

УДК: 667.283.72

## СИНТЕЗ ПИРОМЕЛЛИТОВЫХ ИНДИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПИРОМЕЛЛИТОВОГО ДИАНГИДРИДА

А. К. Гаспарян<sup>а</sup>, С. В. Нехорошев<sup>б</sup>, В. П. Нехорошев<sup>а</sup>, А. С. Князев<sup>в</sup>, Д. А. Какова<sup>в</sup>

<sup>а</sup> Сургутский государственный университет

<sup>б</sup> Ханты-Мансийская государственная медицинская академия

<sup>в</sup> Томский государственный исследовательский университет

Проведены поисковые исследования по синтезу пиромеллитовых индикаторов с использованием реакции конденсации ПМДА с фенолами различного строения. Подобраны оптимальные условия синтеза, с использованием в качестве катализатора безводного  $ZnCl_2$  при температурах реакции от 120 до 210°C и временем контакта от 3 до 6 часов. Выход пиромеллитовых индикаторов составляет 20-80%, целевые продукты необходимо очищать от примесей. Методами УФ- и ИК-спектроскопии, ВЭЖХ/МС и ДСК установлено строение 7 пиромеллитовых индикаторов.

**Ключевые слова:** синтез, пиромеллитовые индикаторы, реакции конденсации, основные направления распада, оптимальные условия синтеза, ИК-спектрометрия, дифференциальная сканирующая калориметрия.

### Введение

Целью настоящей работы является получение пиромеллитовых индикаторов, путем конденсации пиромеллитового диангидрида с различными фенольными заместителями. Введение двух дополнительных фенольных заместителей в молекулу пиромеллитина должно увеличить интенсивность окраски индикатора в 2 раза по сравнению с фталеинами аналогичного строения [1].

Для синтеза фталеинов используют различные методики с применением серной кислоты, хлорида кадмия, хлорида ртути и хлорида цинка в качестве катализаторов и нитробензола, диметилсульфоксида, толуола, пиридина, хлорбензола, ацетонитрила и N-метилимидазола в качестве растворителей.

При синтезе пиромеллитинов мы использовали в качестве катализатора  $ZnCl_2$  в отсутствии растворителей.

В работе использовали пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) «99%», фенол «ч.д.а.», о-крезол «99%», резорцин «99%»,  $\alpha$ -нафтол «ч.д.а.», тимол «ч.», флороглюцин «ч.», гидроксид калия «ч.д.а.», концентрированную соляную кислоту «х.ч.», в качестве катализатора использовали  $ZnCl_2$  «ч.».

Катализатор на основе безводного  $ZnCl_2$  был приготовлен следующим образом: в металлической ложке расплавляют  $ZnCl_2$  над пламенем спиртовой горелки и выдерживают до прекращения выделения пузырей ( $\approx 2-4$  мин), затем расплав охлаждают и измельчают в ступке [2].

### Основная часть

Основной задачей было разработать методику синтеза новых химических маркеров путем конденсации фенолов различного строения с пиромеллитовым диангидридом (рис. 1 и 2). Синтезы с ПМДА проводят в расплаве фенолов в течении 3–6 часов с  $ZnCl_2$  в качестве катализатора, при температурах 120-210°C на немецкой установке фирмы «Hidolph», оборудованной электроплиткой с платиновой термопарой, автоматической мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой.

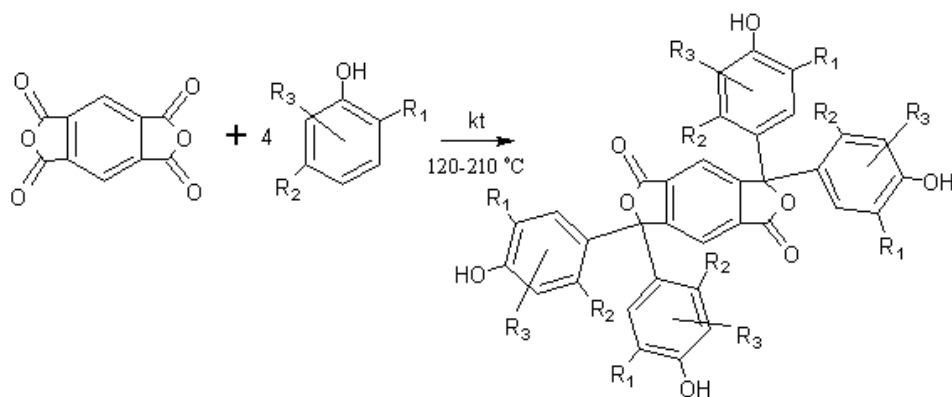


Рис. 1. — Общая схема реакции пиромеллитовых индикаторов.

