

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 5-НИТРОСЕМИКАРБАЗОНА ФУРФУРОЛА

Глухачева В.С., Ильясов С.Г., Плешкова Н.В.

Описан одностадийный метод синтеза 5-нитросемикарбазона фурфурола из 4-нитросемикарбазида. Спектроскопическими методами анализа исследована изомеризация полученного гидразона. Установлено существование цис- и транс- изомеров.

Ключевые слова: гидразон, нитросемикарбазид, семикарбазон фурфурола, изомеры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в литературе описаны методы получения семикарбазонов различных альдегидов и кетонов [1-4]. В последние годы интерес к гидразонам возрос, что связано с широким спектром их биологических свойств. Однако о синтезе N-нитропроизводных семикарбазонов упоминаний не встречается.

Ранее нами сообщалось о возможности конденсации 4-нитросемикарбазида с глиоксалем с образованием бис(нитросемикарбазона) глиоксала [5]. Представлялось интересным изучить взаимодействие 4-нитросемикарбазида с другим классом альдегидов, в частности ароматическим.

Исходя из этого, целью настоящей работы явилось исследование метода синтеза и установление строения 5-нитросемикарбазона фурфурола.

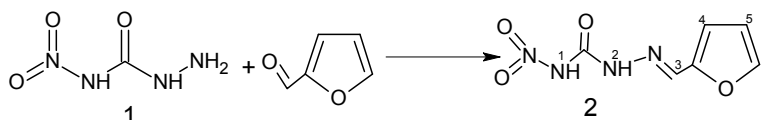


Схема 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение точек плавления проводили на столике VEB Analytik Dresden PHMK 77/1162. УФ – спектры снимали на спектрофотометре «Сary 50» фирмы «Varian» в воде. ИК – спектры образцов в KBr записывали на Фурье-спектрометре «ФТ-801» в области от 4000 до 500 см⁻¹. Элементный состав определяли на элементном С, Н, N, О анализаторе «FlashEATM 1112». Спектры ЯМР ¹H и ¹³C образцов записаны на спектрометре «Bruker AV-400» (400.13 и 100.62 МГц соответственно), растворители ДМСО-d₆ (δ_H 2.50 м.д., δ_C 39.50 м.д.), и (CD₃)₂CO (δ_H 2.04 м.д., δ_C 29.8 и 206 м.д.).

4-нитросемикарбазид (1). Получали из динитромочевины обработкой гидразин-гидратом в водном растворе при температуре не выше 30 °С по методике [6].

5-нитросемикарбазон фурфурола (2). К раствору 4-нитросемикарбазида (1 ммоль) в воде при интенсивном перемешивании медленно добавляли фурфурол (1.2 ммоль). Выдержка при комнатной температуре в течение 2 ч. Охлаждали и отфильтровывали выпавший осадок. Перекристаллизовывали из спирта. Т. разл. 135 °С, выход 92%. УФ-

спектр (H₂O λ_{макс}) 315; 257; 204 нм; ИК-спектры (KBr, ν_{макс}, см⁻¹): 3287, 3146, 3117 (NH), 3084 (CH), 2979-2801 (CH_{фур.кольца}), 1703 (C=O), 1630, 1601 (C=N), 1537, 1476, 1410, 1335 (N-NO₂), 1192, 1164, 1111, 1060, 1017, 942. Найдено для C₆H₆N₄O₄: С, 36.66; Н, 2.61; N, 27.86. Вычислено: С, 36.36; Н, 3.03; N, 28.28.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Конденсация фурфурола и 4 – нитросемикарбазида протекает в водной среде, практически сразу выпадает желтый осадок. Полученный продукт нитросемикарбазон фурфурола (2) устойчив при хранении и предположительно обладает биологической активностью.

В ИК-спектре соединения (2) отсутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний NH₂ связи, но наблюдается раздвоение и смещение полосы поглощения C=O связи, что подтверждает образование связи C=N.

В УФ-спектре полученного образца наблюдается появление интенсивного поглощения в области 315 нм, характерного для гидразонов, с одновременным сохранением

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 5-НИТРОСЕМИКАРБАЗОНА ФУРФУРОЛА

пика на 258 нм соответствующего нитроамидной группе.

В спектре ПМР исследованного вещества присутствуют сигналы, характерные для метиновых протонов при двойной связи 8,09 м.д. А также данные спектры указывают на наличие нитроамидной группы 13,34 м.д. и отсутствие синглетного протона NH₂-группы при 6,42 м.д., характерного для семикарбазона фурфурола.

Для гидразонов известны примеры как пространственной, так и структурной изомерии, а в некоторых случаях и таутомерное равновесие двух или трех форм. Геометрическая изомерия гидразонов является частным случаем изомерии в азометиновой системе, обусловленной sp²-гибридизацией иминного атома азота, у которого связи направлены под углом 120 °. По аналогии с оксимами, изомер, в котором замещенная аминогруппа и метиновый атом водорода находятся в *цис*-положении относительно связи C=N, обычно считают *син*-изомером, а при *транс*-расположении – *анти*-изомером [7].

Таблица 1 – Данные ЯМР-спектроскопии для 5-нитросемикарбазона и семикарбазона фурфурола

Соединение	Растворитель	¹³ C Спектр ЯМР (δ, м.д.)			¹ H Спектр ЯМР (δ, м.д.)							
		С(ф. кольца);	HC=N	C=O	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	NH ₂	
2	DMCO-d ₆	112.3 114.2 145.4 149.9	138.1 уш.	147.7 уш.	13.34 уш.с.	11.47 с.	8.09	6.93 д.	6.61 д.д.	7.82 д.	–	
2	(CD ₃) ₂ CO	111.8 113.4 145 149	134 уш.	147.2 уш.	12.70 уш.с.	10.52 уш.с.	8.10 уш.с.	6.90 д.	6.59 д.д.	7.72 д.	–	
семикарбазон фурфурола	DMCO-d ₆	111.5 112.4 130.7 157.2	144.5	150.3	–	10.34 с	7,79	6,78 д.	6.54 д.д.	7.71	6.42	

Для исследования изомеризации синтезированного нитросемикарбазона фурфурола ЯМР – спектроскопию проводили в разных растворителях и при разных температурах. Полученные данные представлены в таблице 1. Нумерация атомов приведена для отнесения сигналов в спектрах ЯМР (схема 1).

В литературе известно, что карбогидразоны представлены в растворе таутомерными смесями *E*- и *Z*-изомеров или конформеров за счет заторможенного вращения вокруг связей C-N амидного фрагмента [8]. Поэтому наблюдаемое уширение сигналов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C (см. таблицу 1) связано с указанными выше таутомерными переходами и с конформационной подвижностью молекулы.

Так уширение сигнала CO в спектре ¹³C ЯМР, возможно, обусловлено прототропной таутомерией или затрудненным вращением вокруг связи N-CO (схема 2). Уширение сигналов H-3 и C-3 обусловлено существованием *Z*, *E* изомеров (схема 3).

Запись спектров ЯМР ¹H в DMCO-d₆ при 50 °C позволила ускорить изомеризацию и сигнал H-3 немного сузился, однако соединение оказалось неустойчиво в DMCO-d₆ при повышенной температуре. Поэтому даль-

нейшее повышение температуры, а также регистрация спектра ¹³C, для фиксирования обменно суженных линий сигналов CO и C-3, оказалось не возможным.

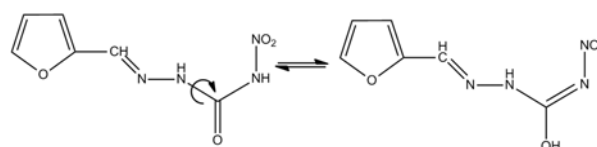


Схема 2

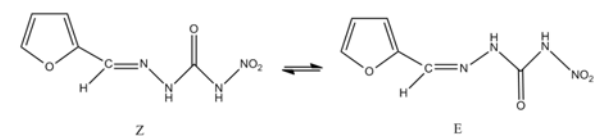


Схема 3

Регистрация спектров ЯМР при минус 90 °C, в (CD₃)₂CO, позволила заморозить обмен, вовлекающий сигналы H-3 и C-3, что говорит о замедлении именно *Z*, *E*- таутомерии. Таким образом, в спектрах ЯМР стали наблюдаться сигналы двух изомеров, (рисунок 1 и 2). При тех же условиях замедлился обмен вовлекающий сигнал CO. Этот сигнал распался на несколько сигналов, принадлежащим различным конформерам или прото-

тропным таутомерам. Из-за многочисленности появившихся при понижении температуры сигналов, отнесение их к конкретным

формам, на основании имеющихся данных, не представляется возможным.

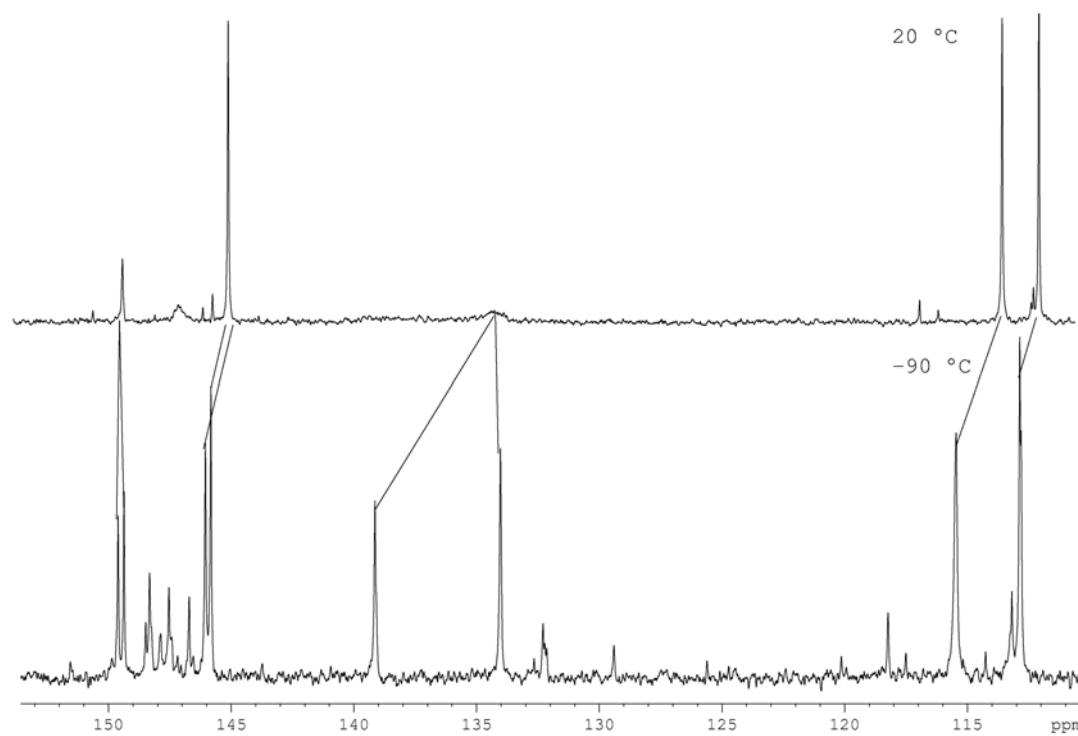


Рисунок 1 – Сравнение ^{13}C спектров ЯМР при комнатной температуре и при минус 90 °С (мелкие сигналы – примеси в основном соединении).

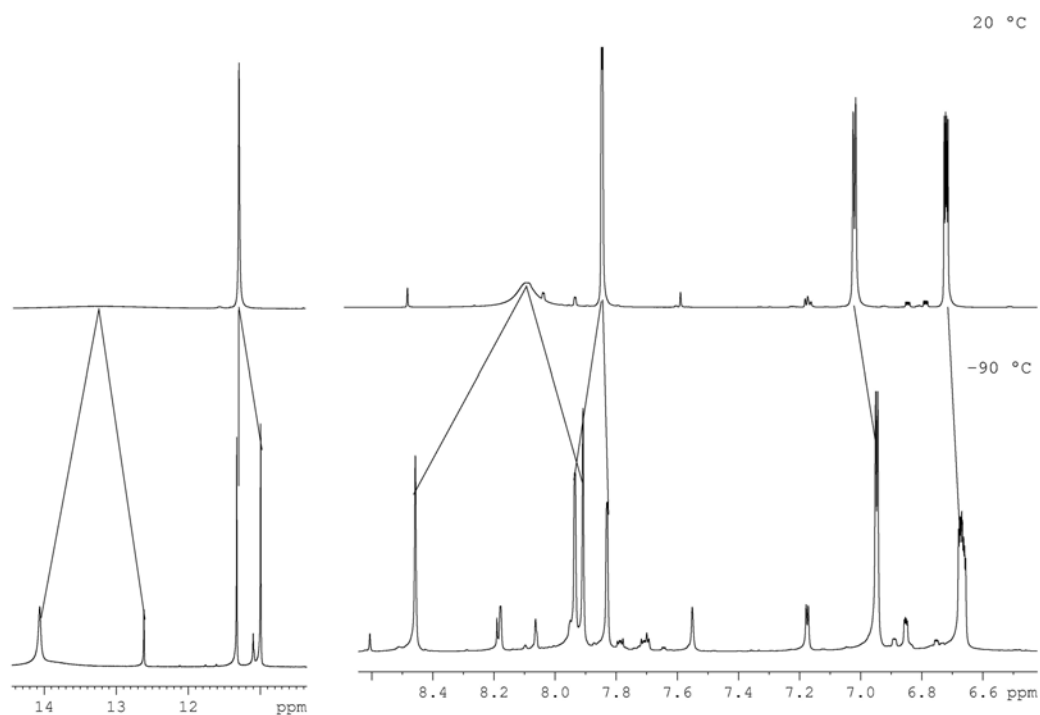


Рисунок 2 – Сравнение фрагментов ^1H спектров ЯМР при комнатной температуре и при минус 90 °С (мелкие сигналы – примеси в основном соединении).

