УДК 547.57

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ ХАЛКОНОВ

С.Е. Синютина[1], А.Г. Шубина[1], Р.А. Шубин[2], Е.Г. Лядская[1]

Кафедра органической и биологической химии,
ГОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина» (1);
кафедра «Машины и аппараты химических производств»,
ГОУ ВПО «ТГТУ» (2); Shubinaann@rambler.ru

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гатаповой

Ключевые слова и фразы: основания Шиффа; УФ- и ИК-спектры производных халконов; халкон.

Аннотация: Конденсация 4-(N,N-диметиламино)халкона с ароматическими аминами в щелочной среде приводит к получению оснований Шиффа. Природа продуктов реакция подтверждена УФ- и ИК-спектрами.

Введение

Флавоноиды – одна из самых обширных групп фенольных соединений – производных бензо-γ-пирона с двумя ароматическими кольцами, имеющими основную структуру C_6—C_3—C_6 [1]. Халконы и флавоноидные соединения довольно широко распространены в природе. Они являются антиоксидантами, обладают антибактериальными, гепатопротекторными свойствами, применяются как ингибиторы аэробного окисления жирных кислот, нетоксичные стабилизаторы пищевых продуктов [2–4].

Методы синтеза халконов и флавоноидных соединений и особенно их спектральные характеристики изучены недостаточно хорошо. Поэтому целью данной работы является изучение методов синтеза халконов и их производных, а также их инфракрасных и ультрафиолетовых спектров.

Методика эксперимента

Был осуществлен синтез 4-(N,N-диметиламино)халкона конденсацией ацетофенона и 0,02 моль 4-(N,N-диметиламино)бензальдегида в щелочной водно-спиртовой среде [5]. Реакционную смесь перемешивали электромагнитной мешалкой 2 ч, оставляли на сутки при комнатной температуре. После проведения синтеза халкон не выделяли. Непосредственно к реакционной смеси добавляли ароматический амин (в соотношении $n_{\text{халкона}} : n_{\text{ароматического амина}} = 1:1{,}3$). Нагревали на водяной бане 8 ч с обратным водяным холодильником. Разбавляли холодной водой, нейтрализовывали. Оставляли осадок на сутки для созревания, затем отфильтровывали с использованием водоструйного насоса. Промывали дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлорид-ион, сушили на воздухе до постоянной массы. Перекристаллизовывали из этанола.

Спектры оптического поглощения исследуемых образцов снимали в этаноле на спектрофотометре СФ-2000 при комнатной температуре, в диапазоне длин волн 200…500 нм. Использовали кюветы из кварцевого стекла с длиной оптического пути 10 мм.

ИК-спектры снимали на приборе ИК Фурье-спектрометр ФСМ-1201 (компьютерная программа FSpec) в вазелиновом масле на пластинах из бромида калия.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Конденсация ароматических альдегидов с ацетофеноном в присутствии водно-спиртового раствора щелочи (конденсация Кляйзена–Шмидта) идет по типу альдольной конденсации. Конечный продукт содержит двойную связь в α,β-положении к карбонильной группе. Полученный по реакции 4-(N,N-диметиламино)халкон – кристаллическое вещество оранжевого цвета с $T_{пл}$ = 117 °С.

Химические свойства халконов изучены слабо. В литературе практически не освещена реакция халконов с аминосоединениями типа NH_2–*X*. Даже для более простых непредельных карбонильных соединений пока еще не найдены общие закономерности, которые бы позволили предсказать, по какому пути в том или ином конкретном случае пойдет реакция. Введение в молекулу халкона и амина заместителей еще более усложняет ситуацию. Соответственно существуют следующие возможные направления реакции:

1) реакция халконов с ароматическими аминами по карбонильной группе с образованием соединений, подобных основаниям Шиффа;

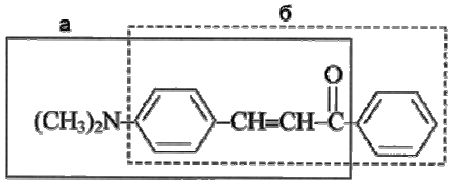
2) реакция халконов с ароматическими аминами может протекать как 1,4-присоединение. Формально эта реакция приводит к исчезновению двойной связи в молекуле халкона;

3) возможно образование олигомеров по типу реакции полиприсоединения [6].

Были проведены конденсации 4-(N,N-диметиламино)халкона с анилином, броманилином, нитроанилином. Во всех трех опытах происходит образование продуктов конденсации, имеющих высокие температуры плавления (см. таблицу).

