутствовал в составе иод-пропена и выделяется по реакции:



Последняя реакция более вероятна, так как при электронном ударе в масс-спектротометре молекула $\text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ должна была привести к появлению массовых чисел 127 и 41, а реально наблюдаемая масса 42 соответствует появлению пропена C_3H_6 вследствие отрыва протона от одного из углеродов дигидротиазолового цикла.

Ввиду того, что суммарная потеря массы моноиодидов при нагревании до температур выделения йода (180–220 °С) составляет 12,5 мас. % (см. рис. 2, б), можно сделать два вывода. Во-первых, в диапазоне 220–300 °С йод из образцов не выделяется, а потеря массы обусловлена испарением, термолитическим разложением или окислением органической части. Во-вторых, потеря массы соединения **3a** в 12,5 % намного меньше ожидаемой потери (35,7 %), соответствующей полному протеканию реакции:



Это может свидетельствовать о более сложном, многоступенчатом процессе термолитического разложения молекул **3a, b** в расплаве, возможно, с образованием димеров и полимеров. В пользу последнего предположения говорит замедление скорости потери массы при температурах выше 270 °С, небольшой экзотермический пик при температурах 220–270 °С, а также заниженная потеря массы по сравнению с предложенной по стехиометрии реакций (1), (2). После охлаждения эти образцы представляют собой темную стеклообразную массу, что также говорит об интенсивных процессах полимеризации.

Следует отметить, что при анализе образца возогнанного йода он детектируется в виде $m/z = 127$ и практически отсутствует как молекула с $m/z = 254$, поэтому можно сделать вывод, что всему йоду, выделяющемуся из образца будет соответствовать одно массовое число. Следует предположить, что йод, присутствующий в соединениях в виде противоиона, остаётся в расплаве, стабилизируя образующиеся при разрыве цикла катионы.

В качестве основных компонентов газовой фазы при разложении полииодидов **2a**, **b** также регистрируются ионы с m/z 168 (иод-пропен C_3H_5I , в незначительных количествах), $m/z = 127$ (йод) и $m/z = 42$ (пропен C_3H_6). Однако в этом случае количество выделившегося йода по данным масс-спектрометра значительно превышает количество пропена, что говорит о выделении йода не только из ковалентно связанного состояния, но и частично из полианиона (рис. 3). Для всех образцов, кроме моноиодидов, характерно выделение йода вплоть до $300\text{ }^\circ\text{C}$ со снижением интенсивности сигнала после окончания выделения пропена и медленным увеличением выделения йода выше $270\text{ }^\circ\text{C}$. Это говорит о том, что процесс выделения йода из полииодид-аниона происходит при более высоких температурах.

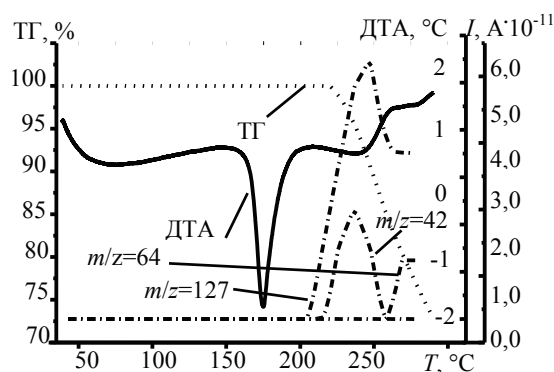


Рис. 3. Термограмма монокристаллического трииодида 1-иодметил-1,2-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-а]хинолиния (**2b_{cr}**)

Кроме того в образцах **2a**, **b** наблюдается 2 пика на дифференциальной кривой потери массы (начало первого пика $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, второго – в области $230\text{--}280\text{ }^\circ\text{C}$). Первый и второй пик наиболее четко разрешены на термограмме образца **2b** (**1:4**) со скоростью нагрева 1 K/мин (рис. 4, а) (по сравнению с образцом **2b_{cr}** со скоростью 10 K/мин , см. рис. 3). Более высокотемпературный пик потери массы совпадает с увеличением сигнала с $m/z = 127$ и соответствует выделению йода из полииодид-аниона. Признаков разрушения хинолиниевой системы в этих условиях не наблюдается, так как в масс-спектре отходящих газов отсутствуют специфические пики, которые характерны для спектров фрагментации хинолина.

