

М. А. Куликов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИЗАМЕЩЕННЫХ ХАЛКОНОВ

Ключевые слова: халкон, замещенный ацетофенон, замещенный бензальдегид, конденсация, ИК Фурье и Uv-Vis спектроскопия, дифференциально-термический анализ.

Халконы широко представлены в природе как биологически активные и ароматические вещества. По своему химическому строению они относятся к классу α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Для получения халконов предложены различные методики. Наиболее распространена конденсация ацетофенонов с бензальдегидами в условиях щелочного катализа. Синтетические халконы нашли применение в медицинской и фармацевтической практике, в качестве модельных соединений при изучении химических реакций, в органическом синтезе и в других направлениях. В представленной работе объектами исследования выступают полизамещенные халконы, содержащие в своей структуре разные по природе заместители. Синтез полизамещенных халконов осуществлен по ранее разработанной методике. Синтезированные продукты представляют собой твердые вещества оранжевого цвета, не растворимые в воде и растворимые в полярных органических растворителях. Строение соединений определено по данным ИК Фурье спектроскопии. Наличие ряда общих полос указывает на структурное родство соединений. Различия проявляются в колебаниях отдельных структурных единиц. Оптические свойства веществ изучены методом Uv-Vis спектроскопии в диметилформамиде и концентрированной серной кислоте. В интервале длин волн от 300 до 500 нм в спектрах присутствует одна полоса поглощения, отвечающая электронным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ типа. В концентрированной серной кислоте характер спектров не изменяется, но максимумы поглощения гипсохромно смещены по сравнению с органической средой. Это вызвано снятием донорности диметиламиногруппы за счет солеобразования и исключением ее влияния на хромофор. Оценку термической устойчивости продуктов выполнили по результатам дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. Установлено, что оба халкона сохраняют стабильность в точке плавления и начинают разлагаться при температурах выше 250 °C.

М. А. Kulikov

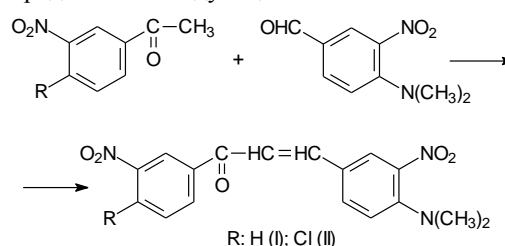
SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF POLYSUBSTITUTED CHALCONES

Keywords: chalcone, substituted acetophenone, substituted benzaldehyde, condensation, FTIR and UV-Vis spectroscopy, differential thermal analysis.

Chalcones are widely present in nature as biologically active and aromatic substances. Chemically, they belong to the class of α,β -unsaturated carbonyl compounds. Various methods have been proposed for their preparation. The most common is the condensation of acetophenones with benzaldehydes under alkaline catalysis. Synthetic chalcones have found application in medicine and pharmaceutical practice, as model compounds in the study of chemical reactions, in organic synthesis, and in other fields. In this work, the objects of study are polysubstituted chalcones containing substituents of various nature in their structure. The synthesis of polysubstituted chalcones was carried out using a previously developed method. The synthesized products are orange solids, insoluble in water and soluble in polar organic solvents. The structures of the compounds were determined using FTIR spectroscopy. The presence of several common bands indicates the structural relationship of the compounds. Differences are manifested in the vibrations of individual structural units. The optical properties of the substances were studied using UV-Vis spectroscopy in solutions in dimethylformamide and concentrated sulfuric acid. In the wavelength range from 300 to 500 nm, the spectra contain a single absorption band corresponding to $\pi \rightarrow \pi^*$ -type electronic transitions. In concentrated sulfuric acid, the character of the spectra does not change, but the absorption maxima are hypsochromically shifted compared to an organic medium. This is caused by the removal of the donor property of the dimethylamino group due to salt formation and the elimination of its effect on the chromophore. The thermal stability of the products was assessed using the results of differential thermal and thermogravimetric analysis. It was found that both chalcones remain stable at their melting points and begin to decompose at temperatures above 250°C.

