

УДК 541.49+543.4

СИНТЕЗ ТА РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ САЛІЦИЛІДЕНГІДРАЗОНІВ

Сливка М.В., Лесков С.В., Кушнір Л.М., Хрипак С.М.

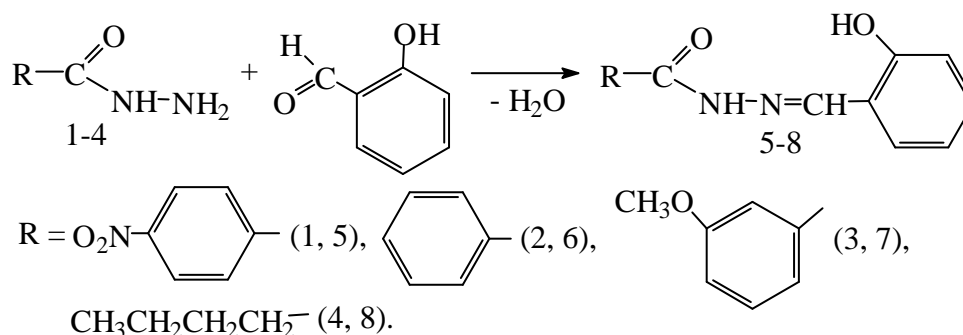
Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. О. Фединця 53/1

В літературі описане широке використання гідразонів в аналітичній хімії якості комплексо-утворювачів [1-3]. Метою нашої роботи була розробка загальної методики синтезу саліциліденгідразонів аліфатичних та ароматичних карбонових кислот, вивчення їх реакційної здатності на прикладі комплексо-утворення з цинком за допомогою квантово-хімічних методів, а

також вивчення узгодженості розрахункових та експериментальних даних.

Так, у процесі дослідження взаємодії гідразидів карбонових кислот (**1-4**) із саліциловим альдегідом, нами відмічено, що оптимальним для отримання з високим виходом кінцевих продуктів (**5-8**) є співвідношення вихідних речовин: гідразидів (**1-4**) : саліциловий альдегід = 1 : 1.2.

Схема 1



Реакцію проводили шляхом нагрівання в середовищі етилового спирту протягом однієї години. Кінцеві гідразони (**5-8**) випадають в осад після охолодження реакційної суміші. Слід відзначити, що у випадку аліфатичного замісника відмічено високу розчинність гідразону (**8**) – для виділення останнього необхідно упарити розчинник до мінімальної кількості. Надлишок саліцилового альдегіду видаляється шляхом промивання на фільтрі діетиловим етером. Вихід гідразонів (**5-8**) становить 72-90 %; контроль за чистотою проводився методом ТШХ.

Синтезовані саліциліденгідразони (**5-8**) були використані нами як модельні

об'єкти для вивчення комплексоутворення органічних лігандів із металами (на прикладі цинку). Так, з огляду на геометрію молекул гідразонів (**5-8**), можливе їх існування у двох формах (син- та анти- ізомери) (рис. 1) [4]. Квантово-хімічні розрахунки* загальної потенційної енергії показали (табл. 1), що існування цих двох форм є практично рівноімовірним, так як різниця їх потенційної енергії є мінімальна, що підтверджується експериментальними дослідженнями, зокрема спів-відношенням інтегральних кривих в спектрі ПМР для протонів син- та анти- форми деяких гідразонів [4].

Примітка. * - Квантово-хімічні розрахунки проводили програмою NuserChem-6 за допомогою напівемпіричного методу РМЗ (необмежена функція Хартрі-Фока; повне узгодження градієнту енергії методом Поляка).

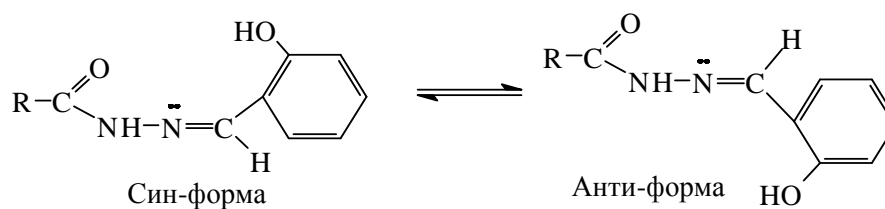


Рис. 1. Геометричні форми саліциліденгідразонів (5-8).

Таблиця 1. Квантово-хімічні характеристики сполук (5-8).

Сполука	Потенційна енергія, ккал/моль		Е _{нвмо} , еВ	Загальний точковий заряд атомів, що приймають участь в циклоутворенні, δ_{A+B}	Точковий заряд атомів циклу (А), δ_A
	Син-форма	Анти-форма			
5	-80355	-80362	9.19	-0.399	-0.082
6	-63499	-63496	9.10	-0.420	-0.082
7	-73712	-73710	8.87	-0.464	-0.082
8	-59492	-59488	8.89 (8.68±0.18*)	-0.487	-0.078

*Примітка. Квантово-хімічні розрахунки частини молекули (розширення до Csp^3-Csp^3 -зв'язку).

