

М. А. Куликов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХАЛКОНОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТОФЕНОНОВ И 3-ФОРМИЛИНДОЛА

Ключевые слова: халкон, 3-нитроацетофенон, 4-хлор-3-нитроацетофенон, 3-формилиндол, конденсация, спектральные методы исследования.

Халконы много лет привлекают внимание ученых своими ценными физико-химическими и биологическими свойствами. Они являются родственниками природных биологически-активных веществ. Синтетические халконы нашли применение в медицине, органическом синтезе, сельском хозяйстве и в других сферах. По своей структуре халконы принадлежат к классу α, β -ненасыщенных кетонов. Для их получения предложены несколько методов, наиболее распространенный из них основан на реакции Кляйзена-Шмидта. Представленная работа посвящена изучению реакции 3-формилиндола с замещенными ацетофенонами и исследованию свойств образующихся халконов. В ходе исследования была разработана методика синтеза, выделения и очистки продуктов реакции. Контроль чистоты продуктов проводился методом тонкослойной хроматографии. Рассматриваемые халконы – твердые вещества желтого цвета с различными оттенками. Они нерастворимы в воде и растворимы в полярных органических растворителях. Для очищенных продуктов определены выходы, температуры плавления и значения R_f . При изучении строения синтезированных халконов использованы данные ИК-Фурье спектроскопии (KBr). В спектрах выделен ряд общих полос, подтверждающих их структурное родство, указаны отличительные особенности спектров. По полученным данным установлено, что этиленовый фрагмент в молекулах халконов находится в транс-конфигурации. Спектры халконов в ультрафиолетовой и видимой областях в изопропиловом спирте имеют интенсивное поглощение около 310 нм и слабое поглощение около 400 нм, отнесенные к поглощениям с участием π -электронов. Данный вывод сделан на основе анализа спектров, измеренных в концентрированной серной кислоте. Полученные результаты предлагаются к использованию при изучении свойств других халконов.

М. А. Kulikov

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF CHALCONES BASED ON SUBSTITUTED ACETOPHENONES AND 3-FORMYLINDOLE

Keywords: chalcone, 3-nitroacetophenone, 4-chloro-3-nitroacetophenone, 3-formylindole, condensation, spectral methods of research.

Chalcones have attracted the attention of scientists for many years due to their valuable physicochemical and biological properties. They are relatives of natural biologically active substances. Synthetic chalcones have found application in medicine, organic synthesis, agriculture and other fields. By their structure, chalcones belong to the class of α, β -unsaturated ketones. Several methods have been proposed for their preparation, the most common of which is based on the Claisen-Schmidt reaction. The presented work is devoted to the study of the reaction of 3-formylindole with substituted acetophenones and the study of the properties of the resulting chalcones. In the course of the study, a technique for the synthesis, isolation and purification of the reaction products was developed. The purity of the products was controlled by thin-layer chromatography. The chalcones under consideration are solid substances of yellow color with various shades. They are insoluble in water and soluble in polar organic solvents. The yields, melting points and R_f values were determined for the purified products. The structure of the synthesized chalcones was studied using IR Fourier spectroscopy (KBr) data. A number of common bands were isolated in the spectra, confirming their structural relationship, and distinctive features of the spectra were indicated. Based on the data obtained, it was established that the ethylene fragment in the chalcone molecules is in the trans-configuration. The spectra of chalcones in the ultraviolet and visible regions in isopropyl alcohol have intense absorption at about 310 nm and weak absorption at about 400 nm, attributed to absorptions involving π -electrons. This conclusion was made based on the analysis of the spectra measured in concentrated sulfuric acid. The results obtained are proposed for use in studying the properties of other chalcones.

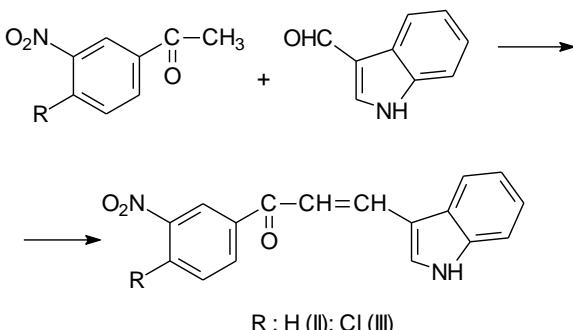
Представленная статья является продолжением работы [1] по исследованию свойств халконов, производных 3-формилиндола. Интерес к халконам обусловлен близостью их строения природным биологически-активным соединениям и наличием у них комплекса ценных свойств. Они нашли применение в медицине [2-7], в органическом синтезе [8-10], сельском хозяйстве [11-13] и в других областях. Поэтому синтез новых халконов и исследование их свойств, бесспорно, относится к актуальным и перспективным направлениям.

