

М. А. Куликов

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ 3-НИТРО-3'-АМИНОХАЛКОНА И ЕГО АЗОПРОИЗВОДНОГО

Ключевые слова: халкон, 3-аминоацетофенон, 3-нитробензальдегид, азосоединение, реакция Кляйзена-Шмидта, реакция азосочетания, спектральные методы исследования, ДТА-ТГА.

Халконы, известные также как бензилиденацетофеноны и фенилстирилкетоны, относятся к важному классу органических молекул, структурную основу которых составляет 1,3-дифенилпроп-2-ен-1-он. Элементы структуры халкона часто встречаются в различных биологически активных соединениях природного и синтетического происхождения. Молекула халкона имеет два сильных электрофильных центра, что обусловило его применение в органическом синтезе. Синтез халконов проводится, преимущественно, с применением реакции Кляйзена-Шмидта, а также альтернативных методов. В качестве одного из путей модификации свойств халконов можно выделить синтез на их основе азосоединений. Представленная работа посвящена исследованию свойств 3-нитро-3'-аминохалкона и его азопроизводного с 2-гидроксихалконом. Синтез 3-нитро-3'-аминохалкона проведен по реакции Кляйзена-Шмидта из 3-аминоацетофенона и 3-нитробензальдегида. Продукт синтеза после перекристаллизации из смеси ДМФА + изопропиловый спирт представляет собой желтое твердое вещество с температурой плавления 148-150 °С. Его строение определено по данным ИК Фурье спектроскопии. Оптические свойства соединения изучены в среде ДМФА и серной кислоты. По результатам ДТА-ТГА определены пределы термической устойчивости вещества. Его разложение происходит при температуре выше 280 °С и сопровождается экзотермическим эффектом. На следующем этапе осуществлен синтез азосоединения из 3-нитро-3'-аминохалкона и 2-гидроксихалкона. Реакции диазотирования и азосочетания проводились по общим методикам получения азокрасителей. После переосаждения из ДМФА водой получили продукт оранжевого цвета, разлагающийся при температуре 187-189 °С. Строение азосоединения определено с использованием ИК Фурье спектроскопии. Ув-Vis спектры продукта имеют несколько полос поглощения. Они обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ электронными переходами, затрагивающими отдельные хромофорные участки в молекуле.

М. А. Kulikov

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PROPERTIES OF 3-NITRO-3'-AMINOCHALCONE AND ITS AZO DERIVATIVE

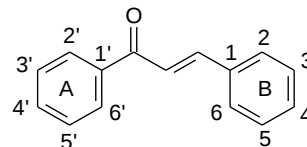
Keywords: chalcone, 3-aminoacetophenone, 3-nitrobenzaldehyde, azo compound, Claisen-Schmidt reaction, azo coupling reaction, spectral research methods, DTA-TGA.

Chalcones, also known as benzylideneacetophenones and phenylstyryl ketones, belong to an important class of organic molecules whose structural basis is 1,3-diphenylprop-2-en-1-one. Chalcone structural elements are frequently found in various biologically active compounds of natural and synthetic origin. The chalcone molecule has two strong electrophilic centers, which has led to its use in organic synthesis. Chalcones are synthesized primarily using the Claisen-Schmidt reaction, as well as alternative methods. One way to modify the properties of chalcones is to synthesize azo compounds from them. This work is devoted to the study of the properties of 3-nitro-3'-aminochalcone and its azo derivative with 2-hydroxychalcone. Synthesis of 3-nitro-3'-aminochalcone was carried out by the Claisen-Schmidt reaction from 3-aminoacetophenone and 3-nitrobenzaldehyde. The synthesis product after recrystallization from a mixture of DMF and isopropyl alcohol is a yellow solid with a melting point of 148-150 °C. Its structure was determined using FTIR spectroscopy. The optical properties of the compound were studied in DMF and sulfuric acid. The thermal stability limits of the substance were determined using the DTA-TGA results. Its decomposition occurs at temperatures above 280 °C and is accompanied by an exothermic effect. In the next step, the azo compound was synthesized from 3-nitro-3'-aminochalcone and 2-hydroxychalcone. The diazotization and azo coupling reactions were carried out according to general methods for the preparation of azo dyes. After reprecipitation from DMF with water, an orange product was obtained that decomposed at 187-189 °C. The structure of the azo compound was determined using Fourier transform IR spectroscopy. The UV-Vis spectra of the product exhibit several absorption bands. These are due to $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transitions affecting individual chromophore sites in the molecule.