Проаналізувавши дані квантово-хімічних розрахунків (табл. 1) сполук (5-8), можна зробити висновок, що в цілому акцепторний характер замісника в гідрозидних (1-4) сприяє комплексоутворенню гідрозонів (5-8) із металами.

Так, гідрозони (5-8) являються тридентантними лігандами; склад їх комплексу з цинком (2:1) було експериментально встановлено в раніше описаних роботах [3, 5, 6].

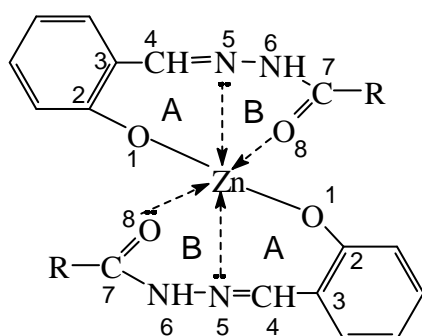


Рис. 2. Схематичне зображення комплексів цинку із сполуками (5-8).

Мірою акцепторного впливу замісника (R) (рис. 2) є загальний точковий заряд атомів №№ 1-8, що приймають участь у циклоутворенні. Згідно даним таблиці 1

найбільш електронно-акцепторний замісник є в сполуці (5). Цікавим також є той факт, що акцепторна дія замісника (R) практично не поширюється на сумарний перерозподіл точкових зарядів атомів №№ 1-5 більш віддаленого циклу (A) (рис. 2). З іншого боку, мірою потенціалу іонізації є енергія нижчої вакантної молекулярної орбіталі (Е_{нвмо}) [7]. Згідно даним таблиці 1 найбільше значення Е_{нвмо} спостерігається для сполуки (5), тобто для найбільш електронно-акцепторного замісника; також спостерігається певна кореляція значень Е_{нвмо} та δ_{A+B} для ароматичних гідрозонів (5-7). Аномально високе значення Е_{нвмо} для аліфатичного гідрозону (8) можна пояснити високим парціальним вкладом аліфатичного замісника в сумарну Е_{нвмо} молекули гідрозону порівняно з ароматичними замісниками. Так, при аналогічних розрахунках частини молекули гідрозону (8) (розширення до Csp^3-Csp^3 -зв'язку) в першому наближенні Е_{нвмо} становила меншу величину, яка в цілому узгоджується із загальною кореляцією Е_{нвмо}- δ_{A+B} .

Напівемпіричним квантово-хімічним методом РМЗ було зроблено геометричну

оптимізацію кінцевого комплексу сполуки (5) із Цинком (рис. 3). В результаті було побудовано просторову модель комплексу,

яка дає можливість для подальшого вивчення структури його іонного асоціату із основними барвниками.

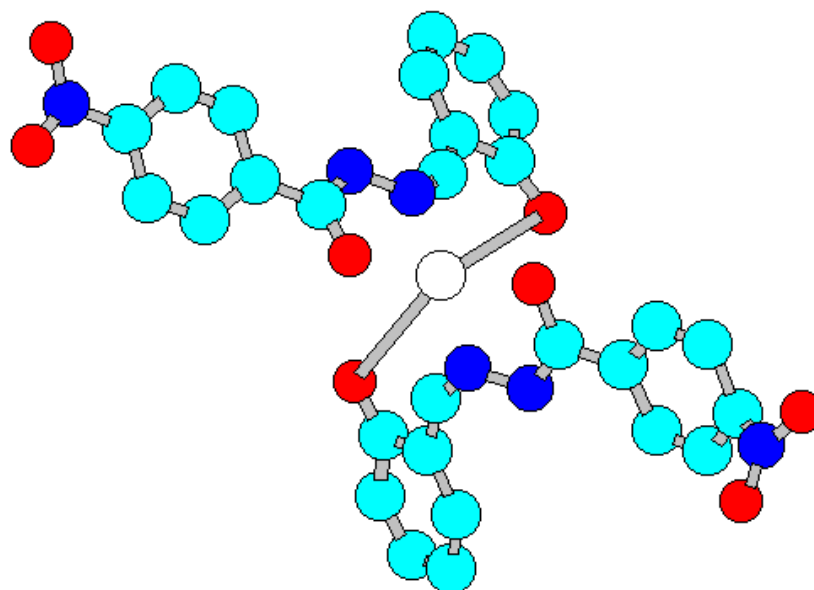


Рис. 3. Просторова модель комплексу сполуки (5) з Цинком, створена на основі квантово-хімічних розрахунків.