Халконы широко представлены в природе как биологически активные и ароматические вещества [1]. По своему химическому строению они относятся к классу α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Для получения халконов предложены различные методики [2-4]. Наиболее распространенной из них является конденсация ацетофенонов с бензальдегидами в условиях щелочного катализа. Синтетические халконы применяются в медицинской и фармацевтической практике [5-9], в качестве моделей при изучении различных химических реакций [10,11], в органическом синтезе [12-15] и в других сферах. Наличие значительного числа публикаций по рассматриваемым соединениям указывает на актуальность и перспективность данного направления.

В качестве объектов исследования в представленной работе выбраны полизамещенные халконы с разными по природе заместителями: 3-[4-(диметиламино)-3-нитрофенил]-1-(3-нитрофенил)проп-2-ен-1-он (I) и 1-(4-хлор-3-нитрофенил)-3-{4-(диметиламино)-3-нитрофенил}проп-2-ен-1-он (II). Химизм исследования представлен следующей схемой.



Цель работы заключается в изучении реакции конденсации 3-нитроацетофенона (4-хлор-3-нитроацетофенона) с 4-диметиламино-3-нитробензальдегидом в присутствии щелочного катализатора и исследовании свойств образующихся продуктов.

Экспериментальная часть

Синтез полизамещенных халконов (I) и (II) осуществлен по ранее разработанной методике [16]. Очистку соединений провели перекристаллизацией из смеси ДМФА:изопропанол 1:1. Характеристики полученных продуктов приведены в табл. 1 (температуры плавления определены при скорости нагрева 1 °С/мин)

Таблица 1 – Свойства полизамещенных халконов
Table 1 – Properties of polysubstituted chalcones

Халкон	Внешний вид	Выход, %	T _{пл} , °С
(I)	Блестящие листочки ярко-оранжевого цвета	77	202-205
(II)	Мелкие иглы темно-оранжевого цвета	73	220-224

Материально-техническое обеспечение работы:

- реактивы и растворители квалификации х.ч. и ч.д.а.,
- стандартная стеклянная химическая посуда,
- фильтровальная бумага «синяя лента»,
- лабораторная мешалка Daihan HT-50DX,
- вакуум-сушильный шкаф VACUTherm VT-6130-M,
- ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201,
- спектрофотометр EcoView УФ-3200,
- установка дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ДТА-ТГА) Thermoscan-2,
- автоматический прибор для определения температуры плавления Stuart SMP40,
- специализированные программные продукты FSpec®, Uv-Vis Analyst®, информационно-поисковая система по ИК спектроскопии ZAIR™, Thermoscan-2®.

Результаты и их обсуждение

Синтез халконов осуществлен по реакции Кляйзена-Шмидта. Она включает конденсацию ароматических альдегидов с молекулами, имеющими активную метиленовую группу. Катализаторами реакции служат сильные щелочи, в данном исследовании в качестве катализатора использован гидроксид натрия. Реакцию проводят в водно-спиртовых растворах при комнатной температуре. Продукт конденсации выделяется в твердом виде, его отделение и промывка не вызывают затруднений. Выходы продуктов при этом достаточно высокие. Вещества хорошо кристаллизуются из смеси ДМФА:изопропанол 1:1, что позволило использовать данный метод для их очистки.

Продукты синтеза представляют собой окрашенные твердые вещества с высокими температурами плавления. У продуктов отсутствует растворимость в воде, при этом они хорошо растворимы в полярных органических растворителях.

Для определения строения полизамещенных халконов использован метод ИК Фурье спектроскопии. Образцы приготовлены в таблетках с КВг. Анализ полученных спектров выполнен с применением информационной базы данных ZAIR™ и общедоступных литературных источников. Наличие ряда общих полос (табл. 2) указывает на структурное родство халконов (I) и (II). Различие наблюдается в появлении полосы валентных колебаний C–Cl в спектре соединения (II). Существование этиленового фрагмента в транс-форме подтверждают полосы 976 и 978 см⁻¹ соответственно.

