

УДК 538.956
DOI 10.26456/vtchem2020.2.16

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ АЛЬДЕГИДОВ

И.Ю.Егорова, Базутин А.С.

ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, г. Тверь

В статье представлены результаты синтеза и исследования свойств азотсодержащих лигандов – формазапов – на основе 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов. Строение подтверждено данными ИК спектроскопического анализа. Показана зависимость выхода продукта реакции - азотсодержащих лигандов от рН среды.

Ключевые слова: лиганды, азогидразоны, формазапы, фенилгидразоны.

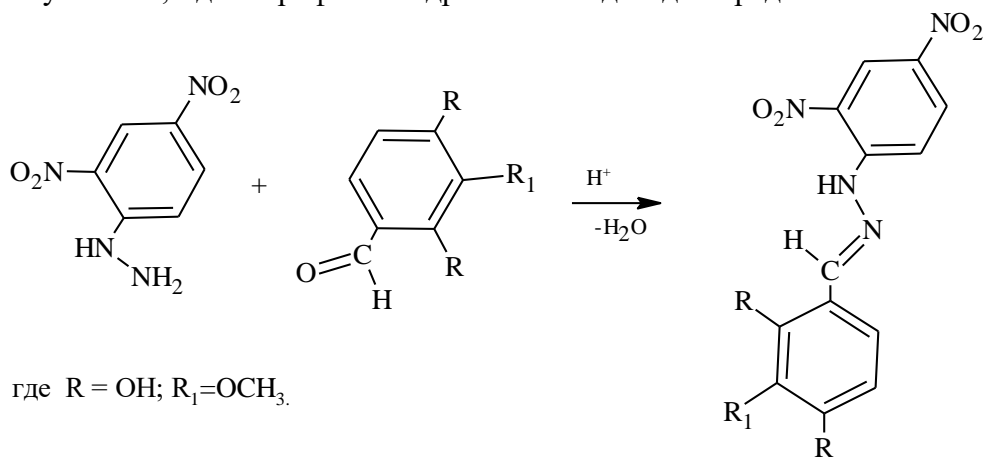
Формазапы, или азогидразоны, относятся к производным гидразина, которые содержат структурный фрагмент $-N=N-C=N-N-$. π -электроны кратной связи и p -электроны неподеленной пары атомов азота обуславливают донорные свойства и их способность образовывать различные производные. Также существует возможность введения в структуру формазапов дополнительных комплексообразующих групп, что позволяет получать соединения с заданными свойствами. На основе формазапов получают вещества с биологической активностью, полимеры, твердофазные реагенты, хелатные соединения, использующиеся в качестве отличных водо- и светостойких красителей для текстильных волокон и различных материалов, химические и электрохимические сенсоры для мониторинга окружающей среды, тест-средства для экспресс-анализа [1]. Эти лиганды также потенциальные прекурсоры в органическом синтезе, хотя эта область применения пока ещё остаётся малоизученной [1, 2, 3]. И все же имеются работы в этом направлении: из формазапов уже получены различные производные индазолов, в частности фторированные азоиндазолы, представляющие собой молекулярные фотопереклюватели [4, 5]. Также было синтезировано и множество других разнообразных гетероциклических соединений: триазины, тетразины, боратетразины, пиразолы и т.д. [1, 6, 7].

Сейчас открываются новые области применения формазапов как оптических фильтров, термочувствительных элементов и катализаторов. Формазапы продолжают оставаться удобными моделями для изучения механизмов фото- и термохромных превращений в сложных органических системах, строения свободных и координированных

таутомерных хелатирующих лигандных систем, проблемы стабилизации определенной формы лиганда за счет координации [2].

В статье представлен синтез формазанов на основе ряда альдегидов, в который вошли: бензальдегид, 2-гидроксибензальдегид (салициловый), 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин).

На первом этапе получены 2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов. Реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения, где альдегиды выступают в качестве субстрата, а 2,4-фенилгидразин является нуклеофильным реагентом, причем центром нуклеофильности выступает атом азота в первичной аминогруппе NH_2 . Механизм реакции описывается классической схемой присоединения гидразинного фрагмента 2,4-фенилгидразина к карбонильной группе альдегида с образованием фенилгидразинокарбинола, который далее превращается в 2,4-динитрофенилгидразон соответствующего альдегида за счёт отщепления молекулы воды. Схема реакции получения 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов представлена ниже.