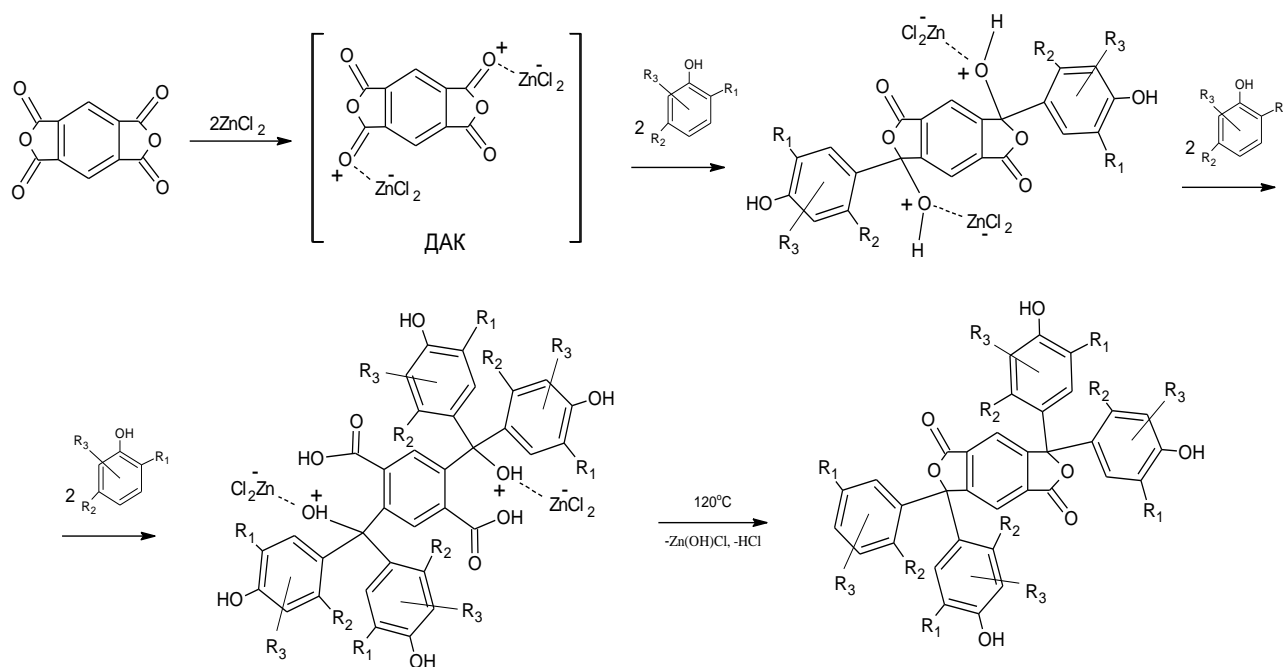


Рис. 2. — Механизм реакции пиромеллитовых индикаторов.

Полученные вещества анализируют методами ТСХ, УФ- и ИК-спектроскопией, ДСК и ВЖХ/МС, определяют интервал перехода индикатора.

При анализе смеси методом ТСХ навеску, синтезированных кристаллических и смолообразных веществ, около 0,5–1 мг растворяют в 0,5–1 мл водно-спиртовых растворах (70% — этилового спирта и 30% — дистиллированной воды), затем наносят примерно 0,5 мкл раствора образцов на стартовую линию хроматографических пластин марки «Sorbfil ПТСХ-П-А» размерами 10x10 см и 10x20 см, предварительно зачистив края по бокам пластин на 1-2 мм. Также в качестве стандартов используют фталеины аналогичного строения: фенолфталеин (Ф.Ф.), о-крезолфталеин (К.Ф.) и флуоресцеин. Элюирование пластин осуществляли в двух системах элюентов толуол-этанол-триэтиламин (9:1:1) и толуол-метанол-уксусная кислота (10:2:1) на высоту 90 мм от линии старта, после чего пластины высушиваются в токе теплого воздуха. Детектирование хроматографических зон

на полученных хроматограммах осуществляют при их осмотре в свете УФ-лампы (254 нм и 365 нм). Детектирование остальных хроматографических зон проводят двумя путями при помощи обработки пластин спиртовым 5%-ным раствором щелочи и обработкой пластин концентрированной серной кислотой. Полученные хроматограммы объектов исследования сравнивают между собой по цвету, форме и значениям  $R_f$ , выявленных хроматографических зон и сравнивают со стандартами.