Таблица 2 – Данные ИК спектроскопии
Table 2 – IR spectroscopy data

Колебания	Частота, см ⁻¹	
	I	II
ν C–H ar	3095	3087
ν –CH=CH–	2916	2917
ν C–H N(CH ₃) ₂	2816	2810
ν C=O	1660	1659
C–C, C=C ar	1594, 1493	1597, 1492
ν as NO ₂	1526	1537
ν sy NO ₂	1348	1358
ν C–Cl	-	1062
оор δ –CH=CH– транс-	975	978
оор δ C–H, 1,2,4-замещение	848, 704	832
оор δ C–H, 1,3-замещение	811, 754	-

Оптические свойства синтезированных полизамещенных халконов изучены методом Uv-Vis спектроскопии. Для измерения спектров в качестве растворителей использованы ДМФА и концентрированная серная кислота, исследование проводилось в волновом диапазоне от 300 до 500 нм. Вид спектральных кривых приведен на рис. 1.

Спектры в ДМФА характеризуются одной полосой поглощения при 400 нм (халкон (I)) и 404 нм (халкон (II)). Указанные максимумы отвечают электронным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ типа. Спектральные данные показывают, что введение в пара-положение к карбонильной группе атома хлора приводит к очень слабому батохромному сдвигу. Это указывает на его минимальное поляризационное действие на основной хромофор.

Спектры в конц. H₂SO₄ также имеют одну полосу поглощения при 367 нм (халкон (I)) и 384 нм (халкон (II)). В этих условиях максимумы поглощения гипсохромно смещены по сравнению с органической средой. Установленное смещение вызвано снятием донорности диметиламиногруппы за счет солеобразования, что подтверждает отнесение полос поглощения к переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ типа.

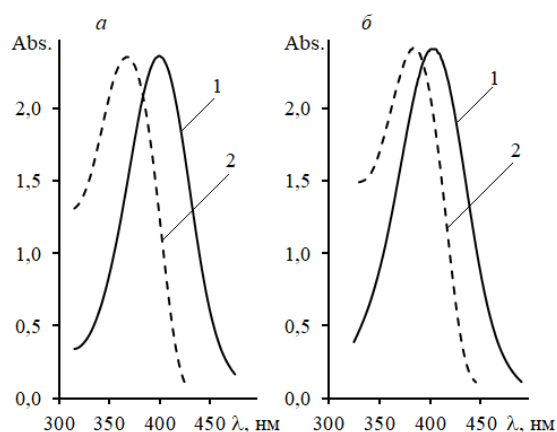


Рис. 1 – Uv-Vis спектры: а – халкон (I); б – халкон (II); 1 – ДМФА; 2 – конц. H_2SO_4

Fig. 1 – Uv-Vis spectra: a – chalcone (I); b – chalcone (II); 1 – DMFA; 2 – conc. H_2SO_4

Оценку термической устойчивости продуктов выполнили по результатам ДТА-ТГА. Испытание проводили при скорости нагрева образца $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в температурном диапазоне от 25 до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные результаты представлены на рис. 2, 3 и в табл. 3.

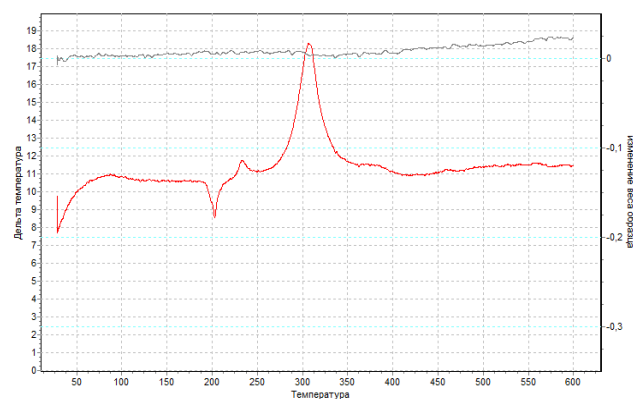


Рис. 2 – Термограмма халкона (I)

