

*Мишукова Т.Г., Карева Е.Ю., Вережка В.Н. Синтез азосоединения на основе 8-оксихинолин-5-сульфоокислоты // Академия педагогических идей «Новация». – 2018. – № 02 (февраль). – АРТ 50-эл. – 0,2 п. л. – URL: <http://akademnova.ru/page/875548>*

**РУБРИКА: ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**УДК 543.422.3**

**Мишукова Татьяна Георгиевна**

ведущий инженер кафедры химии, химико-биологический факультет

**Карева Елена Юрьевна**

студентка 5 курса, химико-биологический факультет

e-mail: [vip\\_k\\_helen@mail.ru](mailto:vip_k_helen@mail.ru)

**Вережка Виолетта Николаевна**

студентка 5 курса, химико-биологический факультет

e-mail: [vetusik-forever@mail.ru](mailto:vetusik-forever@mail.ru)

ФГБОУ ВО «Оренбургский государственный университет»

г. Оренбург, Российская Федерация

**СИНТЕЗ АЗОСОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ  
8-ОКСИХИНОЛИН-5-СУЛЬФОКИСЛОТЫ**

*Аннотация:* в статье представлены результаты синтеза азосоединения на основе 8-оксихинолин-5-сульфоокислоты. Методами ИК- и ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии и масс-спектрометрии установлена структура соединения. Проведено компьютерное моделирование структуры синтезированного вещества с использованием пакета программ HyperChem Pro 7.01, GAMESS.

*Ключевые слова:* производные 8-оксихинолин-5-сульфоокислоты, методы спектроскопии, компьютерное моделирование, комплексообразование.

**Mishukova Tatyana Georgievna**

Leading Engineer of the Department of Chemistry, faculty of chemistry  
and biology

**Kareva Elena Yurievna**

5th year student, faculty of chemistry and biology

**Verevka Violetta Nikolaevna**

5th year student, faculty of chemistry and biology

FGBOU VO "Orenburg State University»

Orenburg, Russian Federation

## **SYNTHESIS OF ASSOUTENTI BASED ON 8-HYDROXYQUINOLINE-5-SULFONIC ACID**

*Annotation:* The article presents the results of synthesis of assoutenti based on 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid. Methods of IR and <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and mass spectrometry, we established the structure of the compound. Computer modelling of the structure of the synthesized substances with the use of the software package HyperChem Pro 7.01, GAMESS.

*Key words:* derivatives of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid, methods of spectroscopy, computer modeling, complexation.

Для решения многих задач аналитической химии большое значение имеет изучение комплексообразования ионов с органическими лигандами [1,2,3]. Данные вещества представляют большой интерес в области химии комплексных соединений.

Цель настоящего исследования - препаративным путем получить соединение, способное к образованию комплексных солей, установить его структуру, провести ряд качественных реакций с этим реагентом.

Для синтеза азосоединения, исходя из 8-оксихинолина– 5 – сульфокислоты, были использованы препараты гарантированной чистоты или очищенные непосредственно перед применением. В основу синтеза 7- /6-(*n*-азобензолосульфамидо)-3-метоксипиридазин/-8- оксихинолинсульфокислоты положена реакция диазотирования в сильно кислой среде при низкой температуре и реакция азосочетания в слабо щелочной среде. Полученное вещество очищалось многократным переосаждением из слабо щелочного раствора подкислением. Чистоту полученного целевого продукта контролировали методом тонкослойной хроматографии. Полученное азосоединение – порошок мелкокристаллической структуры красного цвета. Реагент не растворим в метиловом, этиловом, пропиловом, бутиловом, амиловом спиртах, ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде, диэтиловом эфире. Хорошо растворим в диметилформамиде, а также в слабых растворах щелочей и аммиака. Обладает индикаторными свойствами; растворы его имеют розовый цвет при pH 1-2 и оранжевый при pH 5-13. Интервал перехода окраски 3-4. Температура плавления 320-322 °С.

Предполагаемая формула соединения  $C_{20}H_{16}O_7S_2N_6$

Структура полученного соединения установлена данными ИК-спектроскопии, ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии [5].

ИК спектры синтезированных соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре BrukerAlpha (приставка НПВО, ZnSe). ИК спектр (рисунок 1),  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3336 [ $\nu(PhC-NH-R)$ ], 3208 [ $\nu(PhC-OH)$ ], 3138 [ $\nu(CH, аром.)$ ], 1596

[ $\nu(\text{C}=\text{C}$ , аром.)], 1555 [ $\nu(\text{C}=\text{C}$ , аром.)], 1504 [ $\nu(\text{C}=\text{C}$ , аром.)], 1427 [ $\nu(\text{C}=\text{C}$ , аром.)], 1080 [ $\nu(\text{PhC}-\text{SO}_2\text{OH})$ ], 849 [ $\nu(\text{PhC}-\text{N})$ ].