Интенсивный максимум поглощения в УФ-спектре халкона наблюдается при 200 нм. Скорее всего он соответствует π → π* переходу в карбонильной группе. Полосы поглощения в области 270 нм обусловлены π → π* электронным переходом в циннамоильной (хромофор «а») части молекулы халкона [7, 8]

Поглощение при 430 нм следует отнести к *n* → π* переходам электронов в замещенной бензоильной части молекулы (хромофор «б»). Наличие в молекуле

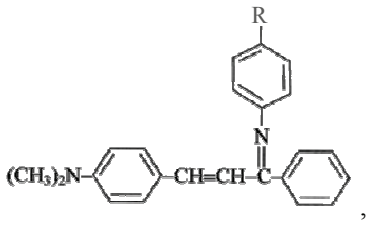


Характеристики продуктов конденсации 4-(N,N-диметиламино)бензальдегида и ароматических аминов в щелочной среде

Исходный амин	Внешний вид (кристаллы)	$T_{пл}$, °С
Анилин	Красно-оранжевые	162
n-броманилин	Красно-коричневые	140
n-нитроанилин	Красно-коричневые	155

замещенной аминогруппы обусловливает значительное батохромное смещение полос поглощения по сравнению с незамещенным халконом вследствие взаимодействия неподеленной электронной пары атома азота с электронами бензольного кольца и появление широкой интенсивной полосы поглощения, характеризующей сопряженную систему молекулы за счет накопления сопряженных кратных связей в молекуле.

Анализ УФ-спектров продуктов конденсации ароматических аминов с 4-(N,N-диметиламино)халконом (рис. 1) позволяет предположить, что были получены основания Шиффа общей формулы



,

где R = H, Br, NO_2.

В спектрах соединений, содержащих группу C=N, следует ожидать появления полос поглощения, вызванных переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ (выше 230 нм) и $n \rightarrow \pi^*$ (240…250 нм). Однако в соединениях типа фенилгидразонов полоса перехода $n \rightarrow \pi^*$ не проявляется, так как перекрывается полосой поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$. По положению максимума поглощения длинноволновой полосы можно различить насыщенные и ненасыщенные соединения. Присутствие кратной связи в α,β-положении приводит к смещению полосы поглощения в длинноволновую область. Таким образом, полосы поглощения в области 255…280 нм можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в группе C=N (278 нм для продукта конденсации с анилином, 256 нм – с *n*-броманилином, 271 нм – с *n*-нитроанилином). Полоса в области 345…430 нм появляется при накоплении кратных связей в заместителе в бензольном кольце (см. рис. 1).

В ИК-спектре 4-(N,N-диметиламино)халкона наблюдается достаточно интенсивная полоса поглощения в области 1597 $см^{-1}$, которые соответствуют колебаниям группы C=C, сопряженной с C=O [7, 8].

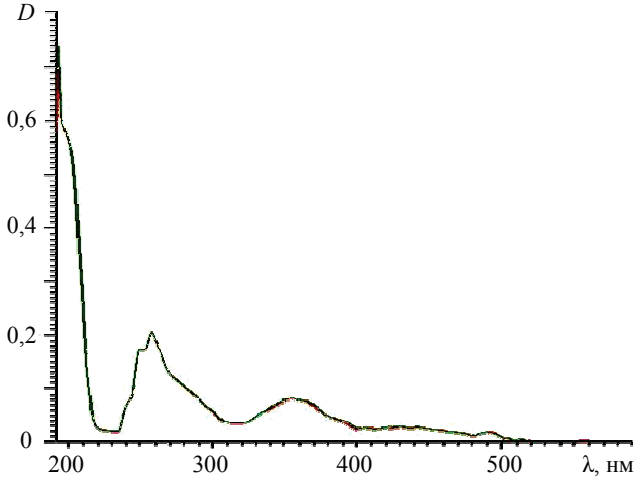


Рис. 1. УФ-спектр продукта конденсации 4-(N,N-диметиламино)халкона и броманилина, C = 1,6·10^{-5} моль/л