Fig. 2 – Thermogram of chalcone (I)

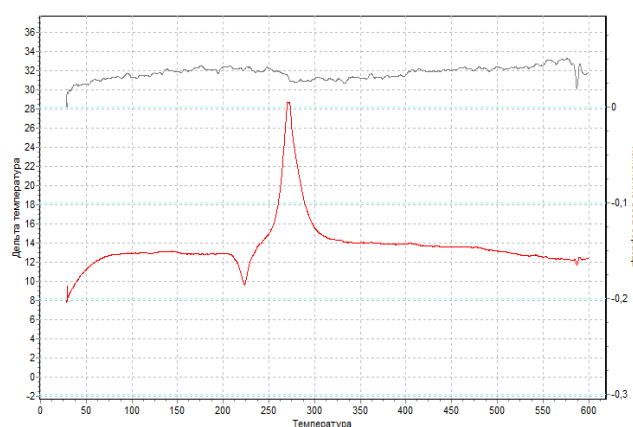


Рис. 3 – Термограмма халкона (II)

Fig. 3 – Thermogram of chalcone (II)

На термограмме халкона (I) присутствуют три термопика. Первый термопик имеет эндотермический характер с малым тепловым эффектом и харак-

теризует условия плавления веществ. На кривой ТГА убыль массы не прослеживается, поэтому можно сделать вывод о стабильности халкона (I) в точке плавления. Второй термопик сопровождается небольшим экзотермическим эффектом и приростом массы образца на $14,3\%$. По всей вероятности это вызвано присоединением кислорода воздуха к молекуле халкона. Данная величина соответствует присоединению трех атомов кислорода (теоретическое значение $14,1\%$). Третий термопик сопровождается значительным экзотермическим эффектом и убылью массы образца на $57,7\%$. В этих условиях происходит быстрая термодеструкция вещества с образованием, в том числе, и аморфного углерода. При дальнейшем нагревании других термопиков не наблюдается.

Таблица 3 – Результаты ДТА-ТГА халконов

Table 3 – Results DTA-TGA of chalcone

Халкон	Эффект	$t_{\text{нач.}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{кон.}}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta t, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta m, \%$	$\Delta H, \text{Дж}$
(I)	эндо	200	203	0,8	0	0,026
	экзо	226	233	0,8	+14,3	0,044
	экзо	286	307	5,3	-57,7	0,652
(II)	эндо	218	223	1,7	0	0,029
	экзо	255	270	12,6	-21,6	2,802

На термограмме халкона (II) присутствуют два термопика. Первый термопик имеет эндотермический характер и малый тепловой эффект, отвечает плавлению веществ. Отсутствие убыли массы на кривой ТГА свидетельствует о стабильности халкона (II) в точке плавления. Второй термопик является экзотермическим, сопровождается убылью массы пробы на $21,6\%$ и соответствует разложению вещества с одновременным обугливанием.

Выводы

1. Реакцией 3-нитроацетофенона (4-хлор-3-нитроацетофенона) с 4-диметиламино-3-нитробензальдегидом в присутствии щелочного катализатора синтезированы полизамещенные халконы в виде твердых веществ оранжевого цвета. Условия синтеза основаны на ранее разработанной методике.

2. Строение полизамещенных халконов определено по данным ИК Фурье спектроскопии (KBr). Наличие ряда общих полос указывает на структурное родство соединений. Различие наблюдается в появлении полосы валентных колебаний $C-Cl$ в спектре халкона (II). Существование этиленового фрагмента в транс-форме подтверждают полосы 976 и 978 см^{-1} соответственно.