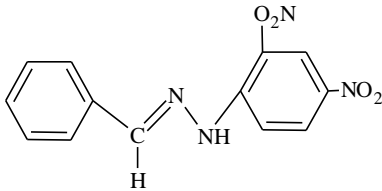
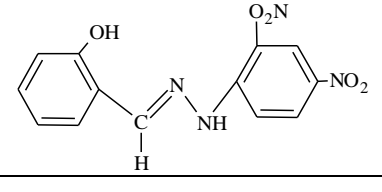
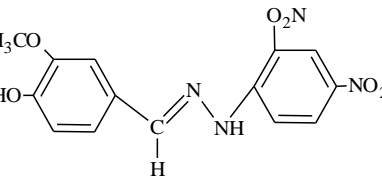
Выход продуктов составил 65-76%. Полученные соединения представляют собой мелкокристаллические осадки от оранжевого до ярко-красного цвета. Строение подтверждено с помощью ИК-спектроскопического анализа и определения температур плавления, которые хорошо совпадают с литературными данными (табл. 1).

При рассмотрении структур фенилгидразонов альдегидов наблюдается наличие ароматических колец, гидроксильной группы, нитрогрупп, аминогруппы, связанной с фрагментом $-\text{CH}=\text{N}-$. И поэтому в спектре гидразонов будут проявляться соответствующие валентные и деформационные колебания. Основные полосы поглощения в ИК-спектре синтезированных соединений – полосы поглощения O-H и N-H групп, скелетные колебания $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$, колебания $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{N}$, а также полосы поглощения $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$, что и отражено в таблице. При этом

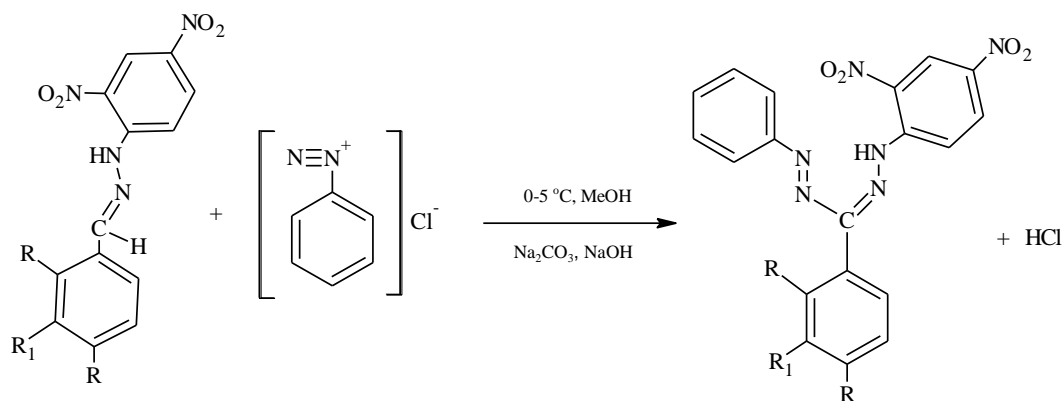
колебания $C_{sp^2}-H$ наиболее интенсивно проявляются себя в области «отпечатков пальцев» при 831 см^{-1} . Валентные колебания $C_{ar}-H$ проявляют себя весьма слабо в области 3073 и 3111 см^{-1} . Помимо того, деформационные колебания $N-H$ маскируются в области $1600-1500$ полосами поглощения ароматического кольца.

Таблица 1

Выход и физические свойства синтезированных фенилгидразонов

Название, формула	Температура плавления, °C	Выход, %	Данные ИК-спектроскопии, см^{-1}
2,4-Динитрофенилгидразон бензальдегида 	238-242 (235-237*)	76	$\delta_{C_{sp^2}-H}$ 831 δ_{O-H} 1213 $\nu_{C_{ar}-N}$ 1332 $\nu_{C_{ar}-C_{ar}}$ 1620, 1514 $\nu_{C=N}$ 1590
2,4-Динитрофенилгидразон 2-гидроксибензальдегида 	250-253 (248-250*)	72	$\nu_{C_{ar}-H}$ 3073, 3111 ν_{N-H} 3276 ν_{O-H} 3385
2,4-Динитрофенилгидразон 4-гидрокси-3-метоксибензальдегида 	274-275 (271-270*)	65	

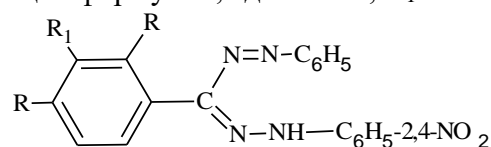
В представленной работе использовался классический метод синтеза фармазанов [5]: взаимодействие соли арилдиазония или алкилдиазония с фенилгидразоном альдегида в щелочной среде.