Цель работы:

- изучение конденсации 3-нитроацетофенона и 4-хлор-3-нитроацетофенона с 3-формилиндолом в условиях реакции Кляйзена-Шмидта;

- исследование физико-химических свойств синтезированных замещенных халконов.

Химизм образования халконов иллюстрирует следующая схема.



Экспериментальная часть

Исходные соединения (3-нитроацетофенон, 4-хлор-3-нитроацетофенон, 3-формилиндол) синтезированы по известным методикам.

Синтез халконов (I, II) проводился в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и термометром. В колбу помещали 6 ммоль замещенного ацетофенона, 6 ммоль 3-формилиндола и 30 см³ изопропилового спирта (ИПС). К полученной смеси при капывали раствор 12 ммоль NaOH в 10 см³ дистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивали в течение 4 часов. Температура во время синтеза не должна превышать 30 °C, в случае необходимости колбу охлаждали холодной водой. По окончании выдержки красно-коричневый раствор вылили в 100 см³ дистиллированной воды со льдом и нейтрализовали ледяной уксусной кислотой. Выделившийся халкон отфильтровали на стеклянном фильтре, промыли водой и высушили. Очистку продуктов проводили переосаждением их из растворов в ИПС водой. Характеристики синтезированных халконов после очистки представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики халконов

Table 1 – Characteristics of chalcones

Халкон	Внешний вид	Выход, %	T _{пл} , °C	R _f
(I)	Твердые вещества желтого цвета с различными оттенками	65	142-144	0,75
(II)		62	188-189	0,80

Материалы, приборы и программные продукты.

Материалы: стандартная химическая посуда из термостойкого стекла, пластиинки Silufol для тонкослойной хроматографии (ТСХ), фильтровальная бумага, растворители квалификации хч и чда.

Приборы: вакуум-сушильный шкаф VACUTherm VT-6130-М, ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201, спектрофотометр EcoView УФ-3200, прибор для определения температуры плавления Stuart SMP40.

Специализированные программные продукты: FSpec®, информационно-поисковая система по ИК спектроскопии ZAIR™, Uv-Vis Analyst®.

Контроль чистоты халконов проводился методом ТСХ (растворитель диметилформамид, элюент ИПС).

Интерпретацию результатов спектрального анализа проводили с использованием литературных источников [14-16].

Результаты и их обсуждение

В основе синтеза халконов (I) и (II) лежит реакция Кляйзена-Шмидта. Суть реакции заключается в конденсации ароматических альдегидов с метиленактивными соединениями в присутствии щелочного катализатора в водно-спиртовой среде. Реакция протекает при комнатной температуре, ее продолжительность определяется строением исходных соединений. В случае использованных прекурсоров

она составила 4 часа и контролировалась визуально по изменению окраски реакционной смеси. К окончанию синтеза получили темноокрашенные растворы красно-коричневого цвета. Для выделения продуктов их разбавили ледяной водой и нейтрализовали уксусной кислотой. Выделившиеся халконы отфильтровали, промыли водой и высушили. Для очистки соединения растворили при нагревании в ИПС и высадили дистиллированной водой, их чистоту контролировали методом ТСХ. В результате получили вещества желтого цвета с различными оттенками, растворимые в полярных органических растворителях.

В ИК спектрах синтезированных соединений (таблетки KBr) выделен ряд общих полос, подтверждающих их структурное родство (табл. 2). Отличительными особенностями являются поглощения валентных колебаний C–Cl и деформационных колебаний C–H в различно замещенных бензольных фрагментах. Наличие полос 972 и 963 см⁻¹ свидетельствует о том, что этиленовый фрагмент в молекулах находится в транс-конфигурации.

Таблица 2 – Данные ИК спектроскопии

Table 2 – IR spectroscopy data

Колебания	Частота, см ⁻¹	
	I	II
ν N–H	3167	3166
ν C–H ar	3042	3043
ν –CH=CH–	2979	2979
ν C=O	1691	1688
γ бензольного цикла	1618	1612
γ индольного цикла	1576	1577
ν as NO ₂	1525	1533
ν sy NO ₂	1350	1352
st C–Cl	-	1084
оор δ –CH=CH– транс-	972	963
оор δ C–H, 1,2,4-замещение	-	893, 839
оор δ C–H, 1,3-замещение	872, 788	-
оор δ C–H пиррольного цикла	763	754

Спектры замещенных халконов (I) и (II) в ультрафиолетовой и видимой области были записаны в ИПС. Спектры характеризуются наличием полосы интенсивного поглощения около 310 нм (308 нм для (I) и 310 нм для (II)) и полосы слабого поглощения около 400 нм для обоих соединений (рис. 1), которые следует отнести к поглощениям с участием π-электронов.

