

ХИМИЯ

УДК 547.0228

DOI 10.55421/3034-4689_2025_28_7_5

М. А. Куликов

**5-(2-ГИДРОКСИ-3-НИТРОБЕНЗИЛИДЕН)-2-ТИОКСО-1,3-ТИАЗОЛИДИН-4-ОН
И ЕГО МЕДНЫЙ КОМПЛЕКС**

Ключевые слова: 3-нитросалициловый альдегид, роданин, комплексообразование, спектральные методы исследования, дифференциально-термический и термогравиметрический анализ.

Цель представленного исследования заключается в изучении арилиденового соединения из 3-нитросалицилового альдегида и роданина и медного комплекса на его основе. Выбор и актуальность темы исследования основаны на анализе доступных литературных источников. Предложена методика синтеза, заключающаяся в конденсации 3-нитросалицилового альдегида с роданином в водном растворе в присутствии ацетата натрия. Арилиденовый продукт представляет собой твердое вещество темно-оранжевого цвета, немного растворимое в воде, хорошо растворимое в водно-щелочных растворах и полярных органических растворителях. Выход продукта составил 76 %, его индивидуальность подтверждена тонкослойной хроматографией. Структура синтезированного вещества изучена по данным ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области. Оценку термостабильности арилиденового продукта проводили методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. По полученным данным определена температура плавления вещества и сделан вывод, что его интенсивное разложение происходит при температуре выше 210 °С. Взаимодействием арилиденового соединения с моногидратом ацетата меди в среде диметилформамида синтезирован комплекс состава 2:1 с выходом 65 %. Комплексное соединение представляет собой порошок красно-коричневого цвета, нерастворимый в воде, растворимый в диметилформамиде. Его строение охарактеризовано данными ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области. Оценка термической устойчивости металлокомплекса, проведенная с использованием метода дифференциально-термического и термогравиметрического анализа, показала, что комплекс разлагается без плавления выше 220 °С. Результаты, приводимые в работе, рекомендуются к использованию при изучении других производных роданина и родственных соединений.

М. А. Kulikov

**5-(2-HYDROXY-3-NITROBENZYLIDENE)-2-TIOXO-1,3-THIAZOLIDINE-4-ONE
AND ITS COPPER COMPLEX**

Keywords: 3-nitrosalicylic aldehyde, rhodanine, complexation, spectral methods of research, differential thermal and thermogravimetric analysis.

The objective of the presented research is to study the arylidene compound from 3-nitrosalicylic aldehyde and rhodanine and a copper complex based on it. The choice and relevance of the research topic are based on the analysis of available literature sources. A synthesis technique is proposed consisting in the condensation of 3-nitrosalicylic aldehyde with rhodanine in an aqueous solution in the presence of sodium acetate. The arylidene product is a dark orange solid, slightly soluble in water, readily soluble in aqueous alkaline solutions and polar organic solvents. The yield of the product was 76%, its individuality was confirmed by thin-layer chromatography. The structure of the synthesized substance was studied using IR Fourier spectroscopy and ultraviolet and visible spectroscopy. The thermal stability of the arylidene product was assessed by differential thermal and thermogravimetric analysis. Based on the data obtained, the melting point of the substance was determined and a conclusion was made that its intensive decomposition occurs at temperatures above 210 °C. A 2:1 complex with a yield of 65% was synthesized by the interaction of the arylidene compound with copper acetate monohydrate in a dimethylformamide medium. The complex compound is a red-brown powder, insoluble in water, soluble in dimethylformamide. Its structure is characterized by IR Fourier spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy data. Evaluation of the thermal stability of the metal complex, carried out using the method of differential thermal and thermogravimetric analysis, showed that the complex decomposes without melting above 220 °C. The results presented in the work are recommended for use in studying other derivatives of rhodanine and related compounds.

Роданин (2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-он) относится к метиленактивным соединениям, известным своей высокой реакционной способностью [1-5]. Роданин и его производные обладают ценными прикладными свойствами, такими как биологическая активность [6,7], ингибирующее действие в отношении кислотной коррозии [8]. Склонность к комплексообразованию позволяет использовать производные роданина в аналитической практике [9,10]. Бензилиденовые производные роданина предложены в

качестве селективных красителей в биохимии [11]. Азосоединения на основе роданина проводят модификацию ионитов для придания им хелатообразующих свойств [12]. Роданину посвящено множество обзорных материалов, например, [13]. Таким образом, исследования роданина и его производных относятся к актуальным и перспективным направлениям.