Халконы, известные также как бензилиденацетофеноны и фенилстирилкетоны, относятся к важному классу органических молекул, структурную основу которых составляет 1,3-дифенилпроп-2-ен-1-он (I). Кольцо, непосредственно связанное с карбонильной группой, принято обозначать буквой А, второе кольцо – буквой В.

Элементы структуры халкона, часто встречаются в различных биологически активных молекулах природного и синтетического происхождения [1-7]. Молекула халкона имеет два сильных электрофиль-

ных центра, что обусловило его применение в органическом синтезе [8-12].



Синтез халконов проводится, преимущественно, с применением реакции Кляйзена-Шмидта, а также альтернативных методов [13-17]. Проблематике

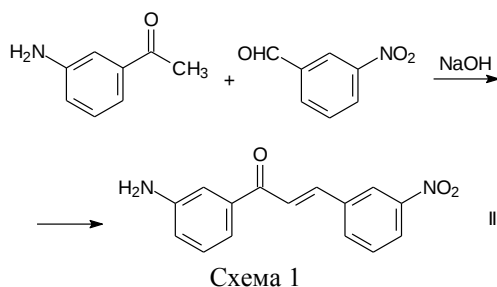
халконов посвящен ряд обзорных статей [18-20], что подтверждает востребованность, актуальность и перспективность данного направления. В качестве одного из путей модификации свойств халконов можно выделить синтез на их основе азосоединений [21,22].

Представленная работа ставит следующие цели:

- изучить реакцию образования халкона из 3-аминоацетофенона и 3-нитробензальдегида в присутствии гидроксида натрия и исследовать свойства образующегося 3-нитро-3'-аминохалкона;
- исследовать возможность получения азосоединения из 3-нитро-3'-аминохалкона (диазосоставляющая) и 2-гидроксихалкона (азосоставляющая).

Экспериментальная часть

Синтез 3-нитро-3'-аминохалкона (II) описывается следующей схемой 1.



7 ммоль 3-аминоацетофенона и 7 ммоль 3-нитробензальдегида перемешивали с 15 см³ изопропилового спирта в течение 5 минут. Затем добавили раствор 7 ммоль NaOH в 10 см³ дистиллированной воды и продолжили перемешивать при комнатной температуре еще в течение 2 часов. По окончании выдержки к реакционной смеси добавили немного льда, 25 см³ дистиллированной воды и 10 %-ную соляную кислоту до нейтральной реакции. Продукт реакции отфильтровали, промыли дистиллированной водой и высушили на воздухе. Его очистку провели перекристаллизацией из смеси изопропиловый спирт + диметилформамид (ИПС + ДМФА), взятых в соотношении 1:1. Получили твердое вещество желтого цвета с выходом 75 % и температурой плавления 148-150 °С (Stuart SMP40, 5 °С/мин). 3-Нитро-3'-аминохалкон не растворяется в воде, хорошо растворяется в сильнополярном ДМФА, существенно хуже растворяется в менее полярных растворителях.

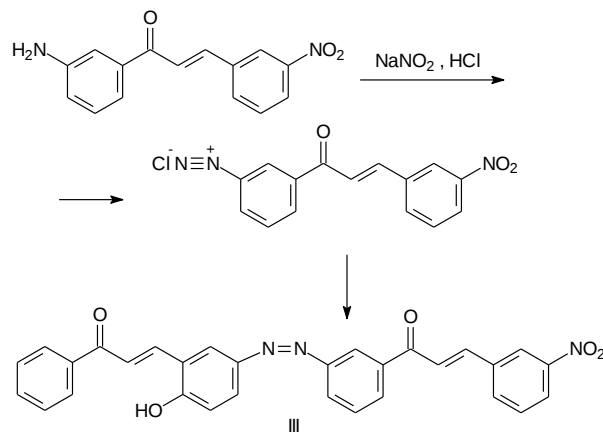
ИК спектр 3-нитро-3'-аминохалкона (II) (ФСМ 1201, 400-4000 см⁻¹, KBr): 3455, 3353 (ν N-H), 3067 (ar ν C-H), 2915 (ν -CH=CH-), 1659 (ν C=O), 1629 (δ NH₂), 1588, 1454 (ar C-C, C=C), 1524 (ν as NO₂), 1343 (ν sy NO₂), 1098, 1046 (ip δ C-H, 1,3-замещенный бензол), 980 (oor δ -CH=CH- транс-форма), 878, 780 (oor δ C-H, 1,3-замещенный бензол).