Выход составил 40-45%. Полученные вещества – мелкие кристаллы от темно-вишневого до темно-фиолетового цветов. Структуру подтверждали методом ИК-спектроскопии. Определены растворимость и температуры плавления. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Выход и физические свойства синтезированных фармазанов, общей формулой, где R=OH, R₁= OCH₃



Название	Температура плавления, °С	Выход, %	Данные ИК-спектроскопии, см ⁻¹
1,3-дифенил-5-(2,4-динитрофенил)формазан	244-247	45	δ _{O-H} 1246 ν _{Cap-N} 1332
1-фенил-3-(2-гидроксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формазан	263-265	41	ν _{N=N} 1412 ν _{Cap-Cap} 1620, 1499
1-фенил-3-(4-гидрокси-3-метоксифенил)-5-(2,4-динитрофенил)формазан	215-217	40	ν _{C=N} 1603 ν _{Cap-H} 3111 ν _{N-H} 3274 ν _{O-H} 3387

Как видно из данных представленных в табл. 2, выход составил всего 40-45%. Это может свидетельствовать либо о недостаточном содержании диазониевой соли в реакционной массе, либо о большом количестве побочных продуктов.

Согласно литературным данным [8] реакция получения формазана из гидразона весьма чувствительна к рН среды. Электрофильное замещение в *n*-положение бензольного кольца, связанного с NH-группой – основная реакция – протекает при рН=3. При рН от 4 до 8 образуется тетразен, содержащий группировку =N–N–N=N–. При рН > 9 главным продуктом является формазан. Ряд авторов [5, 7, 8] полагает, что реакция получения формазана проходит главным образом через образование тетразена, который перегруппировывается далее в формазан. Таким образом, возможно, что значение рН = 9-10, которое достигалось в нашем случае, было недостаточным для образования именно формазана, но было достаточным для образования тетразена и, вероятно, других побочных продуктов.

Подтверждению структуры формазанов способствовал сравнительный анализ полос поглощения ИК-спектра с полосами поглощения в спектре исходных фенилгидразонов. В ИК-спектре формазанов сохраняются полосы поглощения N–H и O–H, однако полоса колебаний $\nu(\text{N–H})$ на единицу смещается в сторону меньших волновых чисел в силу появления азогруппы в молекуле и увеличения цепи сопряжения в молекуле. Кроме того, сохраняются полосы колебаний C=N, C_{ар}-C_{ар}, C_{ар}-H, C_{ар}-N, но исчезает полоса колебаний C_{sp}²-H. В то же время появляется слабая полоса поглощения –N=N–, отвечающая азогруппе. Согласно различным литературным данным [7, 8, 9] ее следует искать в области 1400-1500 см⁻¹.

Использованный в работе классический метод получения формазанов – азосочетание гидразона с диазониевой солью в органическом растворителе в щелочной среде – сильно зависит от таких факторов, как рН и соотношение реагентов, а реакционная смесь, вероятно, содержит ряд побочных продуктов. В дальнейшем следует использовать другие методы получения формазанов.

Список литературы

1. Прогресс в химии формазанов: синтез-свойства-применение / Г.Н. Липунова и др.; под ред. И.Н. Липуновой, Г.И. Сигейкина. М.: Научный мир, 2009. 296 с.
2. Сигейкин Г.И., Липунова Г.Н., Первова И.Г. // Успехи химии. 2006. Т. 75, №10. С. 980- 997.
3. Şenöz Н. // Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 2012, 40(3), P. 293-301.
4. Safaei S., Moghadam M. et al. // RSC Advances, 2014, 4, P. 2251-2256.
5. Gilroy J.B., Otten E. // Chemical Society Reviews, 2020, 49, P. 85-113.
6. Stockert J.C., Horobin R.W. et al. // Acta Histochemica, 2018, 120(3), P. 159-167.

7. Vamoniri A., Mirjalili B.B.F., Moshtael-Arani N. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2014, 393, P. 272-278.
8. Das P.J., Begum J. // RSC Advances, 2015, 5, 44604-44609.
9. Tezcan H., Tokay N. // Spectrochimica Acta Part A, 2010, 75, P. 54-60.

Об авторах:

БАЗУТИН Арсений Сергеевич – студент 5-го курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: sirbars2014@yandex.ru

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: Egorova.IU@mail.ru

NITROGEN-CONTAINING LIGANDS BASED ON ALDEHYDES

I.Y. Egorova, A.S. Bazutin

Tver state University

The article presents the results of synthesis and research of properties of nitrogen-containing ligands – formazans based on 2,4-dinitrophenylhydrazones of aldehydes. The structure is confirmed by IR spectroscopic analysis. The dependence of the yield of the reaction product on the pH of the medium is shown.

Keywords: *ligands, azohydrazones, formazans, phenylhydrazones.*