В качестве объектов исследования в представленной работе выбраны 5-(2-Гидрокси-3-

нитробензилиден)-2-тиоксо-1,3-тиазолидин-4-он и его медный комплекс. Химизм исследования иллюстрирует схема на рис. 1.

Цели работы:

- изучить реакцию конденсации 3-нитросалицилового альдегида (I) с роданином (II) и исследовать свойства образующегося арилиденового соединения;

- изучить реакцию комплексообразования арилиденового соединения с $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в соотношении 2:1 и исследовать свойства образующегося металлокомплекса (IV).

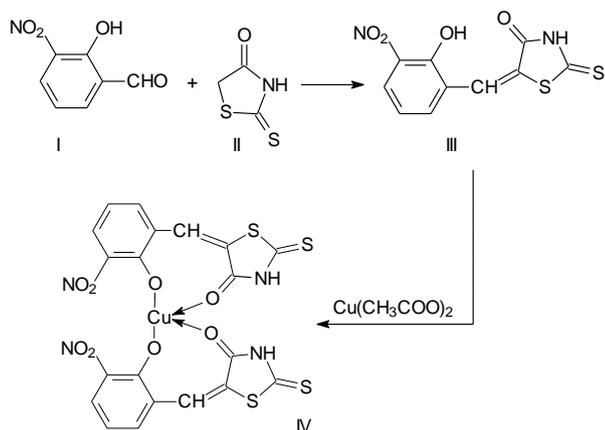


Рис. 1 – Химизм исследования

Fig. 1 – Chemical scheme of the study

Экспериментальная часть

3-Нитросалициловый альдегид (I) получен по методике [14], его очистку проводили перекристаллизацией из смеси изопропиловый спирт (ИПС) : вода 1:1. Альдегид имеет температуру плавления 106-108 °С (литературные данные [14] 109 °С), λ_{max} 326 нм (ИПС). ИК спектр (KBr , cm^{-1}): 3070 (ν C–H ar), 2887 (ν C–H CHO), 1663 (ν C=O), 1626, 1581, 1473 (C–C, C=C ar), 1512 (ν as NO_2), 1344 (ν sy NO_2), 1182 (ν ar C–O), 750, 719 (оор δ C–H 1,2,3-замещение).

Методика синтеза соединения (III). В стакан внесли 30 cm^3 дистиллированной воды, 3 ммоль роданина (II) и 14 ммоль тригидрата ацетата натрия. Смесь нагрели до температуры 80 °С и к образовавшемуся раствору прибавили 3 ммоль 3-нитросалицилового альдегида (I). Образовавшийся темно-красный раствор охладили до комнатной температуры, продукт конденсации отфильтровали и промыли водой. Сушку продукта проводили сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу при температуре 100 °С.

Арилиденовый продукт (III) представляет собой твердое вещество темно-оранжевого цвета, немного растворимое в воде, хорошо растворимое в водно-щелочных растворах и полярных органических растворителях. Характеристики продукта приведены в табл. 1.

Методика синтеза медного комплекса (IV). В 3 cm^3 диметилформамида (ДМФА) растворили при

нагревании 0,35 ммоль арилиденового соединения (III). К полученному раствору прилили теплый раствор 0,17 ммоль $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 0,5 cm^3 дистиллированной воды. Окрасившуюся в темно-красный цвет смесь охладили до комнатной температуры, разбавили 15 cm^3 изопропилового спирта и перемешивали в течение 15 минут. Затем к смеси добавили 15 cm^3 дистиллированной воды и продолжили перемешивать еще 15 минут. Осадок медного комплекса отфильтровали, промыли дистиллированной водой до бесцветного вытека. Продукт высушили в тех же условиях, что и исходное арилиденовое соединение.

