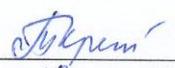


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ  
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ  
Заведующий кафедрой  
д.х.н.

 Т.А. Кремлева  
18 июня 2019г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
(магистерская диссертация)

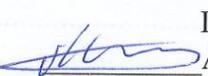
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИМИНОВ НА ОСНОВЕ САЛИЦИЛОВЫХ  
АЛЬДЕГИДОВ И ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ГЛИЦИНА  
04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу  
студентка 2 курса  
очной формы обучения

 Звезда  
Алина  
Николаевна

Научный руководитель  
к.х.н.

 Ширяев  
Алексей  
Александрович

Рецензент  
доцент кафедры  
неорганической и физической химии  
Института химии ТюмГУ,  
к.х.н., доцент

 Бурханова  
Татьяна  
Михайловна

г. Тюмень, 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	5
1.1 Таутомерия .....	5
1.2 Спектры поглощения. ....	9
1.3 Спектры люминесценции.....	10
1.4 Фотохромизм и термохромизм .....	11
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	14
2.1 Объекты и методы исследования .....	14
2.1.1 Используемые реактивы .....	14
2.1.2 Очистка веществ .....	15
2.1.3 Идентификация и анализ веществ .....	17
2.2 Синтетическая часть .....	18
2.2.1. Синтез этилового эфира глицина в виде гидрохлорида .....	18
2.2.2 Синтез иминов. ....	19
2.3 Исследования оптических свойств иминов .....	21
2.3.1 Электронные спектры поглощения (УФ-спектры).....	21
2.3.2 Спектры люминесценции.....	24
2.3.3 Титрование иминов кислотой и основанием .....	24
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	33
ВЫВОДЫ.....	49
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	50
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	56

## ВВЕДЕНИЕ

В течение многих лет основания Шиффа широко использовались в области аналитической химии [1] в качестве датчиков на токсичные ионы [2,3], в составе молекулярных запоминающих устройств [4,5]. Они применялись в области катализа [6], электрохимии [7], магнетохимии [8], в асимметричном синтезе, в реакциях эпоксидирования [9]. Основания Шиффа проявили биологическую активность, включая противогрибковые, антибактериальные, противомаларийные, антипролиферативные, противовоспалительные, противовирусные и жаропонижающие свойства [10]. Ряд иминов нашел практическое применение в качестве люминофоров [11].

Относительно простой синтез и возможность варьирования их структуры путем различных комбинаций исходных альдегидов и аминов привлекли внимание исследователей к азометинам как модельным соединениям, пригодным для изучения разнообразных зависимостей [11].

В литературе найдено множество информации по синтезу и свойствам оснований Шиффа с арильными радикалами. Имины, полученные из алкильных аминов, изучены в меньшей степени ввиду сложности их получения. Сообщалось о том, что синтезы иминов с алкильными радикалами оказывались провальными в виду из неустойчивости к влаге. В нашем случае замена карбоксиэтильной группы на сложноэфирную повышает устойчивость продуктов реакции к воздействию внешних факторов.

С другой стороны, известно, что основания Шиффа, полученные из хиральных альфа-аминокислот, способствуют рацемизации хирального центра [12,13]. Они ведут себя как тридентантные лиганды. Эффективность процесса зависит от природы альдегида или кетона, но, как оказалось, заметно повышается при использовании производных салицилальдегида [13].

Таким образом, синтез и исследование свойств иминов на основе салициловых альдегидов и этилового эфира глицина является актуальной задачей. Целью данной работы было получение нового семейства иминов из салициловых альдегидов и этилового эфира глицина и изучение их оптических свойств. В связи с этим нами решались следующие задачи:

1. синтез этил{[(2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата, этил{[(5-бром-2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата, этил{[(5-метокси-2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата и этил{[(5-нитро-2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата.

2. Исследование полученных соединений и подтверждение их структуры спомощью  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

3. Исследование оптических свойств иминов в разных растворителях.

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Основания Шиффа - N-замещенные имины, имеют общую формулу  $\text{aryl-CH} = \text{N-R}$ , в которой азот связан с арильной или алкильной группой. Подкласс шиффовых оснований, синтезируемых из анилина и его производных и карбонильных соединений, то есть N-фенилимины, называются анилами.

Существуют две основные причины, привлекающие внимания ученых к анилам. Во-первых, данные соединения могут быть относительно легко получены с помощью одностадийной процедуры синтеза путем конденсации альдегидов с аминами. Во-вторых, многие из этих соединений проявляют таутомерные перегруппировки из-за внутримолекулярного переноса протона между формами енол-имины (ОН) и кето-енамина (NH). Анилы, у которых наблюдается данное явление, обладают полезными сольвато-, ионо-, термо- и фотохромными свойствами [14,15].

