

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 пиромеллитинол 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.

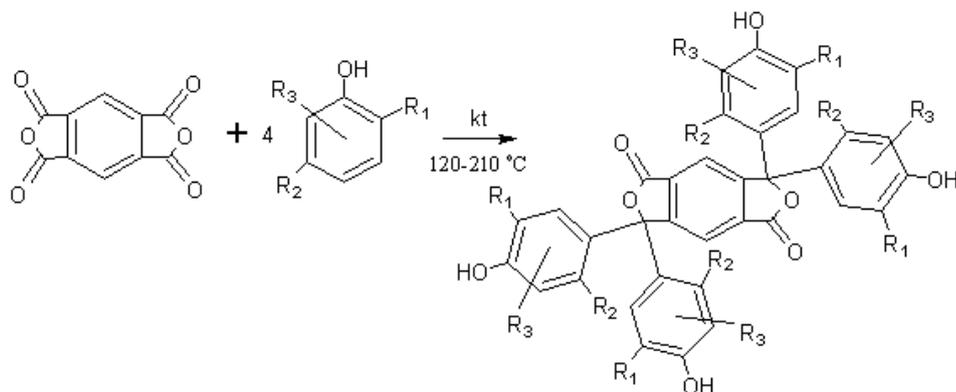


Рис. 1. — Общая схема реакции пиромеллитовых индикаторов.

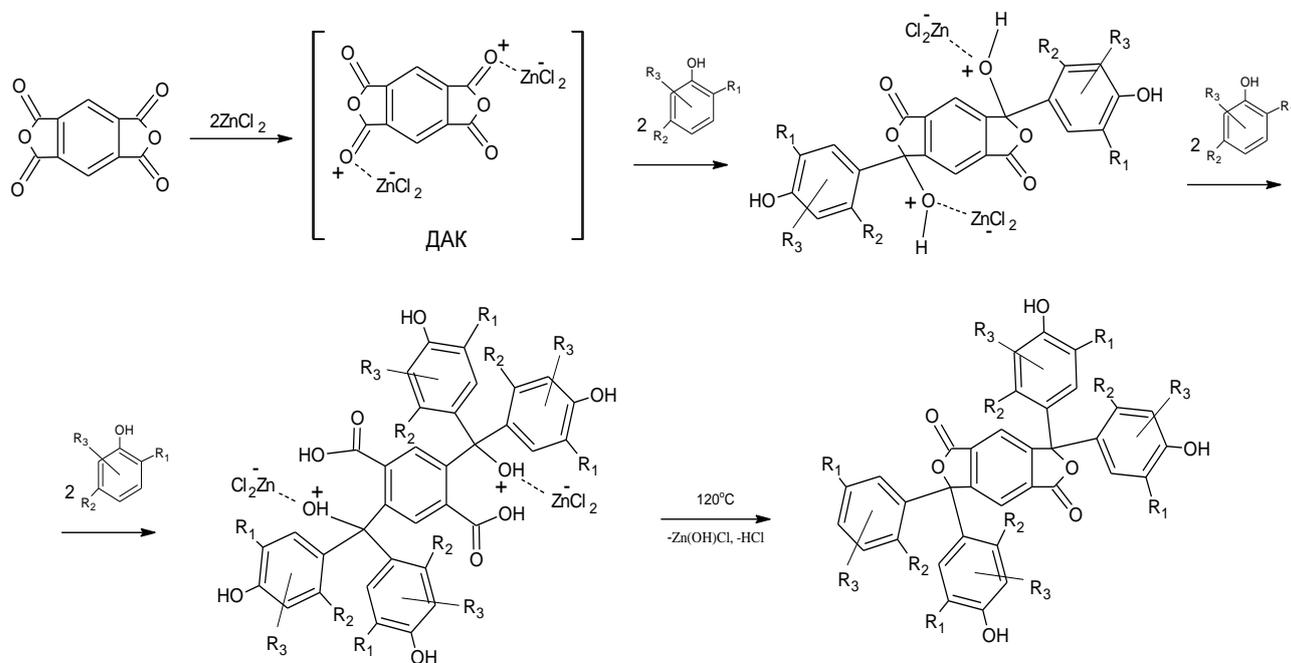


Рис. 2. — Механизм реакции пиромеллитовых индикаторов.