2-Гидроксихалкон синтезирован из ацетофенона и салицилового альдегида также с использованием реакции Кляйзена-Шмидта.

Синтез азохалкона (III) описывает схема 2.

Дiazотирование 2 ммоль 3-нитро-3'-аминохалкона провели нитритом натрия в среде разбавленной соляной кислоты при охлаждении льдом.

Контроль процесса осуществляли по йодокрахмальной и универсальной индикаторной бумаге.



2 ммоль 2-гидроксихалкона добавили к раствору 4 ммоль гидроксида натрия в 25 см³ дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения. Для охлаждения к полученному раствору добавили лед.

К охлажденному щелочному раствору 2-гидроксихалкона небольшими порциями добавили суспензию диазосоединения и перемешивали в течение 1 часа. Среда при этом должна оставаться щелочной. Затем к смеси добавили немного льда и нейтрализовали 10 %-ной соляной кислотой. Осадок отфильтровали, промыли на фильтре дистиллированной водой и высушили на воздухе.

Высушенный продукт растворили в ДМФА и осадки разбавлением раствора водой. Осадок отфильтровали, промыли дистиллированной водой, небольшим количеством ИПС и высушили. Получили вещество оранжевого цвета с выходом 72 %, разлагается при 187-189 °С. Азохалкон (III) нерастворим в воде, растворим в ДМФА, немного растворим в ИПС.

ИК спектр азосоединения (III) (ФСМ 1201, 400-4000 см⁻¹, KBr): 3402 (ν O-H), 3085 (ar ν C-H), 2932 (ν -CH=CH-), 1666 (ν C=O), 1603, 1485 (ar C-C, C=C), 1526 (ν as NO₂), 1350 (ν sy NO₂), 1294 (ν N=N транс-форма), 1182 (ν C-O ar C-OH), 1156 (ip δ C-H, монозамещенный бензол), 1090 (ip δ C-H, 1,3-замещенный бензол), 1020 (ip δ C-H, 1,2,4-замещенный бензол), 982 (oor δ -CH=CH- транс-форма), 898, 799 (oor δ C-H, 1,3-замещенный бензол), 826 (oor δ C-H, 1,2,4-замещенный бензол), 741 (oor δ C-H, монозамещенный бензол).

Результаты и их обсуждение

Синтез 3-нитро-3'-аминохалкона (II) основан на реакции 3-аминоацетофенона и 3-нитробензальдегида в водно-спиртовой среде в присутствии щелочного катализатора (реакция Кляйзена-Шмидта). Конденсация протекает при комнатной температуре и перемешивании. По мере протекания реакции продукт частично выделяется в осадок. Продолжительность реакции составила 2 часа и определена на основе ранее полученных экспериментальных данных. Для очистки вещества использована перекристаллизация из смеси ИПС + ДМФА,

из которой вещество хорошо кристаллизуется охлаждением. Продукт получается с хорошим выходом.

Спектр Uv-Vis 3-нитро-3'-аминохалкона (II) (EcoView УФ-3200, 300-500 нм,) в ДМФА характеризуется наличием сильного поглощения при 315 нм (рис. 1), отнесенного к $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходам в ацетофеноновом фрагменте молекулы. В данном растворителе поляризация халконового хромофора протекает слабо, и соответствующая полоса поглощения в длинноволновой области практически не прослеживается. При этом у ряда других халконов поглощение в области 400 нм проявляется сильной полосой. В среде концентрированной серной кислоты поляризация халконового хромофора усиливается, что вызывает интенсивный пик при 392 нм. Интенсивность коротковолнового поглощения при этом снижается, а его максимум соответствует 289 нм. Наиболее вероятной причиной этого является изменение электронных параметров молекулы в среде H_2SO_4 .