### 1.1 Таутомерия

Анилы представляют интерес из-за наличия внутримолекулярной водородной связи, образованной между атомами кислорода и азота. Фактически существует равновесие между ОН и NH формами. В зависимости от положения атома водорода в этой связи  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$  анилы проявляют две таутомерные формы: енол-иминную (I) и кето-енаминную (III) формы. Кроме того, таутомеры I и III могут существовать в форме цвиттер-иона (II), характеризующемся наличием ионной связи между атомами азота и водорода ( $\text{N}^+-\text{H}\cdots\text{O}^-$ ) (рис. 1).

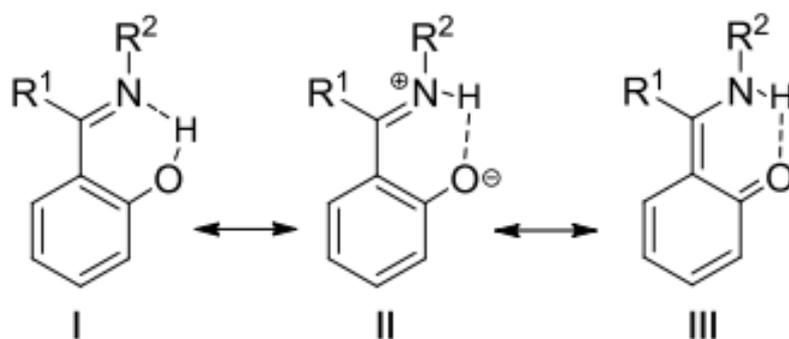


Рисунок 1. Кето-енольная таутомерия. Енол-иминная форма (I), цвиттер-ион (II), кето-енаминная форма(III).

Известно, что это явление возникает под действием внешних факторов таких как: облучение, температура и давление[16] .

В анилах процессы переноса протонов возникают в основном и возбужденном состояниях как в растворе, так и в твердом состоянии. Для большинства анилов форма OH обычно более стабильна, чем форма NH, в газовой фазе и в растворах при комнатной температуре. В растворе таутомерное равновесие зависит от концентрации имида и полярности растворителя. В большинстве случаев у анилов, в твердом состоянии протон локализован на атоме кислорода. Однако в некоторых случаях положение протона разупорядочено в двух местах - у атомов N и O [17]. Найдена информация о том, что подробный анализ молекулярной геометрии выявил преобладание цвиттер-ионной формы в твердом состоянии, которая стабилизируется в кристаллах за счет электростатических межмолекулярных взаимодействий [18]. Известно также несколько примеров оснований Шиффа с водородом только у атома азота [19,20].

На положение равновесий енолимин-кетоенаминов существенно влияют полярность растворителя и специфические взаимодействия с молекулами растворителя [21,22]. Рассчитанные дипольные моменты для форм NH обычно больше, чем для таутомеров OH. Таким образом, полярные растворители смещают равновесие в сторону кето-енаминовой формы [23,24], что сопровождается появлением дополнительной полосы в спектрах поглощения с  $k_{max} > 400$  нм. Эффект растворителя не коррелирует с

относительной диэлектрической проницаемостью растворителя из-за возможных специфических взаимодействий растворенного вещества с растворителем.

Антонов и др. [25,26] разделили растворители на несколько групп после изучения таутомерии оснований Шиффа:

1. Растворители, взаимодействующие с имидами по схеме таутомер- $\text{H}\cdots\text{OH}$ -растворитель. Подвижный протон таутомера взаимодействует с кислородом растворителя. Данная картина наблюдается в растворах иминов в полярных растворителя, таких как этиловый спирт, метиловый спирт и вода;

2. Растворители, взаимодействующие с имидами по схеме таутомер- $\text{O}\cdots\text{H}$ -растворитель. Кислород из  $-\text{OH}$  группы имида взаимодействует с протоном/протонами растворителя. Данный типа взаимодействия встречается в растворах хлороформа и дихлорметана;

3. Растворители, взаимодействующие с имидами по схеме таутомер- $\text{H}\cdots\text{O}=\text{}$ растворитель. Взаимодействие подвижного протона имида и карбонильного кислорода растворителя. В данном случае речь идет о растворах иминов в ацетоне и ДМСО;

4. Растворители, которые не участвуют в определенных взаимодействиях, такие как четыреххлористый углерод и бензол.

На рисунке 2 показано взаимодействие таутомерных форм  $\text{OH}$  и  $\text{NH}$  анилов с молекулами метанола.

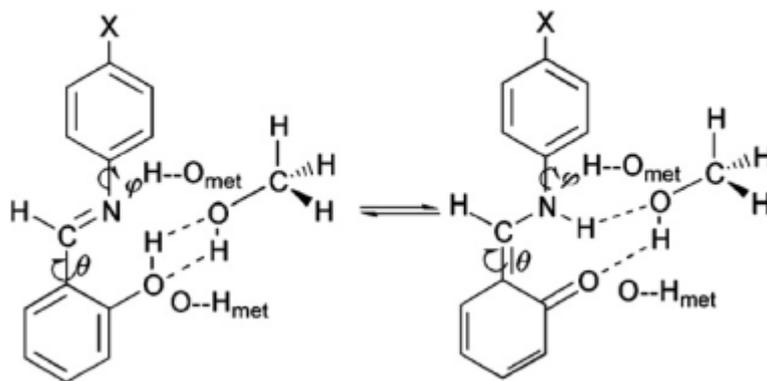


Рисунок 2. Сольватация анилов метиловым спиртом

Здесь наблюдается взаимодействие, описанное в пункте 1. В этом случае сольватация кета-енаминной формы энергетически более выгодна с точки зрения геометрии пространственного взаимодействия, так как образование восьмичленного цикла выгоднее, чем четырехчленного [27].