Было обнаружено, что  $R_f$  синтезированных образцов практически в 2 раза меньше значения  $R_f$  стандартов, но при этом цвета выявленных хроматографических зон остаются такими же, как и у фталеинов аналогичного строения. Эффективность разделения продуктов реакции зависит от используемого элюента.

По результатам ТСХ каждый образец полученного пиромеллитового индикатора содержал большое количество примесей (от 2 до 4 пятен в каждом образце).

Для получения электронных (УФ) спектров синтезированных кислотно-основных маркеров, навеску кристаллических и смолообразных веществ около 1 мг растворяют в 95%-ном — этиловом спирте и проводят съемку в нейтральной и щелочной средах. В спиртовой раствор пиромеллитовых индикаторов прибавляют 2 капли 5%-ного КОН и снимают спектры окрашенных растворов. Съемку проводят при помощи двухлучевого спектрофотометра «Shimadzu UV-2600» в диапазоне от 185 до 800 нм; для снятия базовой линии использовали чистый этиловый спирт (95%). Результаты обрабатывали при помощи программы «UVProbe». В качестве образцов сравнения были сняты электронные спектры фенолфталеина (Ф.Ф.), о-крезолфталеина (К.Ф.), тимолфталеина (Т.Ф.) и флуоресцеина в нейтральной и щелочной средах.

На электронных (УФ) спектрах синтезированных в нейтральной и щелочной средах в области до 260 нм максимумы пиков незначительно сдвинуты в менее коротковолновую область, а после 260 нм — в длинноволновую область по сравнению с пиками стандартных фталеинов аналогичного строения, что связано с большей цепью сопряжения в пиромеллитовых индикаторах, а также с наличием примесей в синтезированных образцах.

Количество пиков и их интенсивность в спектрах синтезированных индикаторов и фталеинов аналогичного строения в основном совпадают, незначительные различия, возможно, связаны с наличием примесей в синтезированных образцах.

ИК-спектры синтезированных соединений получали при помощи ИК-Фурье спектрометра «Thermo Scientific Nicolet iS10» методом однократно нарушенного полного внутреннего отражения (ОНПВО), кривые обрабатывали при помощи программы «OMNIC».

При сравнении ИК-спектров синтезированных образцов со спектрами фенола и ПМДА, видно, что характеристические полосы поглощения совпадают, а интенсивность поглощения карбонильных групп в области  $1685-1760\text{ см}^{-1}$  в полученных образцах уменьшена по сравнению со спектром ПМДА. Наблюдается широкая полоса поглощения в области  $3400-3600\text{ см}^{-1}$  гидроксильных групп фенолов, связанных водородными связями, а интенсивность полос поглощения в области  $1500-1600\text{ см}^{-1}$  ароматического кольца снижена по сравнению со спектром фенола. Во всех ИК-спектрах синтезированных веществ обнаружены характеристические полосы поглощения, соответствующие пиромеллитовым индикаторам.