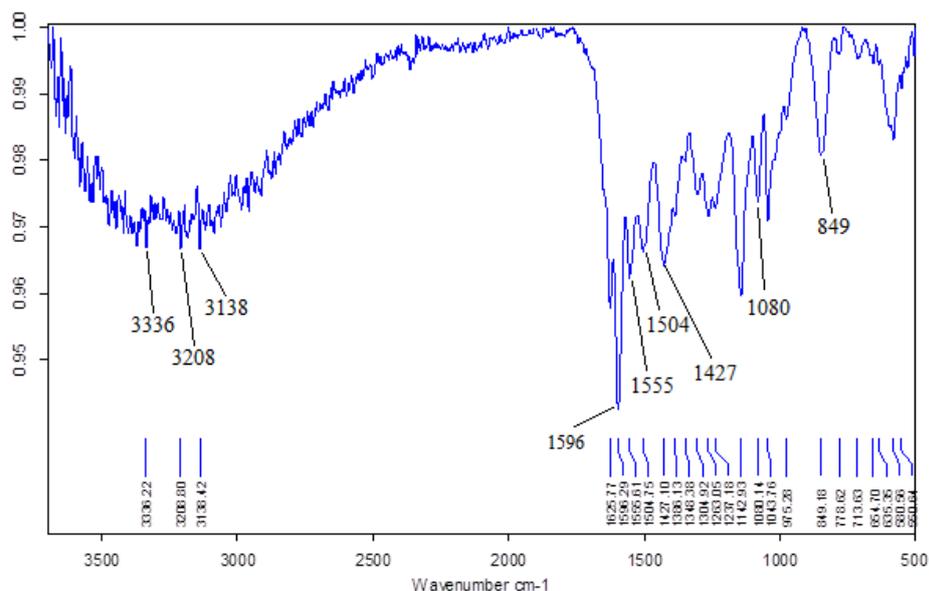


Рисунок 1 –ИК-спектр соединения  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}_2\text{N}_6$

В ИК-спектре соединения обнаруживается полоса валентных колебаний NH связи при  $3336 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $3208 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии гидроксильной группы, связанной с бензольным кольцом. Полоса при  $3138 \text{ см}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям СН-связей. Полосы при  $1596$ ,  $1555$ ,  $1504$ ,  $1427 \text{ см}^{-1}$  характеризуют наличие ароматического кольца в составе соединения.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMCO-d}_6$ ) соединения  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}_2\text{N}_6$  получен на ЯМР Фурье-спектрометре Bruker AVANCE II (400 МГц), внутренний стандарт – ТМС. Спектр ЯМР (рисунок 2),  $\delta$ , м.д.,  $\text{DMCO-d}_6$ : 1,2 с 3H ( $\text{OCH}_3$ ), 3,3 с 1H ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{NH}$ ), 5,1 с 1H ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OH}$ ), 6,7-8,5 м 10H ( $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ ).

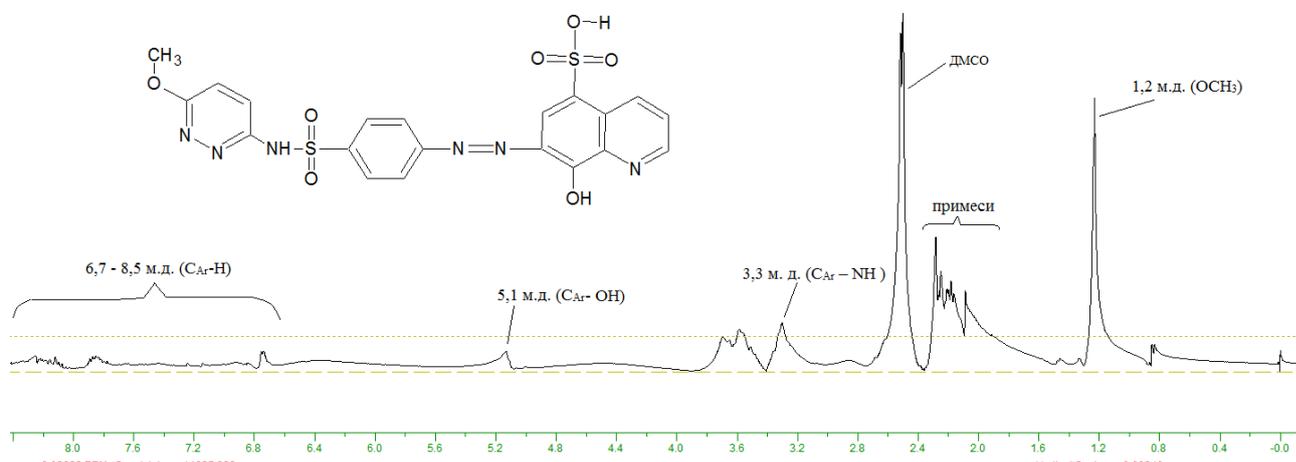


Рисунок 2 – Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (δ, м.д., ДМСО/ТМС) соединения C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>N<sub>6</sub>