Еще одна особенность наблюдается при введении в N-фенильное кольцо нитрогруппы. Введение  $-\text{NO}_2$  в ароматическое кольцо в *para*-положение к гидроксигруппе вызывает сквозной резонансный эффект между электронодонорной группой  $\text{OH}$  и двумя электронно-акцепторными группами (*para*- $\text{NO}_2$  и *орто*- $\text{C}=\text{N}$ -) (рис. 3). Из-за двойного эффекта резонанса атом кислорода в группе  $\text{OH}$  становится более положительным а атом водорода более кислым, вследствие чего перенос протона на азот группы  $-\text{CH}=\text{N}$ - становится выгоднее. Это, в свою очередь, приводит к новой вариации внутримолекулярного переноса заряда. Результаты компьютерных расчетов указывают на наличие дополнительной хиноидной резонансной структуры в равновесии таутомеров данных соединений, причем суммарная доля кето-форм в равновесной системе, согласно исследованиям преобладает над долей енольной формы.

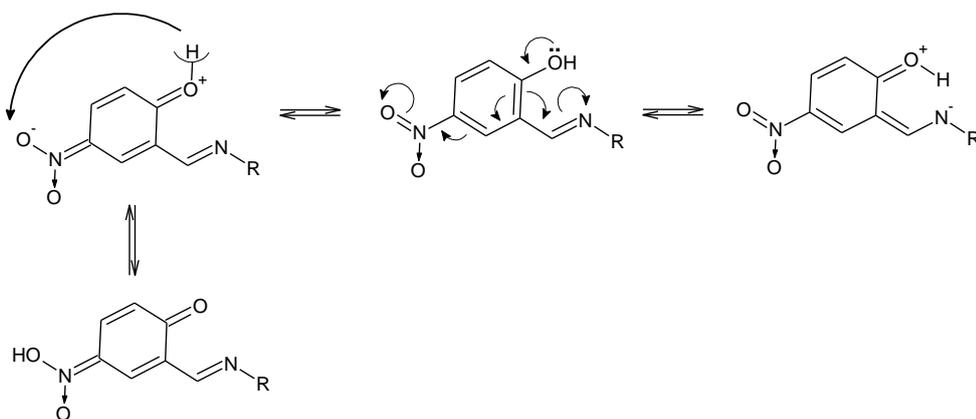


Рисунок 3. Таутомерия в нитро-производных анилах.

Данные исследования указывают на то, что введение в ароматическое кольцо в пара-положение относительно ОН-группы заместителей с различными электронодонорными свойствами может существенно влиять на процессы переноса подвижного атома водорода, что может оказать влияние на сольвато-, ионо-, термо- и фотохромные свойства анилов [28].

## 1.2 Спектры поглощения.

Часто в спектре поглощения анилов наблюдаются три основные полосы. Самая коротковолновая, с максимумом в области 210—230 нм (Е1-полоса), связана с электронными  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами в бензольных кольцах и обусловлена локальным возбуждением. Вторая — Е2-полоса имеет максимум поглощения в области 250—290 нм и в зависимости от введенных заместителей может смещаться в пределах 60 нм. И наиболее длинноволновая — К-полоса с максимумом в диапазоне 300-370 нм, может быть отнесена  $n \rightarrow \pi^*$  переходу енольной формы. Введение в ароматическое кольцо электронодонорных заместителей приводит к бато-хромному, а электроноакцепторных - к гипсохромному смещению максимума полосы.

В спектрах поглощения некоторых анилов наряду с указанными полосами наблюдается полоса в области 420—480 нм. Ее интенсивность увеличивается с ростом протонодонорных свойств растворителя.

На основании сопоставления данных по ЯМР- и УФ-спектроскопии [29], наличия изобестической точки на семействе кривых, полученных при

постепенном увеличении протонодонорной силы растворителя, а также квантовомеханических расчетов был сделан вывод, что данная полоса относится к поглощению хиноидного таутомера.

### 1.3 Спектры люминесценции.

Данный тип соединений в некоторых случаях может обладать люминесцентными свойствами. Основным структурным фактором, определяющим люминесцентные свойства анилов, является наличие у них -СН=N- группы с неподеленной парой электронов на атоме азота. При этом существенную роль играет относительное расположение синглетных и триплетных  $n\pi^*$ - и  $\pi\pi^*$ -уровней.