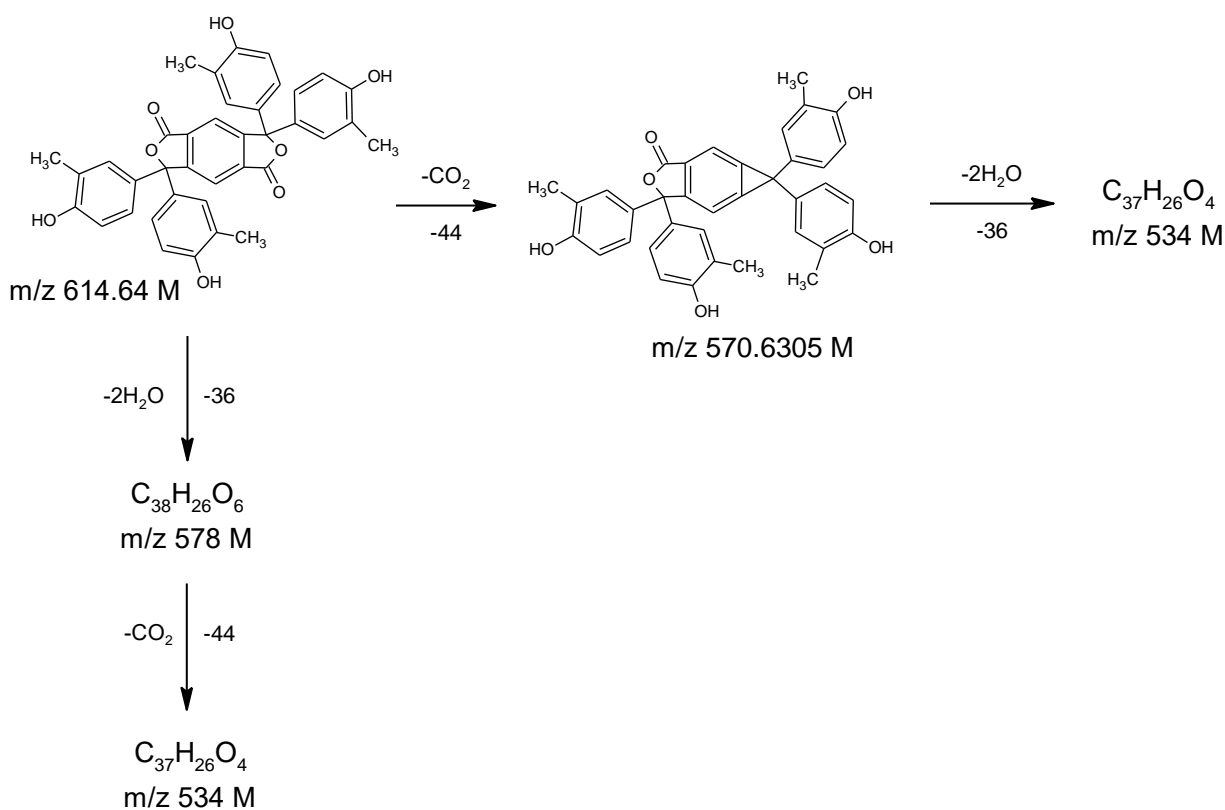
Синтезированные образцы были исследованы на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler Toledo DSC822e» в атмосфере аргона в диапазоне температур от  $25^\circ\text{C}$  до  $550^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}$  в минуту. Полученные диаграммы ДСК обрабатывали при помощи программы «STARe».

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, температуры разложения синтезированных веществ лежат в широком интервале температур от  $200^\circ\text{C}$  до  $380^\circ\text{C}$  и из-за большого числа примесей и возможных побочных продуктов, образовавшихся в ходе реакций, трудно идентифицировать каждый из пиков кривых ДСК. Тем не менее, температуры плавления ПМДА  $287-289^\circ\text{C}$ , тримеллитовой кислоты (ТМК)  $224-225^\circ\text{C}$ ,

пиромеллитовой кислоты (ПМК) 281–283°C (безводной), 276–278°C (2·H<sub>2</sub>O), фталевой кислоты (ФК) 196–199°C, обнаружены практически в каждом исследуемом образце, что свидетельствует о наличии непрореагировавшего пиромеллитовогодиангирида, а также образовавшихся в ходе реакции кислот.

Последние пики на кривых ДСК в интервале температур 300–380°C можно идентифицировать как пики пиромеллитовых индикаторов, поскольку эти соединения обладают большей молекулярной массой, а значит, их температуры плавления должны быть выше на 50–100°C, чем у фталеинов аналогичного строения

Анализ термограмм показывает, что плавление всех продуктов реакции сопровождается уменьшением массы вещества, т.е. происходит деструкция. Количество эндотермических пиков соответствует числу компонентов в смеси. Деструкция ПМДА, ПМК и пиромеллитовых индикаторов начинается с отщепления CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O (рис. 3).



**Рис. 3.** — Основные направления распада пиромеллитинов, на примере о-крезолпиромеллитина.

Анализ синтезированных веществ проводился на жидкостном хроматографе «Ultimate 3000» колонка «Agilent Zorbax C18 4,6x100 мм, 5 мкм) с масс-спектрометрическим детектором API 2000 с положительной электрораспылительной ионизацией. Обработка результатов проводилась с помощью программы Analyst 1,5.

