ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 547.772.2+543.4+544.4
ББК Г2+Г542

Анна Андреевна Кулакова
аспирант,
Забайкальский государственный университет
(Чита, Россия), e-mail: kulakowa86@mail.ru
Виталий Иванович Летунов
кандидат химических наук, профессор,
Забайкальский государственный университет
(Чита, Россия), e-mail: Letunovvi@gmail.com

Взаимодействие шиффовых оснований с растворителями

Изучены УФ- и ПРМ-спектры растворов шиффовых оснований, которые были получены из анилина, 2-нафтиламина, 2-аминодибензофурана и 3-аминокарбазола в разных растворителях. Также было установлено, что в присутствии кислоты при её содержании в мольном отношении не менее количества шиффова основания, спектры изменяются во времени, принимая в окончательном варианте вид, схожий со спектрами исходных аминов. На основании этого было высказано предположение о том, что в присутствии кислот в растворе шиффовы основания, взаимодействуя с ними, подвергаются протонированию. В этом состоянии в их молекулах формируется электрофильный центр (метиновый углерод), к которому могут присоединяться молекулы с нуклеофильными свойствами (в нашем случае молекулы растворителя), при этом образуются нестойкие донорно-акцепторные комплексы протонированного шиффова основания с растворителем.

Ключевые слова: шиффовы основания, протонированное состояние, присоединение нуклеофила, растворитель, доноронно-акцепторный комплекс.

Anna Andreevna Kulakova
Postgraduate Student,
Zabaikalsky State University
(Chita, Russia), e-mail: kulakowa86@mail.ru
Vitaliy Ivanovich Letunov
Candidate of Chemistry, Professor,
Zabaikalsky State University
(Chita, Russia), e-mail: Letunovvi@gmail.com

Schiff Bases and Solvents Interaction

The Schiff bases solutions' UV and NMR spectra received from aniline, 2-naphthylamine, 2-and 3-aminodibenzophurana and 3-aminokarbazola in different solvents have been studied. It has been found that in the presence of an acid with its content in molar ratio not less than amount of the Schiff base, the spectra vary with time taking the similar appearance as the initial amines. It has been suggested on this basis that in the presence of acid the schiff bases in solutions being in cooperation with it are protonated. There is an electrophilic center that is formed in its molecules in such condition (methine carbon). The molecules with the nucleophilic properties (in this case the solvent molecules) can join up with this methine carbon forming unstable donor-acceptor complexes of the protonated Schiff base with the solvent.

Keywords: Schiff base, protonated condition, nucleophile solvent join, donor-acceptor complex.

Имеется множество работ по изучению взаимодействия шиффовых оснований с метилкетонами в спиртовой среде. Во всех этих работах растворитель рассматривается лишь как среда, в которой протекает процесс. То есть предполагается, что растворитель может как-то влиять на вещества, находящиеся в растворе (поляризовать связи, способствовать

© А. А. Кулакова, В. И. Летунов, 2013

ионизации, диссоциации), но в реакциях не участвует. Ранее на основании изучения изменения УФ-спектра спиртовых растворов бензилиденанилина в присутствии кислоты [11] нами было высказано предположение о том, что растворитель может быть активным участником взаимодействия.

Целью настоящей работы было более детальное изучение возможности взаимодействия растворителя с растворённым в нём шиффовым основанием в присутствии кислоты. Для этого был расширен круг изучаемых растворителей (кроме спирта были использованы диметилсульфоксид и диоксан), а также шиффовых оснований: в исследовании были использованы помимо бензилиденанилина такие азометины, как: 2-бензилиденаминонафталин, 3-бензилиденаминокарбазол, 2-бензилиденаминодибензофуран. Кислота вводилась в виде хлороформного раствора сухого хлороводорода. Поскольку шиффовы основания в присутствии кислот могут, если в растворе присутствует вода, гидролизоваться, все растворители предварительно обезвоживали. Изменение состояния азометинов регистрировали с помощью УФ- и ПМР-спектров, т. к. изменения в строении органических соединений хорошо отражаются в изменениях структуры этих спектров.

Принято считать, что в любых растворителях в присутствии кислот в отсутствии воды ароматические шиффовы основания подвергаются лишь протонированию, образуя соли, в составе которых протонированное шиффово основание принято представлять как резонансный гибрид канонических форм II и III (схема 1) [12]:

(1) $$\underset{\text{I}}{-N{=}CH-} + H^+ \longrightarrow \left[\underset{\text{II}}{-NH^+{=}CH-} \longleftrightarrow \underset{\text{III}}{-NH-CH^+-}\right]$$

О реальности указанных на схеме состояний азометинов после введения в раствор кислоты свидетельствует то, что после прибавления к раствору шиффова основания кислоты наблюдали либо усиление окраски раствора (гиперхромный эффект – увеличение интенсивности К-полосы спектра шиффова основания), либо батохромное смещение К-полосы (рис. 1, 2).

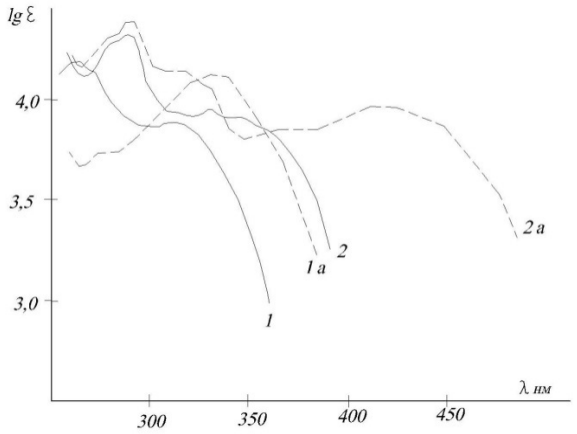


Рис. 1. УФ-спектры: 1– бензилиденанилина; 2 – 3-(N-бензилиденамино)карбазола; 1а, 2а – этих же азометинов в хлороформе, насыщенном сухим HC1 в первый момент после приготовления растворов

Это же наблюдали авторы работ [5; 6; 10; 13], причём, авторы работы [6] это связывали с образованием солей. На наш взгляд, это связано с образованием формы (П) (схема 1), в которой основной хромофор поляризован положительным зарядом. Это должно усиливать окраску.

Неожиданным оказалось то, что, если количество кислоты в мольном соотношении было не меньше количества шиффова основания, через некоторое время интенсивность поглощения падала и спектр принимал вид спектра амина из которого данное шиффово основание было получено. На рис. 3 и 4 приведены примеры изменения спектров 2 азометинов. Эти изменения мы связываем с образованием формы (Ш) (схема 1), в которой сопряжение между альдегидным и аминным ядрами шиффова основания нарушено. Это и приводит к тому, что спектр приобретает вид , характерный для исходных аминов и бензальдегида.

Возможность образования формы (Ш) соответствует хорошо известной повышенной реакционной способности азометинов по отношению к нуклеофильной атаке [12; 14]. Последнее позволяет предположить, что за протонированием может последовать взаимодействие протонированного азометина с растворителем, если он обладает свойствами нуклеофила, или с анионом кислоты. Последнее наблюдали авторы работы [1].

На эту же мысль наводит и то, что авторы работы [5] наблюдали для протонированных азометинов нехарактерные («неправильные», по их выражению) УФ-спектры, если их снимать не в хлороформе или дихлорэтане, а в спирте. Они наблюдали такое изменение спектра бензилиденанилина, когда снимали спектры в 0,001 н растворе HC1 в метаноле, содержащем 5 % воды, что они связывали с гидролизом азометина. С этим нельзя согласиться, т. к., во-первых, при использованной в эксперименте концентрации азометина и воды скорость гидролиза не может быть такой высокой, во-вторых, наблюдавшийся для рабочего раствора коэффициент молярного поглощения (для волны 260 нм он составлял 2600) за счёт

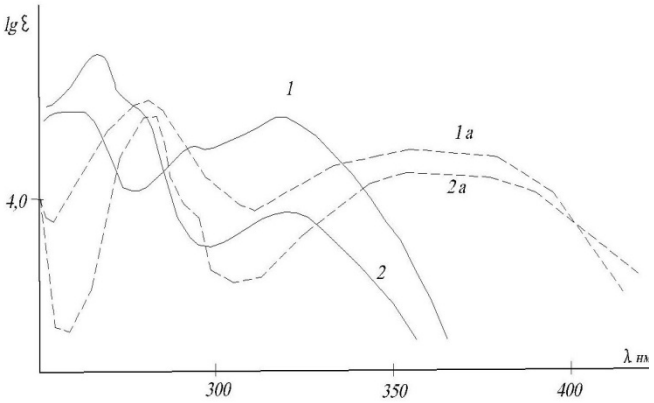


Рис. 2. УФ-спектры:
1 – 2-(N-бензилиденамино) нафталина;
2 – 2-(N-бензилиденамино) дибензофурана; 1а, 2а – этих же азометинов в хлороформе, насыщенном сухим HC1 в первый момент после приготовления растворов