3. Оптические свойства синтезированных веществ изучены методом Uv-Vis спектроскопии, в качестве растворителей использованы ДМФА и конц. H_2SO_4 . В исследованном диапазоне длин волн в спектрах присутствует одна полоса поглощения, отвечающая электронным переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ типа. В концентрированной серной кислоте характер спектров не изменяется, но максимумы поглощения гипсохромно смещаются по сравнению с органической средой. Это вызвано снятием донорности димети-

ламиногруппы за счет солеобразования и исключением ее влияния на хромофор.

4. Оценку термической устойчивости продуктов выполнили по результатам ДТА-ТГА. Установлено, что оба халкона сохраняют стабильность в точке плавления и начинают разлагаться при температуре выше 250 °С.

Литература

1. S. Adhikari, P. Nath, V.K. Deb, N. Das, A. Banerjee, S. Pathak, A.K. Duttaroy, *Pharmacology*, 16, 1570385 (2025) (DOI: 10.3389/fphar.2025.1570385).
2. Ж.В. Чиркова, И.В. Притужалов, С.И. Филимонов, И.Г. Абрамов, *Журнал органической химии*, 53, 6, 863-868 (2017).
3. Д.С. Муродов, В.Ш. Шоева, С.Г. Бандаев, Т.Е. Гулов, *Вестник педагогического университета. Серия естественных наук*, 2 (14), 116-121 (2022).
4. Д.П. Бойко, Д.С. Мартинкевич, В.А. Тарасевич, *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук*, 55, 1, 53-57 (2019) (DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-1-53-57).
5. J. Syahri, H. Nasution, B.A. Nurohmah, B. Purwono, E. Yuanita, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 10 (06), 001-005 (2020) (DOI: 10.7324/JAPS.2020.10601).
6. R. Gupta, *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, 6, IX, 423-429 (2018).
7. A. Rammohan, Ju.S. Reddy, G. Sravya, Ch.N. Rao, G.V. Zyryanov, *Environmental Chemistry Letter*, 18 (1), 1-39 (2020) (DOI:10.1007/s10311-019-00959-w).
8. И.С. Один, С. Сао, Д. Hughes, Э.В. Замаратский, Ю.П. Зарубин, П.П. Пурыгин, А.А. Голованов, С.С. Злотский, *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*, 492-493, 1, 31-34 (2020) (DOI: 10.31857/S2686953520040068).
9. О.А. Нуркенов, М.К. Ибраев, И.А. Щепеткин, А.И. Хлебников, Т.М. Сейлханов, А.Е. Аринова, М.Б. Исабаева, *Журнал общей химии*, 89, 7, 995-1003 (2019) (DOI: 10.1134/S0044460X19070023).
10. И.Г. Мамедов, В.Н. Хрусталева, *Журнал органической химии*, 60, 12, 1204-1208 (2024) (DOI: 10.31857/S0514749224120039).
11. М.А. Ашаткина, А.Н. Резников, Ю.Н. Климочкин, *Журнал органической химии*, 58, 5, 532-542 (2022) (DOI: 10.31857/S0514749222050111).
12. А.В. Великородов, Н.Н. Степкина, М.А. Половинкина, В.П. Осипова, *Журнал органической химии*, 55, 7, 1103-1109 (2019) (DOI: 10.1134/S0514749219070152).
13. Н.В. Носова, А.А. Соколов, В.П. Гейн, М.В. Дмитриев, И.Г. Мокрушин, *Журнал общей химии*, 93, 11, 1664-1671 (2023) (DOI: 10.31857/S0044460X23110033).
14. P. Jaiswal, D.P. Pathak, H. Bansal, U. Agarwal, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 10 (4), 160-173 (2018).
15. П.А. Никитина, Е.И. Басанова, В.И. Разгуляев, Т.Ю. Колдаева, В.С. Мирошников, В.П. Первалов, *Успехи в химии и химической технологии*, 30, 11 (180), 23-25 (2016).
16. М.А. Куликов, *Вестник технологического университета*, 24, 9, 5-7 (2021).