По результатам высокоэффективной жидкостной хроматографии — масс-спектропии в исследуемых образцах, были обнаружены молекулярные ионы, соответствующие молекулярным массам синтезируемых пиромеллитовых индикаторов.

Интервалы перехода пиромеллитовых индикаторов определяли кислотно-щелочным титрованием при постоянном измерении значения pH. Навеску 0,05 г синтезированных индикаторов растворяли в 50 мл дистиллированной воды и титровали 0,2 М КОН до изменения окраски раствора.

Интервалы перехода пиромеллитовых индикаторов по сравнению с фталеинами аналогичного строения [3] смещены в кислую область и находятся в нейтральных значениях рН, а проявляемая в щелочной и кислой средах окраска пиромеллитинов соответствует окраске фталеинов аналогичного строения.

При анализе полученных данных методами ТСХ, УФ, ИК, ДСК и ВЭЖХ/МС, можно точно установить, что во всех синтезах, были синтезированы пиромеллитовые индикаторы, а также ряд побочных смолообразных продуктов и изомеров различного строения.

### Выводы

Проведены поисковые исследования по синтезу пиромеллитовых индикаторов с использованием реакции конденсации ПМДА с фенолами различного строения. Подобраны оптимальные условия синтеза, с использованием в качестве катализатора безводного  $ZnCl_2$  при температурах реакции от 120 до 210°C и временем контакта от 3 до 6 часов. Выход пиромеллитовых индикаторов составляет 20–80%, целевые продукты необходимо очищать от примесей. Методами УФ- и ИК-спектроскопии, ВЭЖХ/МС и ДСК установлено строение 7 пиромеллитовых индикаторов.

### Литература

1. Борщенко В. П., Махиянов Г. Ф. Пиромеллитовый диангидрид, получение и применение // тематические обзоры. Сер. «Нефтехимия и сланцепереработка», М., ЦНИИТ Энефтехим, 1974. — 80 с.
2. Нехорошев С. В., Нехорошев В. П., Поleshuk О. Х., Яркова А. Г., Нехорошева А. В., Гаспарян А. К. Новые химические маркеры на основе фталеинов // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т.88, Вып. 4. 665–672 с.
3. Бишоп Э. Индикаторы. Том 1 / Перевод с английского Матвеева И. В. — М., Химия, 1976. — 483 с.

## SYNTHESIS OF PYROMELLITEIN INDICATORS BASED ON PYROMELLITIC DIANHYDRIDE

**Gasparyan A.K.**<sup>1</sup>, **Nekhoroshev S.V.**<sup>2</sup>, **Nekhoroshev V.P.**<sup>1</sup>, **Knyazev A.S.**<sup>3</sup>,  
**Kakova D.A.**<sup>3</sup>

*1 — Surgut State University*

*2 — The Khanty-Mansiysk State Medical Academy*

*3 — Tomsk State Research University*

**Abstract.** The exploratory research has been carried out towards the synthesis of pyromellitein indicators employing the condensation between PMDA with different phenols. The optimal synthetic conditions were found, using  $ZnCl_2$  as a catalyst within the reaction temperatures ranging from 120 to 210 °C and a contact time of 3 to 6 hours. The yield of pyromellitein indicators ranged from 20 to 80%. The target compounds must be purified from impurities. The structures of 7 pyromellitein indicators were confirmed by UV and IR spectroscopy, HPLC / MS and DSC.

**Keywords:** synthesis of pyromellitein indicators, condensation reaction, optimal synthetic conditions, IR spectrometry, differential scanning calorimetry.

### References

1. Borshchenko V.P, Makhiyanov G.F. Pyromellitic dianhydride, production and application // thematic reviews. Ser. "Petrochemistry and slate processing", Moscow, TsNIITeneftkhim, 1974. - 80 p.
2. Nekhoroshev S.V., Nekhoroshev V.P., Poleshchuk O.H., Yarkova A.G., Nekhorosheva A.V., Gasparyan A.K. New chemical markers based on phthalates // Journal of Applied Chemistry. — 2015.-T.88, Iss. 4. 665-672 p.
3. Bishop E. Indicators. Volume 1 / Translated from English Matveeva I.V. — M., Chemistry, 1976. — 483 p.