Многие имины не флуоресцируют ни в кристаллическом состоянии, ни в растворах при комнатной или минусовых температурах. В случае, если у молекул не наблюдается низколежащих  $n\pi^*$ -состояний, а нижним возбужденным синглетным уровнем является  $\pi\pi^*$ -уровень [30], возникает интеркомбинационная конверсия  $S \pi\pi^* \rightarrow Tn\pi^*$ , приводящая к тушению флуоресценции с последующей безызлучательной конверсией в основное состояние [31].

У анилов группа, участвующая в водородной связи, выступая как электронодонорный заместитель, снижает  $S\pi\pi^*$ -уровень. А внутримолекулярная водородная связь, локализуя неподеленную пару электронов азота, повышает энергию  $Sn\pi^*$ -уровня. Именно этим объясняется возникновение флуоресценции у азометинов [32]. Подавляющее большинство анилов обладает флуоресценцией в кристаллическом состоянии или в замороженных растворах.

В возбужденном состоянии на кислороде гидроксильной группы происходит значительное понижение электронной плотности. Одновременно повышается электронная плотность на азоте азометиновой группы [33]. Усиление при этом диполь-дипольного взаимодействия приводит к упрочнению внутримолекулярной водородной связи. В молекуле,

поглотившей квант света, в соответствии с новым распределением электронной плотности происходит перемещение протона вдоль координаты внутримолекулярной водородной связи. Но это не полное смещение протона к азоту азометиновой группы, а лишь частичный сдвиг, способствующий образованию наиболее прочной водородной связи. Чем прочнее водородная связь в основном состоянии, тем меньше энергетические затраты на перенос протона в возбужденном состоянии, тем меньше Stokes сдвиг и выше интенсивность флуоресценции. После излучения кванта флуоресценции в молекуле вновь происходит перераспределение электронной плотности и сдвиг протона в обратном направлении.

Интенсивность люминесценции определяется степенью сопряжения вдоль всей молекулы и растет по мере усиления донорно-акцепторного взаимодействия заместителей. Чем больше доля участия неподеленной пары электронов азота азометиновой группы в водородной связи, тем интенсивность флуоресценции выше.

Существенным фактором, влияющим на люминесценцию анилов, является среда. Растворы аминов, не флуоресцирующие при комнатной температуре, могут показать флуоресценцию при её понижении. В замороженных растворах она зависит от природы растворителя. Предполагается, что возникновение флуоресценции при низких температурах связано с повышением вязкости раствора. В то же время люминесценция может возникать в растворах и при комнатной температуре в том случае, если концентрация раствора достаточно велика [34].

#### **1.4 Фотохромизм и термохромизм**

Фотохромизм и термохромизм возникают в результате обратимой фото- или термически индуцированной структурной/электронной перестройки между двумя состояниями молекулы, имеющими разные спектры поглощения [35]. Взаимопревращение между этими видами сопровождается изменениями их физических свойств. Стабильное состояние

этих соединений обычно бесцветное или светло-желтое, в то время как облученное состояние интенсивно окрашено. Этот тип фотохромного поведения известен как положительный фотохромизм. Однако отрицательный фотохромизм, который является взаимопревращением между устойчиво окрашенной формой и менее окрашенной, то есть  $\lambda_{\text{max}}$  (начальная форма)  $>$   $\lambda_{\text{max}}$  (конечная форма), встречается реже. Производные N-салицилиденанилина могут быть выделены среди редких классов молекул, которые проявляют как твердотельные фото-, так и термохромизм [36,37]. Термохромные свойства анилов возникают в результате переноса протона между неокрашенной енольной формой и желтой цис-кето-формой и / или красной транс-кето-формой (рис.4).

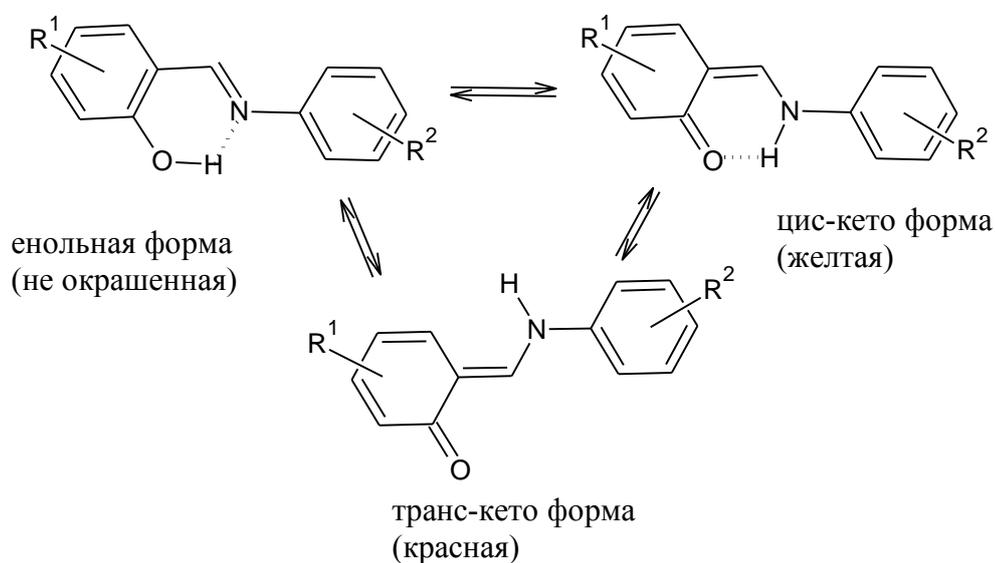


Рисунок 4. Таутомеризация и изомеризация производных N-салициденанилина.