Так, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H (рисунок 6), записанном в ДМСО-*d*<sub>6</sub>, наблюдается группа сигналов в области 6,7 – 8,5 м.д., соответствующих ароматическим протонам. В сильнополюной области спектра зарегистрирован сигнал протона метильной группы, которая входит в состав метокси-группы, при δ 1,2 м.д. Также наблюдается сигнал протона C<sub>Ar</sub> – NH группы при δ 3,3 м.д. В слабом поле спектра отмечается сигнал при 5,1 м.д., соответствующий протону гидроксильной группы. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, записанный в CDCl<sub>3</sub> в работе не приводится в силу малой информативности, обусловленной незначительной растворимостью целевого продукта в указанном растворителе.

Масс-спектр синтезированного соединения записан на квадрупольно-времяпролётном масс-спектрометре MaXisImpact HD (BrukerDaltonikGmbH) в режиме электрораспылительной ионизации для растворов в ацетонитриле при скорости подачи образца 240 мкл/ч с параметрами по умолчанию в методе инфузионного анализа малых молекул.

Калибровка масс – внешняя по улучшенному квадратичному методу с применением калибровочного раствора G1969-85000 (AgilentTechnologies).

В масс-спектре (рисунок 3) высокого разрешения (электроспрей) соединения  $C_{20}H_{16}O_7S_2N_6$  присутствуют характеристические сигналы протонированных молекул  $[M+H]^+$ , что в очередной раз подтверждает его строение. Найдено:  $m/z$  517,0793  $[M+H]^+$ . Вычислено для  $C_{20}H_{16}O_7N_6S_2^+$ : 516,511.

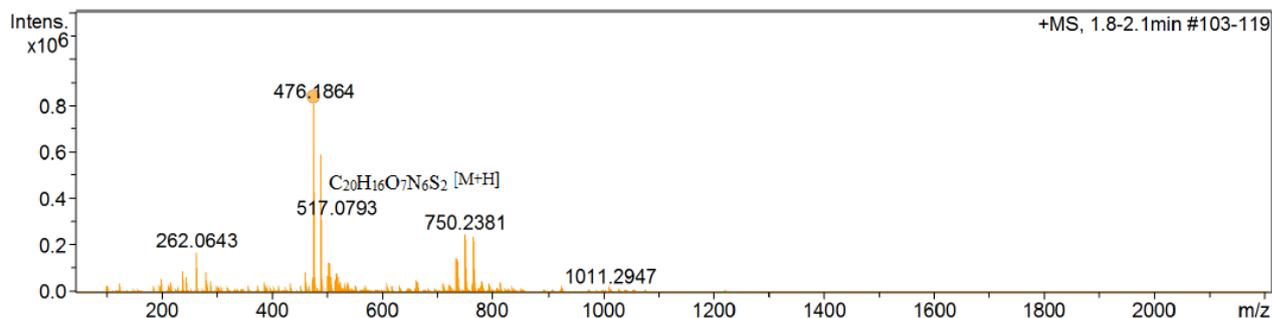


Рисунок 3 – Масс-спектр высокого разрешения (электроспрей)  
соединения  $C_{20}H_{16}O_7S_2N_6$

В приближении V3LYP/6-31G проведен расчет оптимальной структуры соединения  $C_{20}H_{16}O_7S_2N_6$ . Установлены углы и длины связей между атомами 7-/6-(*n*-азобензолосульфамидо)-3-метоксипиридазин/-8-оксихинолинсульфо кислоты. Так же в результате геометрической оптимизации выявлено, что данное соединение может выступать в роли лиганда в реакциях комплексообразования с металлами. Определено место координации катиона металла. Наиболее «выгодное расположение»  $Me^{n+}$  должно наблюдаться при образовании связи катиона с группой OH и атомом азота гетероциклического ядра (рисунок 4)