Для образцов **2a** и **2b**, проанализированных с разными скоростями нагрева (см. табл. 1), был проведен кинетический анализ по методу Озавы–Флинн–Уолла [10]. Полученные данные, позволяют сделать вывод о протекании двух реакций (в соответствии с числом пиков на кривой ДТГ), каждая из них является одностадийным процессом. Определить кинетический тип и энергии активации реакций в данном случае не представляется возможным ввиду слабой разрешенности пиков на кривой ДТГ, что является свидетельством наложения процессов.

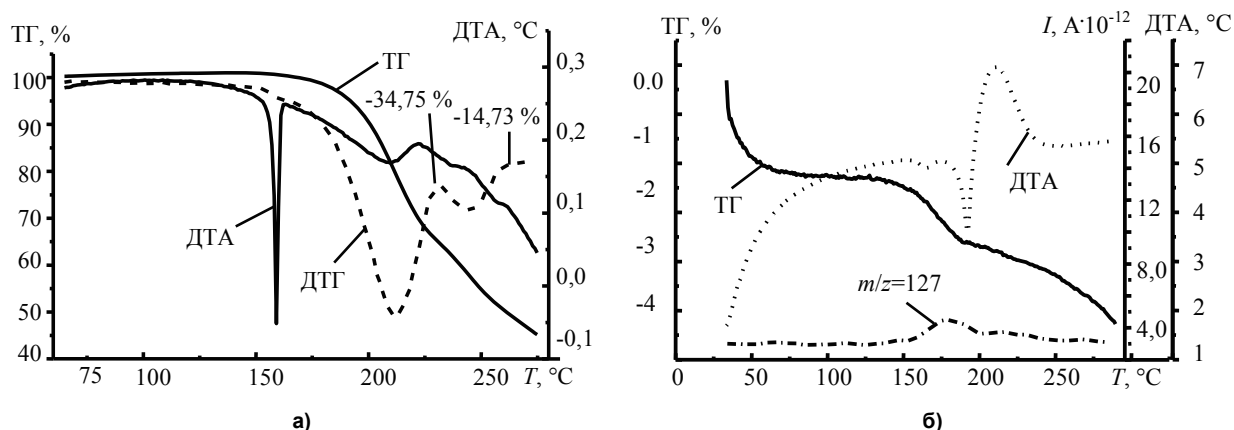


Рис. 4. Термограммы образцов **2a** (**1:4**) со скоростью нагрева 1 K/мин (а) и соединения **4** (б)

Термограмма порошка соединения **4** без ковалентно связанного йода (рис. 4, б) отличается от других образцов, описанных ранее, значительно меньшей потерей массы, при этом выделение

йода фиксируется в следовых количествах, а основными продуктами разложения являются осколки с $m/z = 41, 42$, но интенсивности этих пиков очень малы. Колебание массы 41–42 на единицу типично для масс-спектров непредельных углеводов.

Малая потеря массы, заметный экзотермический пик выше $T_{пл}$ и наличие экзоциклической двойной связи в соединении **4** может свидетельствовать о полимеризации в расплаве, что затрудняет разложение в исследуемом диапазоне температур.

Заключение

В ходе термического анализа продуктов галогенциклизации производных 2-аллилтиохинолина с йодом при различных соотношениях реагентов зафиксированы следующие продукты термоллиза: пропен, йод и иод-пропен.

Проанализировано принципиальное различие в термических процессах распада моно- и полийодидов, заключающееся в величинах температурных диапазонов разложения и стадиях выделения йода. Для монойодидов характерно выделение йода только из иод-пропена, образующегося на стадии термоллиза при разрыве дигидротиазольного цикла. Для полийодидов при температурах выше 225 °C потеря йода происходит еще и из анионной формы.