Анилы почти исключительно демонстрируют положительный фотохромизм, который может показывать быструю или медленную тепловую релаксацию в зависимости от кристаллической структуры [37]. В целом признано, что твердотельный термохромизм анилов свидетельствует о существенной планарности отдельных молекул с небольшим двугранным углом между фенольным и бензойным кольцами ( $\Phi < 25^\circ$ ). Эти молекулы плотно упакованы в своей кристаллической решетке благодаря взаимодействиям  $\pi \cdots \pi$  и/или  $\text{CH} \cdots \pi$ . Фотохромизм вызван значительным

вращением ( $\Phi > 25^\circ$ ) и образованием открытой кристаллической упаковки, которая способствует образованию транс-кетоформы [37].

Таким образом, было решено изучить оптические свойства этил-[[2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата, этил-[[5-бром-2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата, этил-[[5-метокси-2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата и этил-[[5-нитро-2-гидроксифенил)метилен]амино}ацетата, так как, благодаря наличию лабильного атома водорода, они могут обладать кето-енольной таутомерией. Наличие таутомерии может свидетельствовать о полезных сольвато-, ионо-, термо- и фотохромных свойствах, благодаря которым, данное семейство соединений может применяться в различных областях науки, медицины и промышленности.

## **2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **2.1 Объекты и методы исследования**

#### **2.1.1 Используемые реактивы**

1. Салициловый альдегид, Aldrich, 99%, Партия № A0217753001;
2. 5-бромсалициловый альдегид, Aldrich, 98 %;
3. Глицин марка Ч, ГОСТ 5860-75;
4. Метиловый спирт, марка ХЧ, ГОСТ 6995-77;
5. Этиловый спирт, марка ХЧ, ТУ 6-09-1710-77;
6. Пропиловый спирт, марка ХЧ, ТУ 2632-106-44493179-07;
7. Изопропиловый спирт, марка ХЧ, ТУ 2632-037-78119972-2014;
8. Бутиловый спирт, марка ЧДА, ГОСТ 6006-78;
9. Бензол, марка ХЧ, ГОСТ 5955-75;
10. Диэтиловый эфир, марка ЧДА, ТУ 2600-001-43852015-10;
11. Гексан, марка ХЧ, ТУ 2631-033-0580799;
12. Циклогексан, марка ЧДА, ТУ 2631-029-444493179-99;
13. Тетрагидрофуран, для спектроскопии, ТУ 2-333-15;
14. Ацетонитрил, марка ЧДА, ТУ 2-125-09;
15. Дихлорметан, марка ХЧ, ТУ 2631-01944493179-68;
16. Петролейный эфир (40-70), ТУ 6-02-1244-83;
17. 2,4-динитрофенилгидразин, марка Ч, ТУ 6-09-2394-77;
18. Триэтиламин, Sigma-Aldrich, 99,5%, Партия № 101212566;
19. Метилсульфоновая кислота, Sigma-Aldrich, 99,5%;
20. Сульфат натрия, марка ЧДА, ГОСТ 4156-76;
21. Хлорид натрия, марка ЧДА, ГОСТ 4233-77;
22. Аммиак водный  $\text{NH}_4\text{OH}$ , марка ЧДА, ГОСТ 3760-97;
23. Серная кислота, марка ХЧ, ГОСТ 4204-77;
24. Карбонат натрия, марка Ч, ГОСТ 83-79;
25. Оксид фосфора (V), марка Ч, ТУ 6-09-4173-85;
26. Сульфат меди, марка ЧДА, ГОСТ 4165-78;
27. Хлорид кальция, марка Ч, ТУ 6-09-4711-81;

28. Хлорид меди (I), марка Ч, ГОСТ 4164-79;
29. Гидроксид калия, марка ХЧ, ГОСТ 24363-80;
30. Гидроксид натрия, марка ЧДА, ГОСТ 4328-77;
31. Натрий (стружка), марка Ч, ТУ 6-09-356-70;
32. Магний (стружка), техническая;
33. Уголь активированный древесный дробленый, БАУ-А;
34. Молекулярные сита 3А;

### **2.1.2 Очистка веществ**

#### **А) Циклогексан**

Перед перегонкой растворитель промывали концентрированной серной кислотой до тех пор, пока растворитель не обесцветился, а затем водой, водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , и снова водой до нейтральной реакции. Затем сушили с  $\text{P}_2\text{O}_5$ , после чего кипятили с обратным холодильником в присутствии натриевой стружки и перегоняли с дефлегматором, собирая фракцию  $81\text{ }^\circ\text{C}$  [38].

#### **Б) Этанол**

Кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  нагревали при перемешивании в фарфоровой чашке до состояния белого рыхлого порошка. Полученую соль после охлаждения прибавили к этиловому спирту в пропорции 200 г на 1 л растворителя. Смесь кипятили с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой в течении 6 часов, оставляли на ночь. На следующий день провели простую перегонку с дефлегматором, собирая фракцию  $78\text{ }^\circ\text{C}$  [39].

#### **В) Ацетонитрил**

Ацетонитрил прокипятили с обратным холодильником в течении 5 часов в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$  (20 г/л). После чего провели простую перегонку с дефлегматором, собирая фракцию  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Безводный ацетонитрил хранили над молекулярными ситами 3А [40].

#### **Г) ТГФ**

680 мл тетрагидрофурана кипятили с  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (5,90 г) с обратным холодильником на глицериновой бане в течении 30 минут. Затем

растворитель декантировали и оставили на ночь с гранулами КОН. На следующий день растворитель кипятили с обратным холодильником в присутствии натриевой стружки в течении 1 часа. После чего провели простую перегонку с дефлегматором, собирая фракцию 66 °С. Перегнанный ТГФ хранили над натриевой стружкой без доступа воздуха, влаги и солнечных лучей [41].

#### Д) Пропанол

Пропанол кипятили с активированным углем в присутствии обратного холодильника в течении 3 часов. Затем спирт декантировали, добавили к нему 2,4-динитрофенилгидразин и несколько капель концентрированной  $H_2SO_4$ . Колбу оставили на ночь, затем провели простую перегонку с дефлегматором, собирая фракцию 97,2 °С [42].

#### Е) Изопропанол

Изопропанол кипятили с обратным холодильником с CaO (200 г / л) в течение нескольких часов, а затем перегоняли с дефлегматором, собирая фракцию 82,4 °С. Хранили над магниевой стружкой без доступа кислорода воздуха [43].

#### Ж) Бутанол

Перед перегонкой растворитель промывали разбавленной серной кислотой, а затем раствором  $NaHSO_4$ . После чего бутанол кипятили в течение 1,5 часов с 10% NaOH и перегоняли над натриевой стружкой, собирая фракцию 117 °С. Хранили в бутылке из темного стекла без доступа воздуха [44].

#### З) Хлористый метилен

Хлористый метилен кипятили с  $CaCl_2$  в присутствии обратного холодильника в течении 3 часов. После чего провели простую перегонку с дефлегматором в присутствии  $P_2O_5$ , собирая фракцию 40 °С. Хранили в бутылке из темного стекла без доступа воздуха [45].

### 2.1.3 Идентификация и анализ веществ

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре «ФСМ 1201» в тонком слое образца. Таблетка KBr.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  сняты в  $\text{CDCl}_3$  Bruker AVANCE II (400 и 100 МГц, соответственно), химические сдвиги измерены по отношению к сигналу внутреннего стандарта – ТМС ( $\delta$  0.00 м.д.) или остаточным сигналам растворителя  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$   $\delta$  7.26 м.д.,  $^{13}\text{C}$   $\delta$  77.16 м.д.).

Хроматомасс-спектрометрические исследования проводили на хроматографе «Trace GC Ultra» с масс-селективным детектором DSQ II на кварцевой капиллярной колонке Thermo TR-5MS, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм. Режим ввода Splitless: температура испарителя – 200°C, температура переходной камеры – 210°C, режим ионизации – электронный удар (70 эВ); температура источника ионов – 200°C. Температура термостата колонки изменялась по программе: 40°C – 1 мин, затем нагрев со скоростью 10°C/мин (15°C/мин при идентификации 5-метокси-салицилового альдегида) до 200°C, 5 мин изотерма (10 мин изотерма). Время включения детектора – 4 мин (5 мин). Общее время анализа – 25 мин. Объем вводимой пробы – 1 мкл [46].

Съемка УФ-спектров проводилась на приборе Agilent 8453 UV-Visible с диодно-матричным детектором, использовалась кварцевая кювета с толщиной оптического слоя 1 см. Диапазон длин волн регистрации 200-900 нм.

Съемка спектров испускания (люминесценции) проводилась на спектрофлуориметре RF-5301PC Shimadzu с ксеноновой лампой, использовалась кварцевая кювета с толщиной оптического слоя 1 см. Диапазон длин волн регистрации 220-800 нм. Ширина щели 3-5 нм.

Перемешивание и нагревание осуществляли на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01. Для активации веществ использовали ультразвуковую ванну «Сапфир».

Температуру плавления определяли на «Приборе для определения температуры плавления ПТП».

Показатель преломления определяли на приборе RL-7.