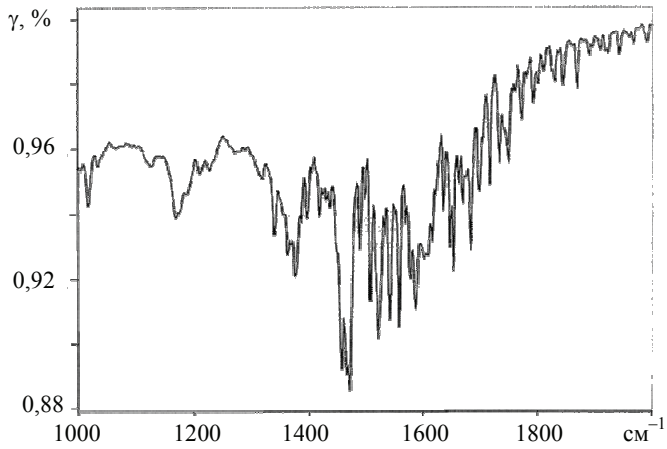


Рис. 2. ИК-спектр продукта конденсации 4-(N,N-диметиламино)халкона и анилина

В ИК-спектре продуктов конденсации 4-(N,N-диметиламино)халкона с ароматическими аминами данная характеристическая полоса отсутствует. Кроме того, не удается обнаружить полосы поглощения γ в области 1340…1250 см$^{-1}$, имеющиеся в спектрах анилина, *п*-броманилина, *п*-нитроанилина и характерные для первичных ароматических аминов.

Однако в спектрах всех продуктов конденсации появляются полосы поглощения в области 1665…1630 см$^{-1}$, характерные для α,β-непредельных азометинов (оснований Шиффа) – 1653 см$^{-1}$ для продукта конденсации 4-(N,N-диметиламино)халкона с анилином (рис. 2), 1647 см$^{-1}$ – с *п*-броманилином и *п*-нитроанилином [7, 8].

Таким образом, данные УФ- и ИК-спектроскопии подтверждают предположение о том, что продукты конденсации халконов с ароматическими аминами являются основаниями Шиффа.

Список литературы

1. Запрометов, М.Н. Фенольные соединения: распространение, метаболизм и функции в растениях / М.Н. Запрометов. – М. : Наука, 1994. – 240 с.

2. Арыстанова, А.Ж. Гепатопоротекторное и иммуномодулирующее свойства препарата солодкового корня / А.Ж. Арыстанова, Н.В. Юсай, С.А. Байдурин // VIII Рос. нац. конгр. «Человек и лекарство». – М., 2001. – С. 541–550.

3. Active Oxygens Generation by Flavonoids / Y.H. Miura [and others] // Biol. Pharm. Bull. – 1998. – Vol. 21, No. 2. – P. 93–96.

4. Anti-Helicobacter Pylori Flavonoids from Licorice Extract / T. Fukai [and others] // Life Sci. – 2002. – Vol. 71, No. 12. – P. 1449–1463.

5. Вентурелла, П. Окисление 2-оксихалконов. Реакция АльгарФлинн-Ойямада на халконах с метоксилом в положении 6 / П. Вентурелла, А. Беллино // Реферативн. журн. «Химия». – 1994. – 11Ж128. – С. 21–30.

6. Десенко, С.М. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов / С.М. Десенко, В.Д. Орлов. – Харьков : Фолио, 1998. – 148 с.

7. Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М. : Высшая школа, 1971. – 264 с.

8. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений : пер. с англ. / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Морил. – М. : Мир, 1977. – 592 с.

Synthesis and Spectral Characteristics of Chalcone Derivatives

S.E. Sinyutina[1], A.G. Shubina[1], R.A. Shubin[2], E.G. Liadskaya[1]

Department "Organic and Biological Chemistry", Tambov State University named after G.R. Derzhavin (1); Department "Machines and Devices of Chemical Engineering", TSTU (2); Shubinaann@rambler.ru

Key words and phrases: chalcone; Schiff bases; UV and infrared spectra of chalcone derivatives.

Abstract: Condensation of 4-(N,N-dimetihylamino)chalcone with aromatic amines in alkaline medium results in Schiff bases. The nature of reaction products is confirmed by UV and IR spectra.

Synthese und Spektrakcharakteristiken der Chalkonderivativen

Zusammenfassung: Die Kondensation 4-(N,N-dimetihylamino) von Chalkon mit den aromatischen Amine im Alkalimedium führt zur Erhaltung der Schiff-Basis. Die Natur der Reaktionprodukte ist von UV- und IR-Spektren bestätigt.

Synthèse et caractéristiques spectrales des chalcones dérivés

Résumé: La condensation de 4-(N,N-méthilamino)chalcone avec des amines dans le milieu alcalin amène à l'obtention de la base Schiff. La nature des produits de la réaction est confirmée par les spectres UV et IR.

Авторы: ***Синютина Светлана Евгеньевна*** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Органическая и биологическая химия»; ***Шубина Анна Геннадиевна*** – кандидат химических наук, доцент кафедры «Органическая и биологическая химия», ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»; ***Шубин Роман Александрович*** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Машины и аппараты химических производств», ГОУ ВПО «ТГТУ»; ***Лядская Екатерина Георгиевна*** – студент, ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина».

Рецензент: ***Нагорнов Станислав Александрович*** – доктор технических наук, профессор кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ», заместитель директора по научной работе, ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский и проектно-технологический институт по использованию техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов.