

Osmanov E.M., Pyshkina A.S. Alcohol influence on women reproductive health.

Health of the future child directly depends on health of his parents and in a greater degree on his mother's help both physiological and psychoemotional. And, certainly the extreme degree of influence of alcohol is impossibility of a continuation of the family – barrenness that breaks the main instinct of any woman – motherhood that besides aggravates also a general-social demographic problem. The crisis demographic situation which appeared

in 1990th years in Russia in many respects was defined by low indicators of reproductive health of the youth entering in fertile age. The healthy tree will not grow from a sick seed so it is difficult to expect that from sick parents the healthy child will be born. And here there is a vicious circle: sick children – sick youth – sick parents – sick children.

Key words: reproductive health; woman; pregnancy; alcohol; drugs; prophylactic medical examination; foetus.

УДК 547.57

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ АМИНО-, ГИДРОКСИ- И НИТРОХАЛКОНОВ

© А.И. Панасенко

Ключевые слова: халконы; кислотнo-основные свойства; синтез; ультрафиолетовые спектры; индикаторы. Синтезированы некоторые производные халконов. Исследованы их кислотнo-основные свойства и возможность применения их в качестве индикаторов.

Халкон (бензальацетофенон) и его производные находят практическое применение. Они запатентованы как антиоксиданты жиров и масел, смазочных материалов, термостабилизаторы полимерных материалов [1].

Халконы и родственные им соединения – флаваноны, флаваны, антоцианы, флавонолы и др. – содержатся в цветах, плодах, семенах и древесине растений, где они играют роль природных антиоксидантов [2]. Богатые флавоноидами растительные препараты находят терапевтическое применение. Флавоноиды не токсичны для человека при любом способе введения в организм. Многие из них обладают Р-витаминной активностью, уменьшают хрупкость кровеносных капилляров, усиливают действие аскорбиновой кислоты, оказывают седативное действие. В последние годы появились сообщения о противоопухолевом действии флавоноидов [3]. Однако препаратов, содержащих чистые флавоноиды, пока имеется немного. По мере разработки методов синтеза аналогов природных флавоноидов расширяются и области их применения. Халконы используются как полупродукты в органическом синтезе, являются хорошими модельными соединениями для изучения передачи электронных эффектов в структурах с сопряженными двойными связями и вопросов теории цветности [4].

Интерес к производным халкона заметно вырос в связи с перспективой их применения в пластмассовых сцинтилляторах в качестве высокоэффективных радиационностойких органических люминофоров, а также высококачественных сенсibilизаторов для цветной фотографии. Производные халконов синтезируются для разработки новых УФ-поглотителей, используемых при изготовлении фоторезистеров [5]. Известно, что некоторые халконы могут быть индикаторами (табл. 1) [6].

Для практических целей наибольший интерес представляют халконы, содержащие различные заместители, в частности гидроксид-, аминo- и нитрогруппы.

Продолжая систематические исследования халконов [7], в настоящей работе мы синтезировали ряд аминo- и гидроксихалконов и изучили их кислотнo-основные свойства, используя данные УФ-спектрофотометрии и потенциометрии.

Синтез халконов проводили по реакции Клайзена-Шмидта путем конденсации соответствующих альдегидов и кетонов в присутствии водно-спиртового раствора гидроксида натрия. Смешивали 0,01 моль альдегида, 0,01 моль кетона, 15 мл 95%-ного этанола и раствор 3 г NaOH в 5 мл воды. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 24 часа, затем разбавляли ледяной водой, нейтрализовывали раствором соляной кислоты. Выпадавший осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и кристаллизовали из 95%-ного этанола. Получали кристаллы желтого или оранжевого цвета. Полученные вещества охарактеризованы температурами плавления, данными УФ-спектров, их чистота доказана с помощью метода тонкослойной хроматографии на стандартных пластинках Silufol (табл. 1, 2). УФ-спектры халконов II, VI и VII имеют полосы поглощения с максимумами в области 235–265 нм, 331–347 нм и в области 423–428 нм. Халконы I, III, IV, V характеризуются полосами поглощения с максимумами при 248–256 нм и 313–370 нм. Полосы поглощения длинноволновой части спектра 331–428 нм обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ электронными переходами в циннамоильной части молекул халконов (а). Полосы поглощения в более коротковолновой части спектра (200–300 нм) соответствуют электронным переходам с участием карбонильной группы (бензоильная часть молекул б).