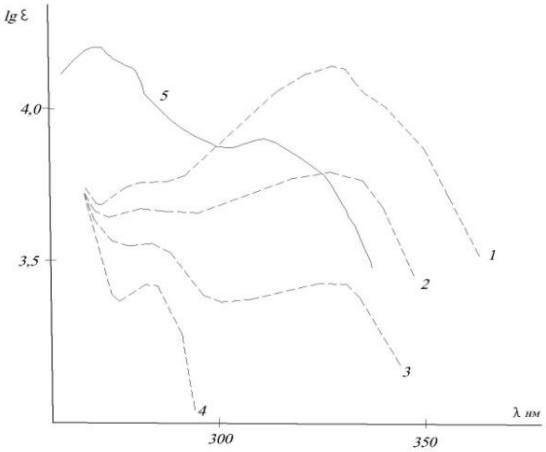


Рис. 3. УФ-спектры бензилиденанилина:
1 – в сухом хлороформе; 2 – в хлороформе, насыщенном сухим HC1 через 10 мин после приготовления раствора сразу после приготовления раствора; 3 – через 10 мин; 4 – через 30 мин после приготовления раствора

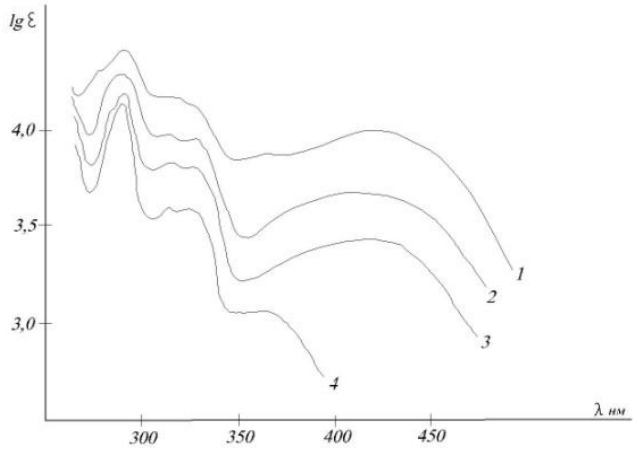
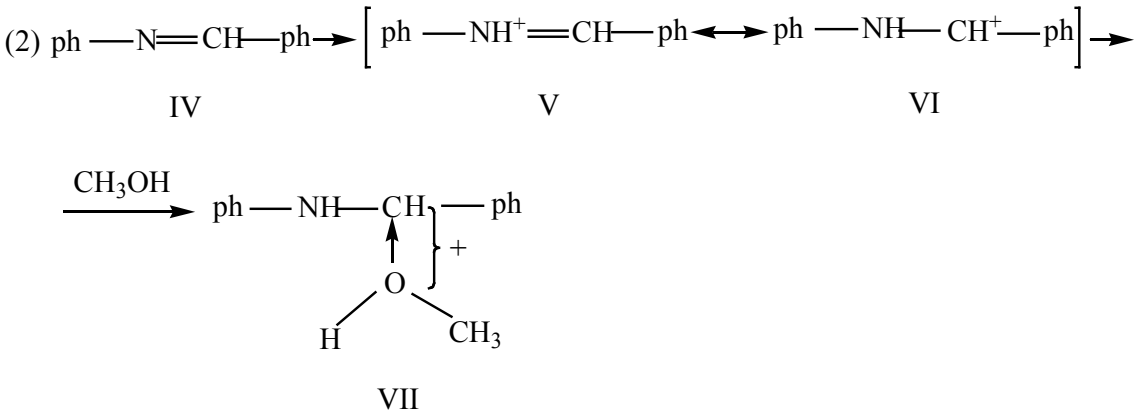


Рис. 4. УФ-спектры 3-(N-бензилиденамино) карбазола в хлороформе 1 – после добавления 10 % по объёму безводного метанола; 2 – через 5 мин; 3 – через 10 мин; 4 – через 30 мин после добавления