Коротковолновое поглощение указывает на электронные переходы с участием карбонильной группы и нитрогруппы, длинноволновый максимум – на поглощение в пределах хромофорной системы молекул. Влияние природы растворителя на спектральные характеристики в ультрафиолетовой и видимой областях изучено на примере соединения (I). В среде концентрированной серной кислоты характер спектра сохраняется (рис. 1), но наблюдается

батохромное смещение обоих максимумов до 339 и 471 нм соответственно. Причиной такого смещения служит протонирующее действие серной кислоты на молекулу халкона. Это подтверждает отнесение полос поглощения к переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ типа.

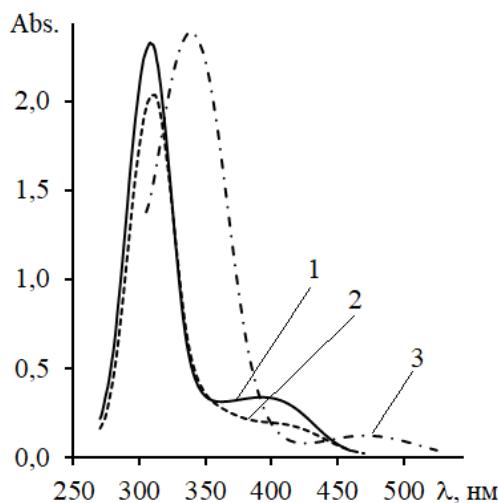


Рис. 1 – Спектры ультрафиолетовой и видимой области: 1 – халкон (I) в ИПС; 2 – халкон (II) в ИПС; 3 – халкон (I) в концентрированной H_2SO_4

Fig. 1 – Ultraviolet and visible spectra: 1 – chalcone (I) in IPA; 2 – chalcone (II) in IPA; 3 – chalcone (I) in concentrated H_2SO_4

Выводы

1. Конденсацией 3-формилиндола с 3-нитроацетофеноном и 4-хлор-3-нитроацетофеноном в условиях реакции Кляйзена-Шмидта синтезированы замещенные халконы, представляющие собой твердые вещества желтого цвета с различными оттенками. Предложены методика и условия их синтеза, разработан способ очистки целевых продуктов.

2. Для изучения строения синтезированных халконов использованы данные ИК-Фурье спектроскопии (KBr). В спектрах выделен ряд общих полос, подтверждающих их структурное родство. Отличительными особенностями спектров являются поглощения валентных колебаний $\text{C}-\text{Cl}$ и деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ в различно замещенных бензольных фрагментах. Наличие полос 972 и 963 cm^{-1} свидетельствует о том, что этиленовый фрагмент в молекулах находится в транс-конфигурации.

3. Спектры халконов в ультрафиолетовой и видимой областях в ИПС имеют интенсивное поглощение около 310 нм и слабое поглощение около 400 нм, отнесенные к поглощениям с участием π -электронов. В среде концентрированной серной кислоты характер спектров сохраняется, но наблюдается батохромное смещение обоих максимумов, что подтверждает отнесение электронных переходов к переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ типа.

Литература

1. М.А. Куликов, Вестник технологического университета, 24, 7, 21-24 (2021).
2. N.A. Abdul-Rida, K.M. Talib, Kimya Problemleri, 22, 2, 177-186 (2024) (DOI: 10.32737/2221-8688-2024-2-177-186).
3. M.K. Ibrayev, S.B. Akhmetova, A.T. Takibayeva, M.B. Issabayeva, A.O. Nurkenov, O.T. Seilkhanov, Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series, 3(95), 28-36 (2019) (DOI: 10.31489/2019Ch3/28-36).
4. А.Е. Варакутин, Е.А. Муравский, Д.В. Цыганов, И.Ю. Шинкарев, А.И. Самигуллина, Т.С. Купцова, Р.Н. Чупров-Неточин, А.В. Смирнова, А.А. Хомутов, С.В. Леонов, М.Н. Семенова, В.В. Семенов, Известия Академии наук. Серия химическая, 72, 7, 1632-1647 (2023).
5. С.Е. Синютина, А.Г. Шубина, Л.В. Розенблум, Вестник Тамбовского государственного технического университета, 27, 3, 442-448 (2021) (DOI: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.442-448).
6. Д.И. Поздняков, А.А. Вихорь, В.М. Руковиця, Э.Т. Оганесян, А.П. Плещень, А.А. Прокопов, Т.Ю. Татаренко-Козмина, Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии, 27, 2, 43-47 (2024) (DOI: 10.29296/25877313-2024-02-05).
7. 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).
8. Д.С. Мартинкевич, Е.Ф. Чернявская, В.А. Тарасевич, Известия НАН Беларуси. Серия химических наук, 57, 4, 431-437 (2021) (DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-4-431-437).
9. И.А. Бидусенко, Н.А. Черимичкина, Е.Ю. Шмидт, Б.А. Трофимов, Журнал органической химии, 53, 3, 459-460 (2017).
10. В.Д. Пак, Я.В. Быков, Н.Н. Яганова, А.А. Горбунов, В.А. Глушков, М.В. Дмитриев, П.А. Слепухин, Журнал органической химии, 53, 4, 557-562 (2017).
11. И.Н. Медведева, С.В. Чирков, Ж.А. Упилкова, Пермский аграрный вестник, 1(37), 58-67 (2022) (DOI: 10.47737/2307-2873_2022_37_58).
12. П.С. Одинцов, И.Н. Медведева, Известия Оренбургского государственного аграрного университета, 1(75), 29-32 (2019).
13. Я.В. Быков, С.А. Батуев, Н.Н. Яганова, В.Д. Пак, Г.Н. Никонов, Бутлеровские сообщения, 45, 3, 153-158 (2016).
14. J.M. Thompson, Infrared Spectroscopy, Taylor&Francis, 2018, 195 p.
15. Ю. Беккер, Спектроскопия, Техносфера, 2009, 528 с.
16. Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина, Основы молекулярной спектроскопии, Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008, 398 с.