References

1. S. Adhikari, P. Nath, V.K. Deb, N. Das, A. Banerjee, S. Pathak, A.K. Duttaroy, *Pharmacology*, 16, 1570385 (2025) (DOI: 10.3389/fphar.2025.1570385).
2. Zh.V. Chirkova, I.V. Prituzhalov, S.I. Filimonov, I.G. Abramov, *Journal of Organic Chemistry*, 53, 6, 863-868 (2017).
3. D.S. Murodov, V.Sh. Shoeva, S.G. Bandaev, T.E. Gulov, *Bulletin of the Pedagogical University. Natural Sciences Series*, 2 (14), 116-121 (2022).
4. D.P. Boiko, D.S. Martynkevich, V.A. Tarasevich, *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences*, 55, 1, 53-57 (2019) (DOI: 10.29235/1561-8331-2019-55-1-53-57).
5. J. Syahri, H. Nasution, B.A. Nurohmah, B. Purwono, E. Yuanita, *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, 10 (06), 001-005 (2020) (DOI: 10.7324/JAPS.2020.10601).
6. R. Gupta, *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology*, 6, IX, 423-429 (2018).
7. A. Rammohan, Ju.S. Reddy, G. Sravya, Ch.N. Rao, G.V. Zyryanov, *Environmental Chemistry Letter*, 18 (1), 1-39 (2020) (DOI:10.1007/s10311-019-00959-w).
8. I.S. Odin, S. Cao, D. Hughes, E.V. Zamaratsky, Yu.P. Zarubin, P.P. Purygin, A.A. Golovanov, S.S. Zlotzky, *Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Kemi, materialvetenskap*, 492-493, 1, 31-34 (2020) (DOI: 10.31857/S2686953520040068).
9. O.A. Nurkenov, M.K. Ibraev, I.A. Shchepetkin, A.I. Khlebnikov, T.M. Seilhanov, A.E. Arinova, M.B. Isabayeva, *Journal of General Chemistry*, 89, 7, 995-1003 (2019) (DOI: 10.1134/S0044460X19070023).
10. I.G. Mamedov, V.N. Khrustalev, *Journal of Organic Chemistry*, 60, 12, 1204-1208 (2024) (DOI: 10.31857/S0514749224120039).
11. M.A. Ashatkina, A.N. Reznikov, Yu.N. Klimochkin, *Journal of Organic Chemistry*, 58, 5, 532-542 (2022) (DOI: 10.31857/S0514749222050111).
12. A.V. Velikorodov, N.N. Stepkin, M.A. Polovinkina, V.P. Osipova, *Journal of Organic Chemistry*, 55, 7, 1103-1109 (2019) (DOI: 10.1134/S0514749219070152).
13. N.V. Nosova, A.A. Sokolov, V.P. Gein, M.V. Dmitriev, I.G. Mokrushin, *Journal of General Chemistry*, 93, 11, 1664-1671 (2023) (DOI: 10.31857/S0044460X23110033).
14. P. Jaiswal, D.P. Pathak, H. Bansal, U. Agarwal, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 10 (4), 160-173 (2018).
15. P.A. Nikitina, E.I. Basanova, V.I. Razguliaev, T.Yu. Koladaeva, V.S. Miroshnikov, V.P. Perevalov, *Advances in Chemistry and Chemical Technology*, 30, 11 (180), 23-25 (2016).
16. M.A. Kulikov, *Herald of Technological University*, 24, 9, 5-7 (2021).

© М. А. Куликов – канд. хим. наук, доцент, зав. кафедрой «Химическая технология и экология», Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета, Березники, Пермский край, Россия, kulikov.74@list.ru.

© M. A. Kulikov – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Head of the Chemical Technology and Ecology department, Berezniki Branch of Perm National Research Polytechnic University, Berezniki, Perm Krai, Russia, kulikov.74@list.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 07.11.25.

Дата принятия рукописи в печать – 30.11.25.