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 5-НИТРОСЕМИКАРБАЗОНА ФУРФУРОЛА

Учитывая перспективность исследуемого соединения в качестве потенциального биологически активного вещества, синтезированный 5-нитросемикарбазон фурфурола был подвергнут компьютерному скринингу спектра биологической активности с помощью программы прогноза спектра биологической активности PASS. Данные прогноза свидетельствуют о возможности проявления соединением противомикробной, антипротозойной, противотуберкулезной и др. активности от 70 до 95 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе показан метод синтеза 5-нитросемикарбазона фурфурола конденсацией нитросемикарбазида с фурфуролом в водной среде.

Согласно полученным спектроскопическим данным, можно сделать вывод о существовании соединения (2) в двух изомерных формах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, Z.; Zhy, W.; Yu, J.; Ma, X.; Lu, Z.; Xiao, Z. Green synthetic method for 1,5-disubstituted carbohydrazones // Synth. Commun. – 2006. – № 36. – P. 2613-2619.
2. Gallucci, R. R. Reactions of substituted Hydrazines with glyoxal // J.Chem. Eng. Data. – 1982. – № 27. – P. 217-219.
3. Sabate, C. M.; Delalu, H. Synthesis and characterization of acetone hydrazones // Z. Allg.Chem. – 2012. – № 638. (1). – P. 57-63.
4. Pomerantz, M.; Bittner, S.; Khader, S. B. Formaldehyde semicarbazone // J. Org. Chem. -1982. – № 47. – P. 2217-2218.
5. Ильясов С.Г., Глухачева В.С. Химия нитросемикарбазида. Конденсация 4-нитросемикарбазида с глиоксалем // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 51-54.
6. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сагаев Р.Р. Химия нитропроизводных мочевины. III Взаимодействие N,N'-динитромочевины с основаниями // ЖОрХ – 2002. – Т. 38. – Вып. 12. – С. 1793-1799.
7. Китаев Ю.П. Гидразоны / Ю.П. Китаев, Б.И. Бузыкин.-Л. : Наука, 1974. – 412 С.
8. Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Кузнецова О.Б., Саминская А.Г., Якимович С.И., Зерова И.В. Карбоногидразоны и их кольчато-цепная таутомерия // ЖОрХ – 1999. – Т.35. – Вып.3. – С. 383-389.

УДК 676.166.7:577.152.3

ФЕРМЕНТОЛИЗ НЕДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ И ОБРАЗЦОВ ГИДРОТРОПНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ НЕГО

Макарова Е.И., Денисова М.Н.

Исследован ферментативный гидролиз плодовых оболочек овса (ПОО), мискантуса (М), соломы льна-межеумка (СЛМ) и образцов целлюлозы (ГЦ), полученных из них гидротропной варкой, в результате построен ряд реакционной способности к ферментализу: ГЦ ПОО > ГЦ М > ГЦ СЛМ > СЛМ > М > ПОО. Показано, что, в отличие от соломы льна-межеумка, гидротропная обработка сырья в одинаковых условиях приводит к увеличению степени конверсии при ферментализе: плодовых оболочек овса на 76 %, мискантуса на 58 %.

Ключевые слова: плодовые оболочки овса, мискантус, солома льна-межеумка, гидротропная варка, целлюлоза, ферментативный гидролиз, «Целлолюкс-А», «Брюзайм ВГХ», реакционная способность к ферментализу.

ВВЕДЕНИЕ

К гидротропному способу переработки растительного сырья в настоящее время проявляется интерес среди исследователей новых способов получения целлюлозы [1]. Использование в качестве варочных реагентов водорастворимых и экологически безопасных гидротропных веществ относится к принципам, используемым в «зеленой» хи-

мии. Авторы [1] считают, что гидротропный процесс может использоваться для фракционирования древесины на целлюлозу и лигнин, причем «зеленую» целлюлозу можно использовать для получения биовеществ.

В ИПХЭТ СО РАН выполнены приоритетные исследования гидротропной переработки недревесных видов сырья в целлюлозу [2, 3, 4] и лигнин [3, 5, 6] на примере российского мискантуса и плодовых оболочек овса,