References

1. M.A. Kulikov, Herald of Technological University, 24, 7, 21-24 (2021).
2. N.A. Abdul-Rida, K.M. Talib, Kimya Problemleri, 22, 2, 177-186 (2024) (DOI: 10.32737/2221-8688-2024-2-177-186).
3. M.K. Ibrayev, S.B. Akhmetova, A.T. Takibayeva, M.B. Issabayeva, A.O. Nurkenov, O.T. Seilkhanov, Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series, 3(95), 28-36 (2019) (DOI: 10.31489/2019Ch3/28-36).
4. A.E. Varakutin, E.A. Muravsky, D.V. Tsyganov, I.Yu. Shinkarev, A.I. Samigullina, T.S. Kuptsova, R.N. Chuprov-Netochin, A.V. Smirnova, A.A. Khomutov, S.V. Leonov, M.N. Semenova, V.V. Semenov, Proceedings of the Academy of Sciences. Chemical Series, 72, 7, 1632-1647 (2023).
5. S.E. Sinyutina, A.G. Shubina, L.V. Rosenblum, Bulletin of Tambov State Technical University, 27, 3, 442-448 (2021) (DOI: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.442-448).
6. D.I. Pozdnyakov, A.A. Vikhory, V.M. Rukovitsyna, E.T. Oganesyan, A.P. Pleten, A.A. Prokopov, T.Yu. Tatarenk-

- Kozmina, Issues of Biological, Medical and Pharmaceutical Chemistry, 27, 2, 43-47 (2024) (DOI: 10.29296/25877313-2024-02-05).
7. 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).
8. D.S. Martynkevich, E.F. Chernyavskaya, V.A. Tarasevich, Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Sciences Series, 57, 4, 431-437 (2021) (DOI: 10.29235/1561-8331-2021-57-4-431-437).
9. I.A. Bidusenko, N.A. Cherimichkina, E.Yu. Schmidt, B.A. Trofimov, Journal of Organic Chemistry, 53, 3, 459-460 (2017).
10. V.D. Pak, Ya.V. Bykov, N.N. Yaganova, A.A. Gorbunov, V.A. Glushkov, M.V. Dmitriev, P.A. Slepukhin, Journal of Organic Chemistry, 53, 4, 557-562 (2017).
11. I.N. Medvedeva, S.V. Chirkov, Zh.A. Upilkova, Perm Agricultural Bulletin, 1(37), 58-67 (2022) (DOI: 10.47737/2307-2873_2022_37_58).
12. P.S. Odintsov, I.N. Medvedeva, News of Orenburg State Agrarian University, 1(75), 29-32 (2019).
13. Ya.V. Bykov, S.A. Batuiev, N.N. Yaganova, V.D. Pak, G.N. Nikonov, Butlerovskie Sovetki, 45, 3, 153-158 (2016).
14. J.M. Thopson, Infrared Spectroscopy, Taylor&Francis, 2018, 195 p.
15. Yu. Becker, Spectroscopy, Technosphere, 2009, 528 p.
16. Yu.A. Pentyn, G.M. Kuramshina, Fundamentals of Molecular Spectroscopy, Mir, BINOM. Knowledge Laboratory, 2008, 398 p.

© **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.

© **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. ORCID: 0000-0001-8944-9522.

Дата поступления рукописи в редакцию – 04.04.25.

Дата принятия рукописи в печать – 16.06.25.