Медный комплекс (IV) представляет собой порошок красно-коричневого цвета, нерастворимый в воде, растворимый в ДМФА, его характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики продуктов

Table 1 – Product characteristics

Продукт	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, °С	R_f	λ_{max} , нм
(III)	76	197	0,85	370, 511 (ДМФА) 419 (H_2SO_4)
(IV)	65	-	-	382, 514 (ДМФА)

Приборы и материалы. В синтетической части работы использованы реактивы квалификации «хч» и «чда» и стандартная химическая посуда из термостойкого стекла. Лабораторное оборудование: вакуум-сушильный шкаф VACUTherm VT-6130-M, установка дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (ДТА-ТГА) Thermoscan-2, ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201, спектрофотометр EcoView УФ-3200, прибор для определения температуры плавления Stuart SMP40. Программные продукты: FSpec®, информационно-поисковая система по ИК спектроскопии ZAIR™, UV-Vis Analyst®, Thermoscan-2®. Контроль чистоты проводился методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol (растворитель диметилформамид, элюент изопропиловый спирт). Интерпретацию результатов спектрального анализа проводили с использованием литературных источников [15-17].

Результаты и их обсуждение

Реакцию конденсации 3-нитросалицилового альдегида с роданином проводили по методике [18], где в качестве альдегидной компоненты был использован 3-формилиндол. Приводимая методика позволяет получить продукт с хорошим выходом, а его индивидуальность подтверждается данными ТСХ. Поэтому она может быть использована для получения арилиденовых производных роданина из других альдегидов.

Для исследования структуры синтезированного продукта использованы результаты ИК-Фурье спектроскопии. Спектр был измерен в таблетках KBr , при его анализе выделены следующие характеристические полосы (табл. 2).

Таблица 2 – Данные ИК-Фурье спектроскопии

Table 2 – IR Fourier spectroscopy data

Колебания	Частота, см ⁻¹	
	(III)	(IV)
ν N–H	3330	3330
ν C–H ar	3068	3092
ν C–H	2849	2853
ν C=O	1681	1700
C–C, C=C ar	1595, 1492	1592, 1495
ν as NO ₂	1531	1536
ν sy NO ₂	1341	1342
ν ar C–O	1176	1012
ν C=S	1091	1101
oop δ C–H 1,2,3-замещение	740, 685	742, 691
ν Cu–O	-	555

Изучение оптических свойств соединения (III) проведено методом спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области в волновом интервале от 300 до 600 нм. Регистрацию спектров выполняли в растворах в ДМФА и концентрированной серной кислоте. Вид спектральных кривых представлен на рис. 2.

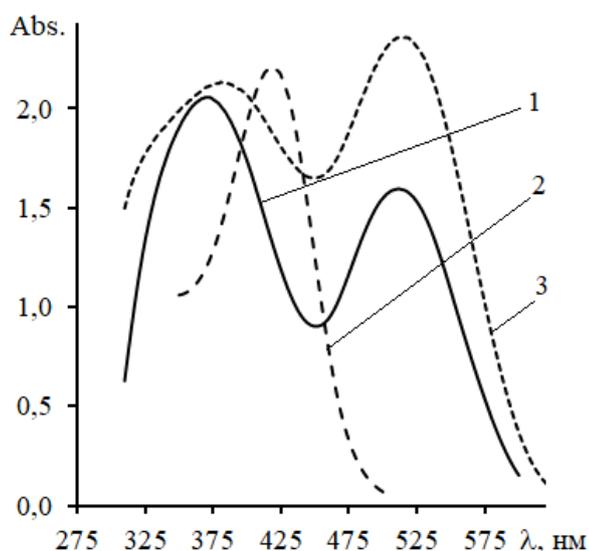


Рис. 2 – Спектры в ультрафиолетовой и видимой области: 1 – соединение (III) в ДМФА; 2 – соединение (III) в H₂SO₄; 3 – комплекс (IV) в ДМФА

Fig. 2 – Spectra in the ultraviolet and visible regions: 1 – compound (III) in DMFA; 2 – compound (III) in H₂SO₄; 3 – complex (IV) in DMFA

В спектре, измеренном в ДМФА, наблюдаются две полосы поглощения. Коротковолновая полоса имеет $\pi \rightarrow \pi^*$ природу, а длинноволновая – $n \rightarrow \pi^*$ природу, обусловленную гетероатомами роданинового цикла. Об этом свидетельствует спектр соединения (III) в концентрированной серной кислоте, где длинноволновый максимум исчезает, а коротковолновый претерпевает bathochromное смещение.

Оценку термостабильности арилиденового продукта (III) проводили методом ДТА-ТГА при следующих условиях: температурный интервал исследования 30-700 °С, скорость нагрева пробы 20

°С/мин. Результаты анализа в виде термограммы приведены на рис. 3, численные значения термических эффектов – в таблице 3. На кривой ДТА присутствуют два явно выраженных пика. Первый пик, эндотермический, характеризуется малым тепловым эффектом и отвечает процессу плавления пробы. Изменение веса образца на этом этапе отсутствует, следовательно, в точке плавления вещество сохраняет стабильность.