того, что поглощение происходило за счёт образовавшихся бензальдегида и анилина, этот коэффициент не мог быть меньше 7000 [2]. Более логичным было бы предположить, что имело место взаимодействие протонированного бензилиденанилина с метанолом по схеме:



Спектры азометинов в сухом метаноле имеют, практически, такой же вид, как в хлороформе, но в присутствии HC1, как видно из рис. 4, спектры начинают изменяться во времени и в конечном итоге приобретают такой же вид, как спектры солей исходных аминов, из которых азометины были получены. Причину такого изменения мы видим в происходящих взаимодействиях, представленных на схеме 2. Изменения спектров происходят достаточно быстро, поскольку сам нуклеофил является растворителем. Если брать хлороформные растворы азометина с добавлением спирта, скорость трансформации спектра замедляется и становится пропорциональной количеству добавленного спирта (рис. 5).

Аналогичные изменения происходят, если в хлороформный раствор протонированного азометина ввести такие растворители, как диоксан, ДМСО.

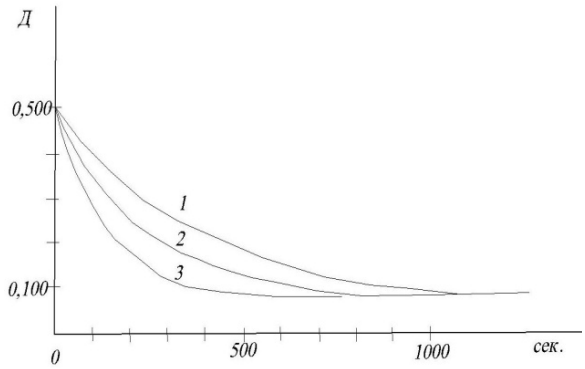
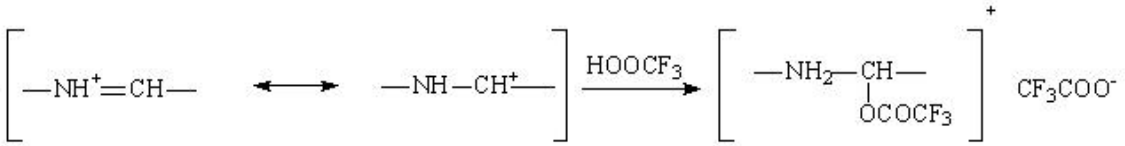


Рис. 5. Изменение оптической плотности во времени раствора бензилиденанилина в насыщенном сухим HC1 хлороформе с добавлением этанола: 1 – 10 % по объёму; 2 – 20 %; 3 – 30 % (для света с длиной волны 320 нм)

В соответствии со схемами 1 и 2 в структуре азометинов происходят изменения и это должно проявляться и в спектрах ПМР – положение сигнала протона метиновй группы должно смещаться. Поэтому мы изучили ПМР спектры протонированного бензилиденанилина в четырехлористом углероде. Хлороводород заменили на трифторуксусную кислоту (ТФУК), т. к. гидрохлорид азометина выпадал в осадок. В чистом растворителе сигнал метинового протона имел химический сдвиг 8,21 м. д. При добавлении ТФУК он смещался на 0,11 м. д. в область слабого поля, а через некоторое время постепенно смещался ещё до области 8,92 м. д. и одновременно с этим усиливалась неэквивалентность фенильных протонов (рис. 6). По нашему мнению, эти изменения ПМР-спектра есть результат сначала

протонирования азометина, а затем донорно-акцепторного взаимодействия со второй молекулой ТФУК, выполняющей роль нуклеофила. Такой вариант взаимодействия с кислотами предлагается в работе [1]. В нашем случае это может быть представлено схемой 3:
(3)



Косвенным подтверждением такого взаимодействия является то, что в параллельно снятом в таких же условиях ПМР-спектре бензиланилина сигнал протонов метиленовой группы после прибавления ТФУК смещался на 0,13 м. д. в область слабого поля без дальнейшего смещения в том же направлении.