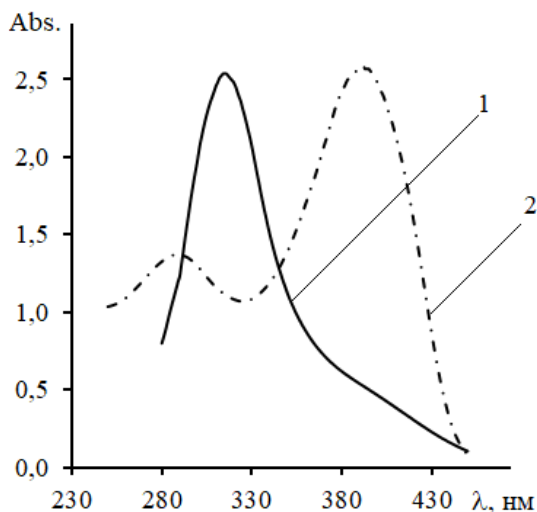


Рис. 1 – Спектры Uv-Vis 3-нитро-3'-аминохалкона: 1 – ДМФА; 2 – H_2SO_4

Fig. 1 – UV-Vis spectra of 3-nitro-3'-aminochalcone: 1 – DMFA; 2 – H_2SO_4

Оценку термической устойчивости 3-нитро-3'-аминохалкона (II) провели методом ДТА-ТГА (Thermoscan-2, 25-600 °C, 10 °C/мин, 50,4 мг). Полученные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 1.

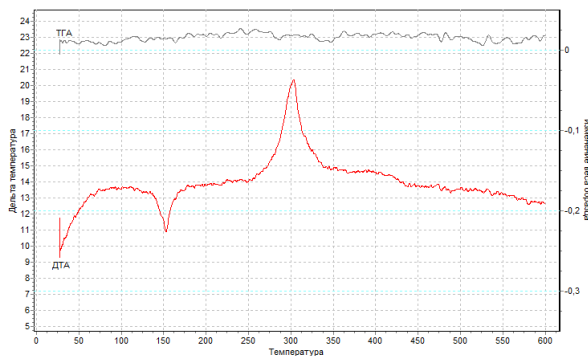


Рис. 2 – Термограмма 3-нитро-3'-аминохалкона

Fig. 2 – Thermogram of 3-nitro-3'-aminochalcone

Таблица 1 – Результаты ДТА-ТГА 3-нитро-3'-аминохалкона (II)

Table 1 – DTA-TGA Results for 3-Nitro-3'-aminochalcone (II)

Эффект	$t_{\text{нач.}},$ °C	$t_{\text{кон.}},$ °C	$\Delta t,$ °C	$\Delta m,$ %	$\Delta H,$ Дж/моль
эндо	149	152	0,9	0,0	150,0
экзо	281	303	4,7	15,4	3448,1

Согласно кривой ДТА, при нагревании вещество претерпевает два превращения. Первое превращение является эндотермическим, происходит при температуре около 150 °C, имеет малый тепловой эффект и сопровождается небольшим изменением температуры. Эти данные свидетельствуют о плавлении пробы, а отсутствие изменения массы на кривой ТГА указывает на ее стабильность. Второе превращение вещества наступает при температуре выше 280 °C и сопровождается значительным выделением тепла и убылью массы на 15,4 %. Наиболее вероятно, что в данных условиях проявляются окислительные свойства нитрогруппы.

На следующем этапе исследования была изучена возможность получения азосоединения из 3-нитро-3'-аминохалкона и 2-гидроксихалкона. В литературе [23,24] приводятся данные о получении азосоединений из гидроксихалконов, выступающих в роли азосоставляющей. Однако, информацию о структурах, в которых два халконовых фрагмента объединены с помощью азогруппы, в доступных источниках найти не удалось.

Диазотирование 3-нитро-3'-аминохалкона проходит в тех же условиях, что и диазотирование других активных ароматических аминов. При этом образуется суспензия диазосоли кремового цвета. Об окончании реакции судили по изменению окраски йодокрахмальной бумаги. Сочетание полученной диазосоли с 2-гидроксихалконом протекает гладко и заканчивается в течение часа. При этом образуется темно-красный раствор натриевой соли красителя с небольшим количеством кристаллического осадка. Для разложения натриевой соли смесь подкислили разбавленной соляной кислотой. После переосаждения из ДМФА водой получили краситель (III) оранжевого цвета.

Спектр Uv-Vis красителя (III), измеренный в ДМФА в диапазоне длин волн 300-600 нм, имеет интенсивное поглощение при 318 нм, менее интенсивное поглощение при 510 нм и плечо в области 370 нм (рис. 2). Указанные полосы связаны с электронными переходами с участием π электронов в отдельных хромофорных участках молекулы. В концентрированной серной кислоте спектр характеризуется наличием двух полос поглощения при 395 нм и 493 нм примерно равной интенсивности. Это может быть связано с особенностями влияния сильнокислотной среды на энергетику хромофорных систем в молекуле красителя (III).