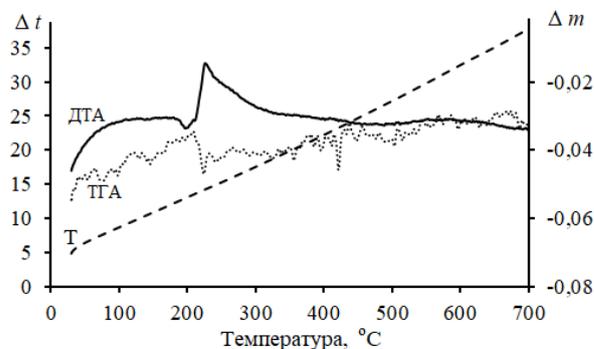


Рис. 3 – Термограмма соединения (III)

Fig. 3 – Thermogram of the compound (III)

Таблица 3 – Результаты ДТА-ТГА

Table 3 – DTA-TGA results

$t_{\text{нач.}}$, °С	$t_{\text{кон.}}$, °С	Δt , °С	Потеря массы, %	Тепловой эффект, Дж
188	197	1,2	0,00	0,050
211	226	8,4	29,86	0,956

Второй пик, экзотермический, имеет высокий тепловой эффект и сопровождается значительной потерей массы. Присутствие в молекуле соединения (III) нитрогруппы способствует окислительной деструкции, приводящей к фрагментированию молекулы до более простых структурных элементов. В области высоких температур явных пиков на кривой ДТА не наблюдается.

На следующем этапе исследования осуществлен синтез медного комплекса (IV). Были изучены различные подходы к выбору методики синтеза, среди которых оптимальным оказался процесс в ДМФА с последующим выделением металлокомплекса изопропиловым спиртом и водой.

Структуру медного комплекса (IV) изучили по данным ИК-Фурье спектроскопии (таблетки KBr). Сравнение спектров исходного арилидена (III) и металлокомплекса (IV) показало наличие ряда общих полос (табл. 2). Вместе с тем, выявлены следующие различия. Валентные колебания C–O смещаются в сторону меньших волновых чисел, и появляется полоса валентных колебаний связи Cu–O. Указанные изменения соответствуют литературным данным [15] и подтверждают образование комплексного соединения.

Спектр металлокомплекса (IV) в ультрафиолетовой и видимой области, записанный в ДМФА, также имеет две полосы (рис. 2), обусловленные теми же электронными переходами, что и в случае исходного лиганда. Поскольку комплексообразование практически не сказывается на положении длинноволновой

полосы, можно сделать вывод, что гетероатомы роданинового цикла не участвуют в координации с атомом меди. Это позволяет предложить комплексу (IV) структурную формулу, представленную на рис. 1.

Для изучения термической устойчивости медного комплекса проведено его исследование методом ДТА-ТГА при следующих условиях: температурный интервал исследования 30-700 °С, скорость нагрева пробы 20 °С/мин. На кривой ДТА присутствует один выраженный экзотермический пик с параметрами: $t_{нач.} = 224$ °С, $t_{кон.} = 262$ °С, тепловой эффект 5,671 Дж (рис. 4). Данный пик характеризует процесс термодеструкции вещества с образованием оксида меди CuO и сопровождается приростом массы на 6,76 %. Отсутствие эндотермических эффектов при температурах менее 220 °С свидетельствует о том, что разложение вещества наступает до его плавления.

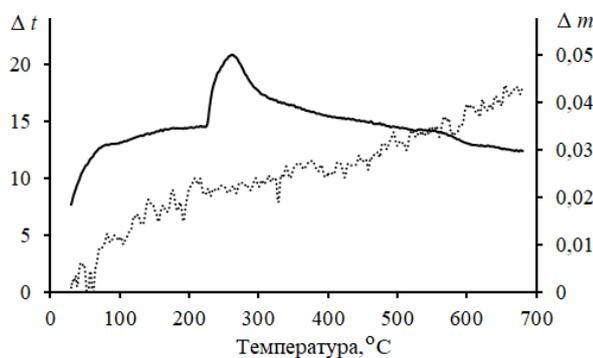


Рис. 4 – Термограмма медного комплекса (IV)

Fig. 4 – Thermogram of the copper complex (IV)

Выводы

1. Конденсацией 3-нитросалицилового альдегида с роданином по предложенной ранее методике получено арилиденовое соединение в виде твердого вещества темно-оранжевого цвета. Определены такие показатели продукта, как выход, температура плавления и показатель R_f . На качественном уровне исследована растворимость вещества в различных растворителях.