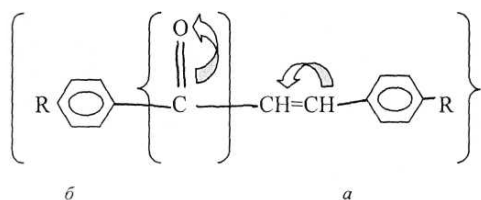
Наличие аминoгрупп приводит к значительному сдвигу длинноволновой полосы поглощения у аминo-производных халкона до 428 нм, что можно объяснить увеличением сопряжения за счет участия в нем неподеленной электронной пары атомов азота.

Таблица 1

Характеристики синтезированных халконов

№ п/п	Название	Мг, г/моль	Цвет кристаллов	Выход, %	Тпл, °С	R _F
I	4-нитрохалкон	253	светло-желтый	74,0	165	a = 0,32 б = 0,53 x = 0,42 т:э = 3:0
II	4-(N,N-диметиламино)-халкон	251	оранжевый	79,7	117	a = 0,64 б = 0,37 x = 0,53 т:э = 2:1
III	2'-гидроксихалкон	224	ярко-желтый	57,0	90	a = 0,64 б = 0,80 x = 0,78 т:э = 1:1
IV	4-метокси-4'-аминохалкон	253	темно-желтый	47,6	123	a = 0,58 б = 0,78 x = 0,92 т:э = 1:2
V	4-гидроксихалкон	224	желтый	51,4	185	a = 0,64 б = 0,80 x = 0,74 т:э = 1:1
VI	4-(N,N-диметиламино)- 4'-аминохалкон	266	желто-коричневый	60,0	177	a = 0,47 б = 0,65 x = 0,38 т:э = 3:1
VII	4-(N,N-диметиламино)- 4'-гидроксихалкон	267	темно-желтый	61,1	74	a = 0,54 б = 0,66 x = 0,60 т:э = 3:1

Примечание. а – кетон, б – альдегид, х – халкон, т – толуол, э – этилацетат.



Учитывая строение синтезированных халконов, следовало ожидать изменений в структуре их молекул в зависимости от pH-среды. Визуально-потенциометрическим методом была проведена оценка интервалов перехода окраски исследуемых халконов. Для этого к 10 мл 0,1 н раствора NaOH или HCl прибавляли 2 капли 0,5%-ного спиртового раствора халкона и титровали 0,1 н раствором кислоты или щелочи соответственно. Одновременно фиксировали значения pH по показаниям потенциометра и визуально отмечали изменение окраски титруемого раствора. Определение проводили многократно. Установлено, что все синтезированные халконы (кроме соединения I) изменяют окраску в зависимости от pH-среды и могут быть использованы в качестве индикаторов кислотно-основного титрования наряду с широко применяемыми в аналитической практике фенолфталеином и метиловым красным (табл. 3).

Результаты исследования показали, что халконы II–VII имеют по одному интервалу перехода окраски. Наличие различных заместителей в структуре халкона влияет на положение интервала перехода и на интенсивность окраски. В табл. 2 приведены данные УФ-спектров, снятых на приборе СФ-2000 в кислой (pH = 4), нейтральной и щелочной (pH = 11) средах. (Необходимое значение pH-среды достигалось добавлением растворов HCl или NaOH).

Таблица 2

Данные УФ-спектров халконов I–VII

Халкон	УФ-спектр (λ-максимум, нм)		
	Кислая среда	Нейтральная среда	Щелочная среда
I	318	313	290
II	310	265, 428	270, 415
III	330	248, 320	294, 400
IV	264, 355,	256, 370	265, 376
V	350	250, 350	266, 430
VI	275	253, 331, 423	250, 350, 405
VII	248, 280	235, 347, 428	246, 345, 430

Интервалы перехода окраски халконов I–VII

№	Халкон	Кислая среда	Щелочная среда	Интервал перехода окраски
I	4-нитрохалкон	бесцветный	бесцветный	–
II	4-(N,N-диметиламино)-халкон	бесцветный	оранжевый	4,5–6,0
III	2'-гидроксихалкон	бесцветный	желтый	7,2–9,2
IV	4-метокси-4'-аминохалкон	бесцветный	желтый	5,8–7,3
V	4-гидроксихалкон	бесцветный	желтый	7,5–9,3
VI	4-(N,N-диметиламино)- 4'-аминохалкон	бесцветный	оранжевый	4,5–5,7
VII	4-(N,N-диметиламино)- 4'-гидроксихалкон	бесцветный	желтый	6,5–8,3

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что в щелочной среде максимумы длинноволновых полос поглощения претерпевают bathochromное смещение, т. е. в щелочной среде происходит углубление окраски халконов II–VII. В случае 4-нитрохалкона изменения окраски не наблюдается, т. к. вследствие сильного электроноакцепторного действия нитрогруппы максимумы полос поглощения спектров как в кислой, так и в щелочной средах расположены в области 260–310 нм (невидимая область).

Механизм превращения халконов при изменении pH-среды очень сложен. Их действие как индикаторов можно объяснить путем сопоставления с действием других кислотно-основных индикаторов и превращениями фенолов и аминов [7]. Аминозамещенные халконы (II, VI) в кислой среде взаимодействуют с ионами водорода за счет π -электронов атома азота по донорно-акцепторному механизму, это выводит аминогруппу из сопряженной системы, включающей карбонильную группу, и раствор обесцвечивается. В щелочной среде неподеленная электронная пара азота участвует в сопряжении с ароматическим ядром и карбонильной группой, вследствие чего и появляется желтая или оранжевая окраска. Халконы III и V содержат в составе молекул гидроксильные группы и в щелочной среде могут реализовать хиноидную структуру, что и приводит к углублению окраски. Халкон VII содержит в составе молекул как гидроксильную, так и аминогруппу,

которые обе способствуют углублению окраски в щелочной среде. В кислой среде из цепи сопряжения выбывает аминогруппа и ослабляется влияние гидроксильной группы, поэтому растворы обесцвечиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США 373 32 97 // РЖХим. 1974. 7П 143.
2. Абрамова Ж.И., Оксенгендлер Г.И. Человек и противокислительные вещества. Л.: Наука, 1985. С. 38–41.
3. Турова А.Д., Сапожникова Э.Н. Лекарственные растения СССР и их применение. М.: Медицина, 1982. 287 с.
4. Орлов В.Д., Боровой И.А., Тищенко В.Н., Лаврушин В.Ф. // ЖОХ. 1976. Т. 46. В. 12. С. 2746.
5. Noguchi A., Koto Y. // J. Jap. Color. Mater. 1991. № 11. P. 64 // РЖХим, 1992. 15Ж 135.
6. Рязузов А.И., Панасенко А.И. Фенолы ряда халкона как кислотно-основные индикаторы // Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 1979. Т. 22. Вып. 7. С. 813–815.
7. Панасенко А.И. Синтез и свойства некоторых производных халкона // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2007. Т. 12. Вып. 6. С. 663–664.

Поступила в редакцию 21 декабря 2009 г.

Panasenko A.I. Acid-base properties of some amino-, hydroxy- and nitro-chalcones.

Some chalcone derivatives are synthesized. Their acid-base properties are studied and ways of their application as indicators are observed.

Key words: chalcones; acid-base properties; synthesis; ultra-violet spectra; indicators.