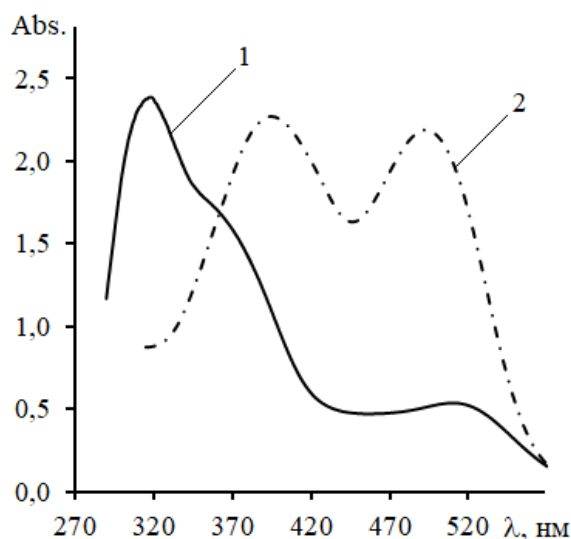


Рис. 2 – Спектры Uv-Vis красителя (III): 1 – ДМФА; 2 – H_2SO_4

Fig. 2 – UV-Vis spectra of dye (III): 1 – DMFA; 2 – H_2SO_4

Выводы

1. В работе с использованием реакции Кляйзена-Шмидта синтезирован 3-нитро-3'-аминохалкон в виде твердого вещества желтого цвета. Изучен ряд его физико-химических свойств. Для соединения получены данные ИК Фурье и Uv-Vis спектроскопии, а также результаты ДТА-ТГА.

2. Показана потенциальная возможность получения азосоединения из 3-нитро-3'-аминохалкона и 2-гидроксиалкона. Предложен метод синтеза, выделения и очистки продукта, изучен ряд его физико-химических и спектральных свойств. Метод может быть распространен на получение других родственных соединений.

Литература

1. А.М. Колобков, В.И. Павловский, Вестник Томского государственного университета. Химия, 39, 85-93 (2025) (DOI: 10.17223/24135542/39/6).
2. Н.Н. Степкина, А.В. Великородов, Фундаментальные исследования. Технические науки, 11, 505-510 (2015).
3. C. B. Patil, S.K. Mahajan, S.A. Katti, Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 1(3), 11-22 (2009).
4. Ya. Ouyang, Ju. Li, X. Chen, X. Fu, S. Sun, Q. Wu, Biomolecules, 11, 894 (2021) (DOI: 10.3390/biom11060894).
5. S.J. Bunu, O. Miediegha, E.V. Awala, D. Alfred-Ugbenbo, B. Haruna, C.O. Usifoh, Biomedical journal of scientific & technical research, 55, 2, 46709-46720 (2024) (DOI: 10.26717/BJSTR.2024.55.008662).
6. B.Ja. Lumbiny, M.R. Khatun, M.A. Islam, World Wide Journal of Multidisciplinary Research and Development, 8(04), 11-17 (2022) (DOI: 10.17605/OSF.IO/ZDQW4).
7. N.A. Abdul-Rida, K.M. Talib, Chemical problems, 2(22), 177-186 (2024) (DOI: 10.32737/2221-8688-2024-2-177-186).
8. И.А. Бидусенко, Н.А. Черимичкина, Е.Ю. Шмидт, Б.А. Трофимов, Журнал органической химии, 53, 3, 459-460 (2017).
9. И.Г. Мамедов, В.Н. Хрусталева, Журнал органической химии, 60, 12, 1204-1208 (2024) (DOI: 10.31857/S0514749224120039).