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 фталейны аналогичного строения: фенолфталейн (Ф.Ф.), о-крезолфталейн (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°C до 380°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°C, тримеллитовой кислоты (ТМК) 224–225°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 пиромеллитового диангида, 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 фталейных 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).

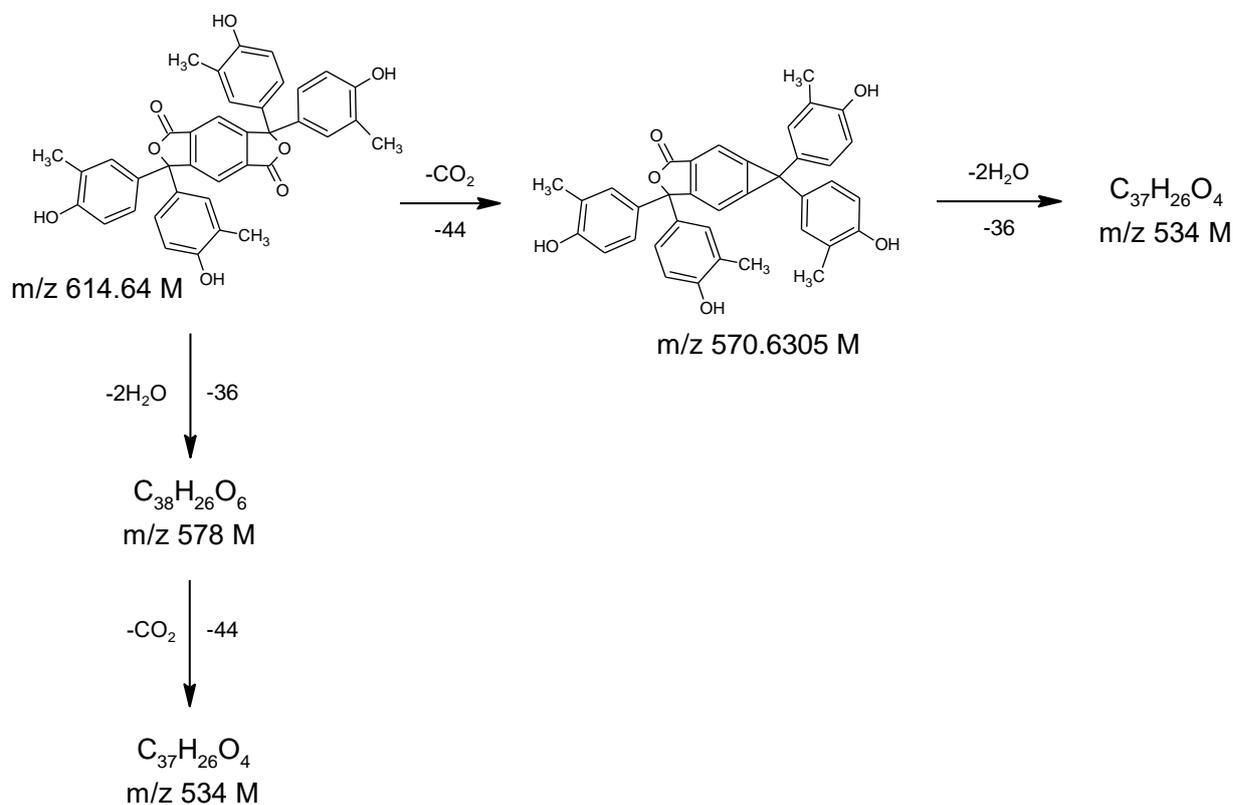


Рис. 3. — Основные направления распада пиромеллитовых индикаторов, на примере о-крезолпиромеллитина.

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-спектрологии 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 рН. 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.

### Заключение

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., Полещук 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

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, TsNIIT Eneftekhim, 1974. - 80 p.
2. Nekhoroshev S.V., Nekhoroshev V.P., Poleschuk 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.