Литература

1. Singh, R.A. Some physic-chemical studies on molecular semiconductors based on charge transfer complexes of substituted phenothiazines with iodine / R.A. Singh, R. Singh, S.M. Verma // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1991. – Vol. 64 (6). – P. 1938–1943.
2. Synthesis, spectroscopic, thermal and structural investigations of charge-transfer complexes of 4,4'-trimethylenedipiperidinen with chloranil, TBCHD, DDQ, TCNQ and iodine / L. Shahada, A. Mostafa, El-M. Nour, H. Bazzi // Journal of molecular structure. – 2009. – Vol. 933. – P. 1–7.
3. Lambrecht, L.M. Detection of ocular melanoma with 4-(3-dimethylaminopropylamino)-7-[¹²³I]-iodoquinoline / L.M. Lambrecht, S. Packer, A.P. Wolf // Journal of nuclear medicine. – 1984. – Vol. 25. – № 7. – P. 800–804.
4. Kulkarni, P.V. Radiolabeled probes for imaging Alzheimer's plaques / P.V. Kulkarni, V. Arora, A.S. Rooney // Nuclear instruments and methods in physical research. – 2005. – Bd. 241. – P. 676–680.
5. Mostafa, A. Charge-transfer complexes of 1-(2-aminoethyl) piperazine with σ - and π -acceptors / A. Mostafa, H.S. Bazzi // Journal of molecular structure. – 2010. – Vol. 983. – P. 153–161.
6. Dokurno, P. Thermal behaviour and thermochemistry of ethanaminium iodides // P. Dokurno, J. Lubkowsld, J. Blazejowski // Journal of thermal analysis. – 1990. – Vol. 36. – P. 2199–2204.
7. Ким, Д.Г. Синтез и галогенциклизация 2-алкенилтиохинолинов / Д.Г. Ким // ХГС. – 2008 – № 11. – С. 1664–1668.
8. Взаимодействие 2-аллилокси(тио)-4-метилхинолинов с галогенами / Д.Г. Ким, А.В. Сашин, В.А. Козловская, И.Н. Андреева // ХГС. – 1996. – № 9. – С. 1252–1254.
9. Вершинина, Е.А. Тандемные реакции при иодировании 2-(2-бромаллил)тиохинолина / Е.А. Вершинина, Д.Г. Ким, П.А. Слепухин // ХГС. – 2010. – № 11. – С. 1739–1741.
10. Ozawa, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis / T. Ozawa // Journal of Thermal Analysis. – 1970. – Vol. 2 – P. 301–324.

Поступила в редакцию 15 февраля 2011 г.

THERMAL ANALYSIS OF 2-ALLYLTHIOQUINOLINE HALOGENCYCLIZATION PRODUCTS

A thermal analysis of the products of 2-allylthioquinoline halogencyclization with different reagent ratios was made. The products of thermolysis formed in result of bond gap in dihydrothiazole cycle were identified. The influence of polyiodide-anion on this process was detected.

Keywords: thermal analysis, polyiodides, halogencyclization, 2-allylthioquinoline.

Yushina Irina Dmitrievna – Postgraduate Student, Ecology Subdepartment, South Ural State University, 76, Lenin prospekt, Chelyabinsk, Russia, 454080.

E-mail: idu-xda@mail.ru

Юшина Ирина Дмитриевна – аспирант, кафедра «Экология и природопользование», Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: idu-xda@mail.ru

Vershinina Evgenia Anatolievna – Postgraduate Student of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University.

Вершинина Евгения Анатольевна – соискатель кафедры органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: enka84@mail.ru

Zherebtsov Dmitriy Anatolievich – Associate professor, Physical Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin prospekt, Chelyabinsk, Russia, 454080.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Жеребцов Дмитрий Анатольевич – доцент, кафедра Физической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: zherebtsov_da@yahoo.com

Bartashevich Ekaterina Vladimirovna – Associate professor, Organic Chemistry Subdepartment, South Ural State University. 76, Lenin prospekt, Chelyabinsk, Russia, 454080.

E-mail: kbartash@yandex.ru

Барташевич Екатерина Владимировна – доцент, кафедра органической химии, Южно-Уральский государственный университет. Россия, 454080, Челябинск, проспект им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: kbartash@yandex.ru

Kim Dmitriy Gymnanovich – Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Organic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University.

Ким Дмитрий Гымнанович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет.

E-mail: kim_dg48@mail.ru