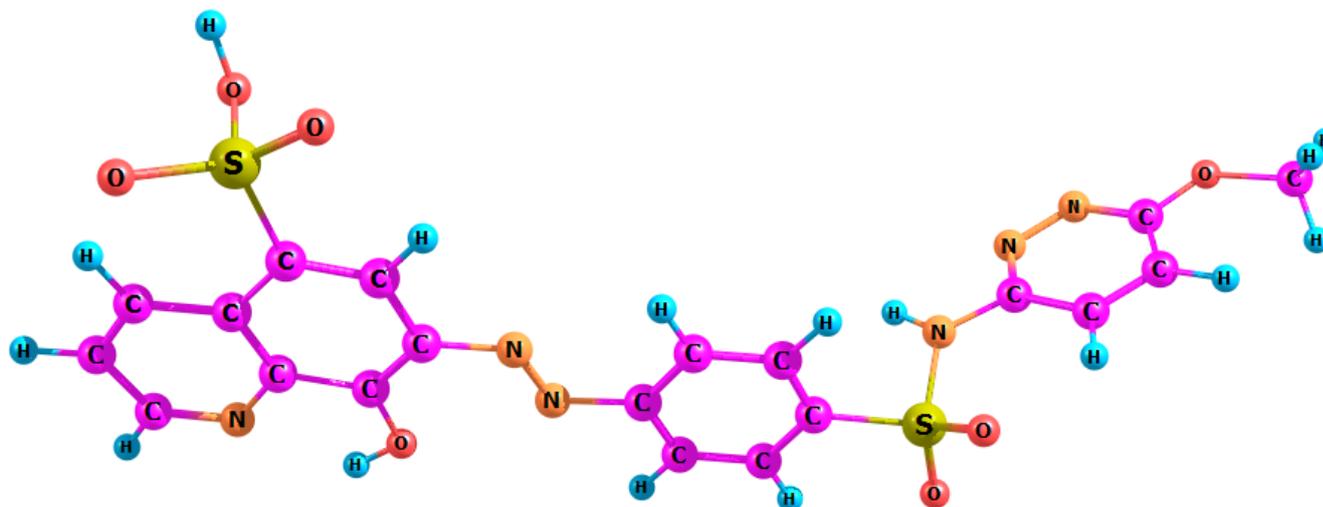


Рисунок 4 - Структура соединения 7-/6-(*n*-азобензолосульфамидо)-3-метоксипиридазин/-8-оксихинолинсульфокислоты

В подтверждение способности синтезированного соединения образовывать комплексные соединения был проведен ряд реакций взаимодействия катионов различных металлов с данным реагентом в интервале pH от 1,64 до 9,75. Наблюдаемая окраска полученных комплексных солей желтая или желто-зеленая. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Качественные реакции  $C_{20}H_{16}O_7S_2N_6$  с катионами металлов

Катион	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Sc^{3+}$	$Ga^{3+}$	$In^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Co^{3+}$	$Ni^{2+}$
pH	3-4	5-6	6-7	5-6	5-6	3-4	6-7	6-7	4-5

Сопоставление результатов экспериментальных исследований ИК- и ЯМР  $^1H$  спектроскопии и масс-спектрометрии и теоретических расчетов (оптимизации геометрии методами квантовой химии) подтверждает, что в

результате синтеза образуется 7-/6-(*n*-азобензолосульфамидо)-3-метоксипиридазин/-8-оксихинолинсульфокислота. Полученные при этом результаты позволяют обоснованно вводить в практику анализа синтезированное нами вещество. Оценка реакционной способности атомных групп, входящих в состав полученного нами соединения, а также факторов, играющих роль при образовании комплексных соединений позволяет разрабатывать новые аналитические методы.

#### Список использованной литературы:

1. Белозерова, О. А. Синтез и исследование свойств 8-оксихинолятов циркония и металлов III подгруппы – материалов для органических электролюминесцентных структур / О. А. Белозерова, Р. И. Аветисов, А. А. Аккузина, А. Г. Чередниченко // Успехи в химии и хим-ой технологии. – 2011. – Т. 25. - № 8(124). - С. 80-83.
2. Перевощикова, Н. Б. Определение ионов триады железа с 8- оксихинолином при совместном присутствии в водных растворах / Н. Б. Перевощикова, С. В. Котельникова // Вест. Удмурт. ун-та. Физика. Химия. – 2008. – № 5. – с. 81-96.
3. Проскурнин, М. А. Определение ванадия (V) 8-оксихинолина по реакции окисления анилина бромат-ионами в сильнокислой среде при помощи спектрофотометрии и термолинзовой спектрометрии / М. А. Проскурнин, А. А. Шелепчиков, В. В. Кузнецова, О.А. Свиридова, Н. В. Осипова // Вестн. Моск. Ун-та. сер. 2. Химия. – 2000. – Т. 41. – № 4. с. 247-250.
4. Виноградов, А. В. 8-оксихинолин / А. В. Виноградов, С. В. Елинсон - Москва: Наука, 1979. - 329 с.
5. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффельтер; пер. с англ. Б. Н. Тарасевич. - Москва : Мир, 2006.- 438 с.

*Дата поступления в редакцию: 28.01.2018 г.*

*Опубликовано: 01.02.2018 г.*

© Академия педагогических идей «Новация», электронный журнал, 2018

© Мишукова Т.Г., Карева Е.Ю., Веревка В.Н., 2018