З метою вивчення можливості використання квантово-хімічних розрахунків для оцінювання реакційної здатності саліциліденгідразонів було досліджено їх комплексоутворення з цинком в присутності основного барвника (астрафлосину бромід) при однакових умовах (загальний об'єм: 5 мл. Розчин хлориду цинку: $C=10^{-3}$ М, $V = 0.5$ мл; буферна суміш на основі тетраборату

натрію: $pH = 9.18$; $V = 4.1$ мл; екстракція толуеном ($V = 5$ мл) протягом 60 с; товщина кювети $l = 3$ мм), аналогічно описаним методикам [3, 5, 6]. В результаті було отримано дані оптичної густини (таблиця 2) відповідних іонних асоціатів (ІА), яка може бути використана для експериментального оцінювання реакційної здатності гідразонів (5-8).

Таблиця 2. Оптична густина ІА гідразонів (5-8), Цинку та АФ.

ІА гідразону, АФ та Цинку	$A_{\text{експ}}$	$A_{\text{холост}}$	ΔA
5	0.350	0.060	0.290
6	0.285	0.045	0.240
7	0.230	0.065	0.165
8	0.115	0.025	0.090

При аналізі експериментальних даних (таблиця 2) та даних квантово-хімічних розрахунків (таблиця 1) можна зробити висновок про повну кореляцію експериментальних та теоретичних даних для ароматичних саліциліденгідразонів. Зокрема, із збільшенням потенціалу іонізації та електроноакцепторних властивостей гідразонів (5-8) їх реакційна здатність в реакціях комплексоутворення зростає.

Експериментальна частина

Гідразиди карбонових кислот (1-4) отримували аналогічно методиці [8].

Елементний аналіз на Нітроген відповідає розрахованому. Тонкошарова хроматографія проводилась на пластинках "Sorbfil" в системі розчинників: етанол – діетиловий етер = 1 : 3 при 20 °С.

Саліциліденгідрозони карбонових кислот (5-8). До гідразиду карбонової кислоти (0.010 моль), розчиненого в мінімальній кількості етанолу доливають 1.68 мл саліцилового альдегіду і кип'яють протягом 1 години. Цільовий продукт, який випадає в осад при охолодженні чи внаслідок максимального упарювання розчинника, промивають на фільтрі діетиловим етером, висушують на повітрі і далі використовують без попередньої очистки.

Саліциліденгідрозон 4-нітробензенової кислоти (5)

Вихід 90 %; Тпл 278-280 (з реакційної суміші); Rf= 0.678.

Саліциліденгідрозон бензенової кислоти (6).

Вихід 82 %; Тпл 192-193 (з реакційної суміші); Rf= 0.0.851.

Саліциліденгідрозон 3-метоксибензенової кислоти (7).

Вихід 80 %; Тпл 181-182 (з реакційної суміші); Rf= 0.884.

Саліциліденгідрозон пентанової кислоти (8).

Вихід 72 %; Тпл 142-144 (з реакційної суміші); Rf= 0.918.

Література

1. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. – М.: Наука, 1990. – 112с.
2. Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыкин. Гидразоны. – М.: Наука. – 1974. – 415с.
3. Чундак С.Ю. Координационная химия d-металлов с полидентантными производными гидразина. // Дисс. доктора хим. Наук (01.00.01. – неорганическая химия). – Київ, ІЗНХ НАН України, 1996. – 313с.
4. Хрипак С.М., Сливка М.В., Орисик С.І., Чундак С.Ю., Зборовський Ю.Л., Станінець В.І. Синтез та використання триазольмісних гідрозонів. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. - В.5. – 2000. - С.97-99.
5. Савчин О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І. Комплексоутворення та екстракція d-елементів з саліциліденгідрозонами карбонових кислот. II. Екстракційно-фотометричне визначення Феруму. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. - В.5. – 2000. - С.61-65.
6. Савчин О.І., Чундак С.Ю., Студеняк Я.І. Комплексоутворення та екстракція d-елементів з саліциліденгідрозонами карбонових кислот. II. Екстракційно-фотометричне визначення Феруму. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. - В.7. – 2002. - С.81-88.
7. Цирельсон В.Г., Бобров М.Ф., Апостолова Е.С., Михайлюк А.И. Лекции по квантовой химии. РХТУ, 1998. –350 с.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия. – 1961. – 944с.

SYNTHESIS AND REACTIONAL ABILITY OF SALICYLIDENHYDRAZONES

Slivka M.V., Leskov C.V., Kushnir L.M., Khripak S.M.

The procedure of preparation of salicylidenhydrazones had been improved. Kvantovo-chemical characteristics of above mentioned compounds (which can indicate their reactional ability) had been calculated. It was shown, that calculated data had been correlated with experimehtal data.