2. Строение арилиденового соединения изучено по данным ИК-Фурье спектроскопии. В спектре выделен ряд характеристических полос, проведено их соотнесение с типами колебаний.

4. Оптические свойства продукта конденсации изучены методом спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области в волновом интервале от 300 до 600 нм. В качестве растворителей использованы ДМФА и концентрированная серная кислота. Показано, что в спектре в ДМФА наблюдаются две полосы поглощения. Коротковолновая полоса имеет $\pi \rightarrow \pi^*$ природу, а длинноволновая – $n \rightarrow \pi^*$ природу, обусловленную гетероатомами роданинового цикла. В серной кислоте спектр имеет одну полосу $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов в молекуле.

5. Изучен процесс термической деструкции арилиденового соединения методом ДТА-ТГА. По полученным данным сделан вывод, что интенсивное разложение вещества происходит при температуре выше 210 °С.

6. Взаимодействием арилиденового соединения с моногидратом ацетата меди синтезирован комплекс состава 2:1 в виде порошка красно-коричневого цвета. Его строение охарактеризовано данными ИК-Фурье спектроскопии и спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области. Оценка термической устойчивости продукта, проведенная с использованием метода ДТА-ТГА, показала, что медный комплекс разлагается без плавления выше 220 °С.

Литература

1. И.В. Каневская, А.Л. Иванова, Н.В. Пчелинцева, О.В. Федотова, Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: химия, биология, экология, 22, 2, 128-132 (2020) (DOI: 10.18500/1816-9775-2022-22-2-128-132).
2. Л.М. Миронович, Л.К. Любаева, Е.Д. Даева, Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: техника и технологии, 7, 1(22), 131-137 (2017).
3. К.В. Липин, О.В. Ершов, М.Ю. Беликов, С.В. Федосеев, Журнал органической химии, 55, 2, 314-316 (2019) (DOI: 10.1134/S0514749219020216).
4. S. Kumari, V. Gupta, S. Singh, Y.K. Gupta, Asian Journal of Research in Chemistry, 11(6), 876-886 (2018) (DOI: 10.5958/0974-4150.2018.00153.0).
5. П.А. Гуревич, К.В. Липин, Т.Г. Константинова, Е.В. Мартюшова, Вестник технологического университета, 22, 6, 12-14 (2019).
6. А.И. Соколов, Н.С. Балеева, М.С. Баранов, Биоорганическая химия, 48, 5, 616-620 (2020) (DOI: 10.31857/S0132342322050244).
7. C. Tintori, G. Iovenitti, E.R. Ceresola, R. Ferrarese, S. Zamperini, A. Brai, G. Poli, E. Dreassi, V. Cagno, D. Lembo, F. Canducci, M. Botta, PLoS One, 13(6), Article e0198478 (2018) (DOI.org/10.1371/journal.pone.0198478).
8. А.Г. Бережная, В.В. Чернявина, Л.М. Астахова, Коррозия: материалы, защита, 2, 33-38 (2020) (DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-2-33-38).
9. С.М. Увайсова, М.А. Бабуев, У.М. Дамыров, Журнал аналитической химии, 78, 5, 420-426 (2023) (DOI: 10.31857/S004445022305016X).
10. O.-T. Matica, C. Musina (Borsaru), A. G. Brotea, E.-M. Ungureanu, M. Cristea, R. Isopescu, G.-O. Buica, A.C. Razus, Symmetry, 15, Article 752 (2023) (DOI: 10.3390/sym15030752).
11. С.А. Краснова, Ю.А. Богданова, А.И. Соколов, И.Н. Мяснянко, А.Ю. Смирнов, М.С. Баранов, Биоорганическая химия, 50, 1, 87-97 (2024) (DOI: 10.31857/S0132342324010089).
12. С.М. Увайсова, М.А. Бабуев, Сорбционные и хроматографические процессы, 19, 3, 344-351 (2019) (DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/751).
13. P. Das, S. Ray, Journal of Heterocyclic Chemistry, 62, 1, 78-98 (2024) (DOI: 10.1002/jhet.4924).
14. Пат. РФ 2015137 (1994).
15. J.M. Thopson, Infrared Spectroscopy, Taylor&Francis, 2018, 195 p.
16. Ю. Беккер, Спектроскопия, Техносфера, 2009, 528 с.
17. Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина, Основы молекулярной спектроскопии, Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008, 398 с.
18. М.А. Куликов, Вестник технологического университета, 25, 4, 19-21 (2022) (DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_4_19).