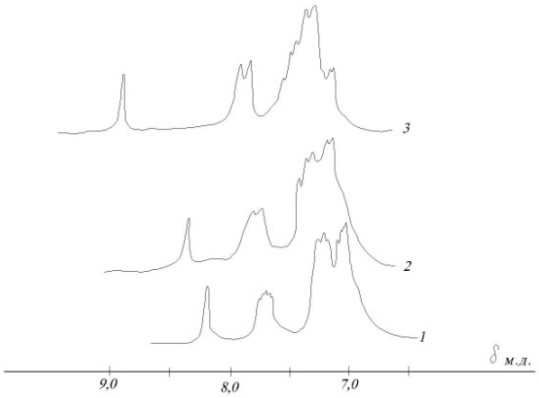


Рис. 6. Спектр ПМР бензилиденанилина: 1 – в сухом CCl_4;
2 – то же сразу после добавления ТФУК; 3 – через 20 мин после добавления ТФУК

При добавлении к раствору бензилиденанилина в присутствии ТФУК разных растворителей второе смещение также наблюдается, но его величина различна: для ДМСО – 0,91 м. д., этанола – 1,51 м. д., диоксана – 1,53 м. д. (по сравнению с непротонированным азометином).

Смещение сигналов протона метиновой группы является результатом образования между шиффовым основанием и молекулами растворителей донорно-акцепторных комплексов.

Эти комплексы не стойки, их образование носит обратимый характер. В описанных экспериментах добавление к растворам протонированного бензилиденанилина катионитов приводит к восстановлению начального вида как его УФ-, так и ПМР-спектра.

Экспериментальная часть

Исходные азометины получали взаимодействием соответствующих аминов с бензальдегидом, как описано в работах [3; 7; 8; 9], очищали двукратной перекристаллизацией из спирта. Растворители обезвоживали [4]. Хлороводород перед насыщением им растворителей высушивали, пропуская через прокаленный хлорид кальция.

Растворы для записи УФ-спектров готовили методом разбавлений, для чего навеску азометина 0,003–0,007 г растворяли в 10 мл хлороформа, получая основной раствор. Спектры снимали на спектрофотометре СФ-26. Для изучения спектров отбирали по 0,1 мл основного раствора и доливали до объёма 5 мл соответствующим растворителем: сухим хлороформом, хлороформом, насыщенным сухим HC1, другими растворителями, насыщенными HC1, до концентрации 0,1 н. Полученные растворы фотометрировали сразу после приготовления раствора и с 5-, 10- и 30-минутными интервалами.

Спектры ПМР шиффовых оснований и бензилиденанилина снимали на приборе ЯМР-5535 на частоте 40МГц, внутренний стандарт ГМДС, растворитель – сухой $CC1_4$. Готовили 6-процентный раствор шиффовых оснований, записывали спектр в интервале 6,5–12 м. д. Затем добавляли 2 капли ТФУК и записывали спектр сразу и с 5-минутными интервалами до окончания изменения спектра. При изучении влияния разных растворителей в ампулу прибора помещали 0,8 мл раствора азометина в $CC1_4$ и прибавляли 0,2 мл соответствующего растворителя, записывали спектр, добавляли 2 капли ТФУК и вновь записывали спектр.

Выводы:

1. Шиффовы основания в присутствии кислот подвергаются протонированию, что находит отражение в усилении окраски раствора шиффова основания, и батохромному смещению поглощения.

2. Протонированные шиффовы основания приобретают высокую чувствительность к веществам с электронодонорными свойствами и образуют с ними непрочные донорно-акцепторные комплексы.

3. Поскольку кислоты очень часто играют роль катализаторов в реакциях шиффовых оснований, не исключено, что в этих реакциях решающее значение имеет образование именно таких комплексов, поскольку в них шиффово основание находится в наиболее активном состоянии.

4. Образование таких комплексов должно иметь существенное значение для интерпретации механизмов реакций шиффовых оснований, катализируемых кислотами.

Список литературы

1. Аграчева Е. Б., Красникова Л. Я., Кондрашева Л. И. О строении солей азометинов // Журнал органической химии. 1967. Т. 12. Вып. 10. С. 2189–2193.

2. Большаков Г. В., Ватаго В. С., Агрест Ф. Б. Ультрафиолетовые спектры гетероциклических соединений. Л.: Химия, 1969. С. 262.

3. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968. С. 472.

4. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 443–449.

5. Измаильский В. А., Миллиареси Е. Е. Электронные спектры шиффовых оснований // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 4. С. 857–860.

6. Измаильский В. А. К истории вопроса о связи спектров азометиновых соединений с мезомерией // Азометины. Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1967. С. 13–20.

7. Козьминых О. К., Чумаков С. Я., Шур И. А. Каталитическая конденсация оснований Шиффа с кетонами жирного ряда // Каталитические превращения органических соединений. Пермь: Пермский пединститут, 1976. С. 44–49.