## **2.2 Синтетическая часть**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jain A.K., Gupta V.K., Ganeshpure P.A., Raisonni J.R. Ni(II)-selective ion sensors of salen type Schiff base chelates // *Anal. Chim. Acta.* – 2005, – V. 553, pp. 177-184.
2. Fu Y., Li H., Hu W. Small molecular chromogenic sensors for Hg<sup>2+</sup>: A strong “Push- Pull” system exists after binding // *Eur. J. Org. Chem.* – 2007, – V. 15, pp. 2459-2463.
3. Jana S., Dalapati S., Alam M.A., Guchhait N.J. Fluorescent chemosensor for Zn(II) ion by ratiometric displacement of Cd(II) ion: A spectroscopic study and DFT calculation // *Photochem. Photobiol.* – 2012, – V. 238, pp. 7-15.
4. Irie M. Photochromism: memories and switches introduction // *Chem. Rev.* – 2000, – V. 100(5), pp. 1683-1684.
5. Sliwa M., Le'tard S., Malfant I., Nierlich M., Lacroix P.G., Asahi T., Masuhara H., Yu P., Nakatani K. Design, Synthesis, structural and nonlinear optical properties of photochromic crystals: Toward reversible molecular switches // *Chem. Mater.* – 2005, – V. 17(18), pp. 4727-4735.
6. Cozzi P.G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects // *Chem. Soc. Rev.* – 2004, – 33, pp. 410-421.
7. Zhuang X., Oyaizu K., Niu Y., Koshika K., Chen X., Nishide H. Synthesis and electrochemistry of Schiff base cobalt(III) complexes and their catalytic activity for copolymerization of epoxide and carbon dioxide // *Macromol. Chem. Phys.* – 2010, – V. 211(6), pp. 669-676.
8. Osowole A.A. Synthesis, characterization, and magnetic and thermal studies on some metal(II) thiophenyl Schiff base complexes // *Int. J. Inorg. Chem.* – 2011, – V. 2011, pp. 1-7.
9. Ready J.M., Jacobsen E.N. A Practical Oligomeric [(salen)Co] catalyst for asymmetric epoxide ring- opening reactions // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2002, – V. 41(8), pp. 1374-1377.

10. Przybylski P., Huczynski A., Pyta K., Brzezinski B., Bartl F. Biological properties of Schiff bases and azo derivatives of phenols // *Curr. Org. Chem.* – 2009, – V. 13(2), pp, 124-128.
11. Красовицкий Б.М. Органические люминофоры. / Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин. – Л.: Химия, 1976. – 344 с.
12. Barrett G.C., Jones J.H. Amino acids // *Amino acids and peptides* – 1989, – V. 22, pp. 1-82.
13. Pugniere M., San Juan C., Previero A. Racemization of amino acid esters by aromatic aldehydes in basic non-aqueous solvents // *Biotechnol. Lett.* – 1985, – V. 7(1), pp. 31-36.
14. Ogawa K., Harada J., Fujiwara T., Yoshida S. Thermochromism of salicylideneanilines in solution: Aggregation-controlled proton tautomerization // *J. Phys. Chem.* – 2001, – V. 105(13), pp. 3425-3427.
15. Ogawa K., Kasahara Y., Ohtani Y., Harada J. Crystal structure change for the thermochromy of N-Salicylideneanilines. The first observation by X-ray diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998, – V. 120(28), pp. 7107-7108.
16. Alarcon S.H., Pagani D., Bacigalupo J., Olivieri A.C. Spectroscopic and semi-empirical MO study of substituent effects on the intramolecular proton transfer in anils of 2-hydroxybenzaldehydes // *J. Mol. Struct.* – 1999, – V. 475, pp. 233-240.
17. Dziembowska T. Resonance assisted intramolecular hydrogen bond in Schiff bases // *Pol. J. Chem.* – 1998, – V. 72(2), pp. 193-209.
18. Ogawa K., Kasahara Y., Ohtani Y., Harada J., Crystal structure change for the thermochromy of N-salicylideneanilines. The first observation by X-ray diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998, – V 120 (28) pp.7107-7108.
19. Krygowski T.M., Wozniak K., Anulewicz R., Pawlak D., Kood-ziejski W., Grech E., Szady A. Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine // *J. Phys. Chem. A.* – 1997, – V. 101(49), pp. 9399-9404.
20. Rozenberg V., Danilova T., Sergeeva E., Vorontsov E., Starikova Z., Lysenko K., Belokon Y. Regioselective fries rearrangement and friedel–crafts acylation as

- efficient routes to Novel enantiomerically enriched ortho- acylhydroxy[2.2]paracyclophanes // Eur. J. Org. Chem. – 2000, pp. 3295-3303.
21. Alarcon S.H., Olivieri A.C., Sanz D., Claramunt R.M., Elguero J. Substituent and solvent effects on the proton transfer equilibrium in anils and azo derivatives of naphthol. Multinuclear NMR study and theoretical calculations // J. Mol. Struct. – 2004, – V. 705, pp. 1-9.
  22. Rybalkin V.P., Dubonosov A.D., Shepelenko E.N., Popova L.L., Makarova N.I., Tsukanov A.V., Bren V.A., Minkin V.I. Benzoid-quinoid tautomerism of Schiff bases and their structural analogs: LII. Schiff bases derived from 6-tert-Butyl-5-hydroxy- and 5-Hydroxy-6-iodo-2,3-tetra-methylenebenzo[b]furan-4-carbaldehydes // Russ. J. Org. Chem. – 2002, – V. 38(9), pp. 1326-1330.
  23. Shepelenko E.N., Tsukanov A.V., Revinskii Yu.V., Dubonosov A.D., Bren V.A., Minkin V.I. Benzoid-quinoid tautomerism of Schiff bases and their structural analogs: LIII. Schiff bases derived from 5-hydroxy- and 5-hydroxy-6-nitro-2,3-diphenyl-1-benzofuran-4-carbaldehydes // Russ. J. Org. Chem. – 2007, – V. 43(4), pp. 559-563.
  24. Sharif S., Denisov G.S., Toney M.D., Limbach H.H. NMR studies of solvent-assisted proton transfer in a biologically relevant Schiff base: Toward a distinction of geometric and equilibrium H-bond isotope effects // J. Am. Chem. Soc. – 2006, – V. 128(10), pp. 3375-3387.
  25. Antonov L., Fabian W.M.F., Nedeltcheva D., Kamouna F.S. Tautomerism of 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff bases // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 2000, pp. 1173-1179.
  26. Antonov L., Kawauchi S., Satoh M., Komiyama J. *Ab initio* modeling of the solvent influence on the azo-hydrazone tautomerism // Dyes Pigm. – 1999, – V. 40, pp. 163-170.
  27. Vargas V., Amigo L. A study of the tautomers of N-salicylidene-p-X-aniline compounds in methanol // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 – 200, – V. 7, pp. 1124-1129.

28. Krygowski T.M., Woz'niak K., Anulewicz R., Pawlak D., Kolodziejcki W., Grech E., Szady A. Through-resonance assisted ionic hydrogen bonding in 5-nitro-N-salicylideneethylamine // *J. Phys. Chem. A* – 1997, – V. 101, pp. 9399-9404.
29. Dudek G.O., Dudek E.P. J. Spectroscopic studies of keto-enol equilibria. IX. N-substituted anilides // *Am. Chem. Soc.*, – 1966, – V. 88(11), p. 2407-2412.
30. Brocklehurst P. The ultra-violet spectra of azomethines and related compounds // *Tetrahedron*, – 1962, – V. 18(3), pp. 299-304.
31. Kubota T., Tamakawa M., Mori Y. The electronic spectra of nitrones and the solvent effect on them // *Bull. Chem. Soc. Japan*, – 1963, – V. 36(12), p. 1552-1563.
32. Rau H. Über die fluoreszenz von azoverbindungen // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, – 1967, – V. 71(1), pp. 48-53.
33. Weller A., Wolf H. Über fluoreszierende aromatische azine, III. Untersuchung und deutung der elektronenspektren von azinen // *Lieb. Ann. Chem.*, – 1962, – V. 657(1), pp. 64-79.
34. Козицына Л.А., Мищенко В.В. Вестник МГУ. Сер. хим., 1964, вып. 3, с. 22-29.
35. Harada J., Kawazoe Y., Ogawa K. Photochromism of spiropyrans and spirooxazines in the solid state: low temperature enhances photocoloration // *Chem. Commun.*, – 2010, – V. 46, pp. 2593-2595.
36. Crano J.C., Guglielmetti R.J. Organic Photochromic and thermochromic compounds, Springer, – 2002, New York, vol. V1, 378 p.
37. Hadjoudis E., Chatziefthimiou S.D., Mavridis I.M. Photochromism by H-transfer // *Curr. Org. Chem.* – 2009, – V. 13(3), pp. 269-286.
38. Sabatier P. How I have been led to the direct hydrogenation method by metallic catalysts // *Ind. Eng. Chem.* – 1926, – V. 18(10), pp. 1005-1008.
39. Храпкина М.Н. Практикум по органическому синтезу / М.Н. Храпкина. – Л.: Химия, 1977. – 320с.

40. Титце Л. Препаративная органическая химия. Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории / Л. Титце, Т. Айхер. – М.: Мир, 1999. – 704с.
41. Гордон А. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
42. Albrech A.C. Mixed polarization in an electronic transition by the method of polarized photooxidation // J. Am.Chem. Soc. – 1960, – V 82, pp. 3813-3816 .
43. Hine J., Tanabe K. Methylene derivatives as intermediates in polar reactions. XII. Isopropoxyfluoromethylene // J. Am. Chem. Soc. – 1958, – V. 80(12), pp. 3002-3007.
44. Jou F.-Y., Freeman G.R. Shapes of optical spectra of solvated electrons. Effect of pressure // J. Phys. Chem. – 1977, – V. 81(9), pp. 909-915.
45. Puchot C., Samuel O., Dunach E., Zhao S., Agami C., Kagan H.B. Nonlinear effects in asymmetric synthesis. Examples in asymmetric oxidations and aldolization reactions // J. Am. Chem. Soc. – 1986, – V.108(9), pp. 2353-2357.
46. Степанюк Р.А. Синтез этил {[ (2-гидрокси-5-метоксифенил) метилидин] амино} ацетата // Курсовая работа. – Тюмень, 2018. – 35 с.