References

1. I.V. Kanevskaya, A.L. Ivanova, N.V. Pchelintseva, O.V. Fedotova, Izvestiya Saratovskogo Universiteta. New series.

- Series: Chemistry, Biology, Ecology, 22, 2, 128-132 (2020) (DOI: 10.18500/1816-9775-2022-22-2-128-132).
- L.M. Mironovich, L.K. Lyubaeva, E.D. Daeva, *Izvestiya Yugo-Zapadnogo Gosudarstvennogo Universiteta. Series: Engineering and Technology*, 7, 1(22), 131-137 (2017).
 - K.V. Lipin, O.V. Ershov, M.Yu. Belikov, S.V. Fedoseev, *Journal of Organic Chemistry*, 55, 2, 314-316 (2019) (DOI: 10.1134/S0514749219020216).
 - S. Kumari, V. Gupta, S. Singh, Y.K. Gupta, *Asian Journal of Research in Chemistry*, 11(6), 876-886 (2018) (DOI: 10.5958/0974-4150.2018.00153.0).
 - P.A. Gurevich, K.V. Lipin, T.G. Konstantinova, E.V. Martushova, *Herald of Technological University*, 22, 6, 12-14 (2019).
 - A.I. Sokolov, N.S. Baleeva, M.S. Baranov, *Bioorganic Chemistry*, 48, 5, 616-620 (2020) (DOI: 10.31857/S0132342322050244).
 - C. Tintori, G. Iovenitti, E.R. Ceresola, R. Ferrarese, C. Zamperini, A. Brai, G. Poli, E. Dreassi, V. Cagno, D. Lembo, F. Canducci, M. Botta, *PLoS One*, 13(6), Article e0198478 (2018) (DOI.org/10.1371/journal.pone.0198478).
 - A.G. Berezhnaya, V.V. Chernyavina, L.M. Astakhova, *Corrosion: Materials, Protection*, 2, 33-38 (2020) (DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-2-33-38).
 - S.M. Uvaisova, M.A. Babuev, U.M. Damirov, *Journal of Analytical Chemistry*, 78, 5, 420-426 (2023) (DOI: 10.31857/S004445022305016X).
 - O.-T. Matica, C. Musina (Borsaru), A. G. Brotea, E.-M. Ungureanu, M. Cristea, R. Isopescu, G.-O. Buica, A.C. Razus, *Symmetry*, 15, Article 752 (2023) (DOI: 10.3390/sym15030752).
 - S.A. Krasnova, Yu.A. Bogdanova, A.I. Sokolov, I.N. Myasnyanko, A.Yu. Smirnov, M.S. Baranov, *Bioorganic Chemistry*, 50, 1, 87-97 (2024) (DOI: 10.31857/S0132342324010089).
 - S.M. Uvaisova, M.A. Babuev, *Sorption and Chromatographic Processes*, 19, 3, 344-351 (2019) (DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/751).
 - P. Das, S. Ray, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 62, 1, 78-98 (2024) (DOI: 10.1002/jhet.4924).
 - Russian Federation Patent 2015137 (1994).
 - J.M. Thopson, *Infrared Spectroscopy*, Taylor&Francis, 2018, 195 p.
 - Yu. Bekker, *Spectroscopy, Technosphere*, 2009, 528 p.
 - Yu.A. Pentin, G.M. Kuramshina, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Mir, BINOM. Knowledge Laboratory, 2008, 398 p.
 - M.A. Kulikov, *Herald of Technological University*, 25, 4, 19-21 (2022) (DOI: 10.55421/1998-7072_2022_25_4_19).

© 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. ORCID: 0000-0001-8944-9522.

© М. А. Kulikov – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology and Ecology, Berezniki Branch of Perm National Research Polytechnic University, Berezniki, Perm Krai, Russia, kulikov.74@list.ru. ORCID: 0000-0001-8944-9522.

Дата поступления рукописи в редакцию – 15.04.25.

Дата принятия рукописи в печать – 16.06.25.