8. Козлов Н. С., Шулятьева Т. П., Мисенжников В. В. Синтез и свойства азометиновых производных 3-аминокарбазола // Каталитические превращения органических соединений. Пермь: Пермский пединститут, 1973. С. 67–72.

9. Козлов Н. С. Синтез и основность азометинов ряда 2-аминодибензофурана / Н. С. Козлов, В. В. Мисенжников, Н. С. Вилисова, Л. С. Дрябкина // Каталитические превращения органических соединений. Пермь: Пермский пединститут, 1976. С. 36–39.

10. Королёв Б. А., Степанов Б. И., Розанельская Н. А. Строение и основность бензилиденанилинов // Журнал общей химии. 1969. Т. 39. Вып. 9. С. 2105–2109.

11. Летунов В. И., Самойлова И. В. О состоянии протонированных шиффовых основний в растворе // Вестник ЧитГУ. 1999. Вып. 13. С. 103–105.

12. Теннант Дж. Азометины // Общая органическая химия: в 12 т. 1982. Т. 3. С. 503, 504.

13. Broclehurst P.The ultra-violet spectra of azomethines and Related Compounds // Tetrahedron. 1962. V. 18. P. 229–304.

14. Paukstelis J. V. The Enamines. Ed. A. G. Cook, Dekker, New York, 1969. Ch. 5. P. 170.

References

1. Agracheva E. B., Krasnikova L. Ja., Kondrasheva L. I. O stroenii solej azometinov // Zhurnal organicheskoj himii. 1967. T. 12. Vyp. 10. S. 2189–2193.

2. Bol'shakov G. V., Vatago V. S., Agrest F. B. Ul'trafioletovye spektry geterociklicheskih soedinenij. L.: Himija, 1969. S. 262.

3. Vejgand-Hil'getag. Metody jeksperimenta v organicheskoj himii. M.: Himija, 1968. S. 472.

4. Gordon A., Ford R. Sputnik himika. M.: Mir, 1976. S. 443–449.

5. Izmail'skij V. A., Milliaresi E. E. Jelektronnye spektry shiffovyh osnovanij // Dokl. AN SSSR. 1961. T. 141. № 4. S. 857–860.

6. Izmail'skij V. A. K istorii voprosa o svjazi spektrov azometinovyh soedinenij s mezomeriej // Azometiny. Rostov na/D: Izd-vo RGU, 1967. S. 13–20.

7. Koz'minyh O. K., Chumakov S. Ja., Shur I. A. Kataliticheskaja kondensacija osnovanij Shiffa s ketonami zhirnogo rjada // Kataliticheskie prevrashhenija organicheskih soedinenij. Perm': Permskij pedinstitut, 1976. S. 44–49.

8. Kozlov N. S., Shuljat'eva T. P., Misenzhnikov V. V. Sintez i svojstva azometinovyh proizvodnyh 3-aminokarbazola // Kataliticheskie prevrashhenija organicheskih soedinenij. Perm': Permskij pedinstitut, 1973. S. 67–72.

9. Kozlov N. S. Cintez i osnovnost' azometinov rjada 2-aminodibenzofurana / N. S. Kozlov, V. V. Misenzhnikov, N. S. Vilisova, L. S. Drjabkina // Kataliticheskie prevrashhenija organicheskih soedinenij. Perm': Permskij pedinstitut, 1976. S. 36–39.

10. Koroljov B. A., Stepanov B. I., Rozanel'skaja N. A. Stroenie i osnovnost' benziliden-anilinov // Zhurnal obshhej himii. 1969. T. 39. Vyp. 9. S. 2105–2109.

11. Letunov V. I., Samojlova I. V. O sostojanii protonirovannyh shiffovyh osnovnij v rastvore // Vestnik ChitGU. 1999. Vyp. 13. S. 103–105.

12. Tennant Dzh. Azometiny // Obshhaja organicheskaja himija: v 12 t. 1982. T. 3. S. 503, 504.

13. Broclehurst P.The ultra-violet spectra of azomethines and Related Compounds // Tetrahedron. 1962. V. 18. R. 229–304.

14. Paukstelis J. V. The Enamines. Ed. A. G. Cook, Dekker, New York, 1969. Ch. 5. P. 170.

Статья поступила в редакцию 09.12.2012