References

10. А.Ю. Бушуева, Е.В. Шкляева, Г.Г. Абашев, Журнал прикладной химии, 83, 8, 1339-1343 (2010).
11. V.K. Magar, L. Sonawane, K. Karna B, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Research, 19, 4, 10-21 (2020).
12. Я.А. Карибян, Вестник Российско-Армянского (Славянского) университета: физико-математические и естественные науки, 2, 38-46 (2024) (DOI: 10.24412/1829-0450-fm-2024-2-38-46).
13. V. Enchev, A.Y. Mehandzhyski, International Journal of Quantum Chemistry, 117, e25365 (2017) (DOI: 10.1002/qua.25365).
14. M.M. Fahad, M.G. Abd-Almutalib Al-Mosawy, H.M. Marhoon, International Journal of Health and Medical Research, 4, 2, 63-71 (2025) (DOI: 10.58806/ijhmr.2025.v4i2n01).
15. M. Durairaj, S. Sivakumar, G. Shanmugam, International Journal for Research in Applied Chemistry and Engineering Technology, 6, 5, 2311-2315 (2018) (DOI: 10.22214/ijraset.2018.5379).
16. R. Paul, S. Sen, D. Adak, A. Porey, Sh. Das, Journal of Propulsion Technology, 44, 6, 466-477 (2023).
17. K. Dhankhar, D.P. Pathak, Saudi Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences, 5, 6, 512-526 (2019) (DOI: 10.36348/sjimps.2019.v05i06.008).
18. R.K. Banoth, A. Thatikonda, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 11, 2, 546-555 (2020) (DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.11(2).546-55).
19. Ja. Kolambe, Yo. Shinde, K.P. Jain, G. Sinwal, Iconic Research and Engineering Journals, 7, 6, 246-252 (2023).
20. V.Ch. Basappa, S. Ramaiah, S. Penubolu, A.K. Kariyappa, Biointerface Research in Applied Chemistry, 12, 1, 180-195 (2022) (DOI: 10.33263/BRIAC121.180195).
21. M.M. Makhlof, A.S. Radwan, M.R.E. Aly, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 332, 465-474 (2017) (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.09.025).
22. R.M. Rohini, D. Kalpana, D. Simi, Der Pharma Chemica, 7, 1, 77-83 (2015).
23. H.A. Khdera, S.Y. Saad, A. Moustapha, F. Kandil, Arkivoc, 202312010 (2023) (10.24820/ark.5550190.p012.010).
24. H.A. Khdera, Current Chemistry Letters, 13, 477-482 (2024) (DOI: 10.5267/j.ccl.2024.3.002).

9. I.G. Mamedov, V.N. Khrustalev, *Journal of Organic Chemistry*, 60, 12, 1204–1208 (2024) (DOI: 10.31857/S0514749224120039).
10. A.Yu. Bushueva, E.V. Shklyueva, G.G. Abashev, *Journal of Applied Chemistry*, 83, 8, 1339–1343 (2010).
11. V.K. Magar, L. Sonawane, K. Karna B, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Research*, 19, 4, 10–21 (2020).
12. Ya.A. Karibyan, *Bulletin of the Russian-Armenian (Slavic) University: Physical, Mathematical, and Natural Sciences*, 2, 38–46 (2024) (DOI: 10.24412/1829-0450-fm-2024-2-38-46).
13. V. Enchev, A.Y. Mehandzhyski, *International Journal of Quantum Chemistry*, 117, e25365 (2017) (DOI: 10.1002/qua.25365).
14. M.M. Fahad, M.G. Abd-Almutalib Al-Mosawy, H.M. Marhoon, *International Journal of Health and Medical Research*, 4, 2, 63–71 (2025) (DOI: 10.58806/ijhmr.2025.v4i2n01).
15. M. Durairaj, S. Sivakumar, G. Shanmugam, *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 6, 5, 2311–2315 (2018) (DOI: 10.22214/ijraset.2018.5379).
16. R. Paul, S. Sen, D. Adak, A. Porey, Sh. Das, *Journal of Propulsion Technology*, 44, 6, 466–477 (2023).
17. K. Dhankhar, D.P. Pathak, *Saudi Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences*, 5, 6, 512–526 (2019) (DOI: 10.36348/sjmps.2019.v05i06.008).
18. R.K. Banoth, A. Thatikonda, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 11, 2, 546–555 (2020) (DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.11(2).546-55).
19. Ja. Kolambe, Yo. Shinde, K.P. Jain, G. Sinwal, *Iconic Research and Engineering Journals*, 7, 6, 246–252 (2023).
20. V.Ch. Basappa, S. Ramaiah, S. Penubolu, A.K. Kariyappa, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12, 1, 180–195 (2022) (DOI: 10.33263/BRIAC121.180195).
21. M.M. Makhoulouf, A.S. Radwan, M.R.E. Aly, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 332, 465–474 (2017) (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2016.09.025).
22. R.M. Rohini, D. Kalpana, D. Simi, *Der Pharma Chemica*, 7, 1, 77–83 (2015).
23. H.A. Khdera, S.Y. Saad, A. Moustapha, F. Kandil, *Arkivoc*, 202312010 (2023) (10.24820/ark.5550190.p012.010).
24. H.A. Khdera, *Current Chemistry Letters*, 13, 477–482 (2024) (DOI: 10.5267/j.ccl.2024.3.002).

© **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 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 – 19.05.26.

Дата принятия рукописи в печать – 04.06.26.