

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВ

© Мехдиева Лала Ашраф гызы (а), Мамедова Парвин Шамхал гызы (б),
Бабаев Эльбей Расим оглу (с)

(а) Лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции» Института Химии Присадок
Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант,
atakishiyeva.l.83@gmail.com, Баку

(б) Лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции» Института Химии Присадок
Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, parvin_sh@mail.ru, Баку

(с) Лаборатория «Защитные органические соединения» Института Химии Присадок Ми-
нистерства Науки и Образования Азербайджана, ведущий научный сотрудник, кандидат
химических наук, elbeibabaev@yahoo.de, Баку

Аннотация. Азометиновые производные являются весьма востребованными орга-
ническими соединениями и обладают широким спектром применения в различных отрас-
лях. В представленной работе нами рассмотрены наиболее основные области применения
оснований Шиффа (азометинов), преимущества и недостатки использования этих соедине-
ний в тех или иных областях техники и производства. Показаны основные способы их по-
лучения и методы проведения этих синтезов в условиях лабораторных и промышленных
исследований.

Ключевые слова: основания Шиффа, азометины, металлокомплексы, диганды, ана-
литическая химия, биоактивность, полимеры, красители.

MAIN FIELD OF APPLICATION OF AZOMETHINES

© Mehdiyeva Lala Ashraf (a), Mammadova Parvin Shamxal (b),
Babayev Elbey Rasim (c)

(a) Doctoral student of the laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chem-
istry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan,
atakishiyeva.l.83@gmail.com, Baku

(b) Doctor of chemistry, head of laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of
Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan,
parvin_sh@mail.ru, Baku

(c) Candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Protective organic com-
pounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education, el-
beibabaev@yahoo.de, Baku

Abstract. Azomethine derivatives are very popular organic compounds and have a wide
range of applications in various industries. In the presented work, we consider the most basic areas
of application of Schiff bases (azomethines), the advantages and disadvantages of using these

compounds in certain areas of technology and production. The main methods for their preparation and methods for carrying out these syntheses in laboratory and industrial research conditions are shown.

Key words: Schiff bases, azomethines, metal complexes, digands, analytical chemistry, bioactivity, polymers, dyes.

Основания Шиффа (азометины) и их металлокомплексы широко используются как в промышленном, так и в биологическом значении [1]. Шиффовы основания образуются в результате реакции конденсации аминогруппы с карбонильными соединениями, что приводит к образованию имидных групп ($-C=N-$). В последнее время макроциклические лиганды Шиффовых оснований в неорганической химии являются мотивирующей темой и постоянно набирают популярность в исследованиях ученых благодаря их разносторонним применениям в таких отраслях, как производство полимеров, красителей, а также фармацевтика. В работе обсуждаются чрезвычайно хорошо организованные и простые методы зеленого синтеза оснований Шиффа и их металлокомплексов. Было изучено и обсуждено значение зеленой химии и эффективных практических методов, таких как микроволновое облучение, реакция на водной основе, УФ-излучение и механохимия, метод ультразвуковой обработки звукохимия (сонохимия), а также несколько традиционных методов.

Целью зеленого синтеза является ограничение количества опасных соединений, используемых в синтезе, и их сброса в окружающую среду. По сравнению с традиционными подходами экологически чистые методы должны улучшить селективность, минимизировать время реакции и упростить разделение продуктов [2]. Лиганды оснований Шиффа и их металлокомплексы хорошо известны своими фармакологическими эффектами и разнообразным применением в широком спектре отраслей промышленности. Они выполняют множество важнейших биологических и фармакологических функций. Цель этого исследования — сосредоточить внимание на экологически чистых синтетических методах, используемых при синтезе оснований Шиффа, чтобы обнаружить наиболее эффективные способы, которые обеспечивают лучший выход за меньшее время и при этом являются экологически безопасными. В исследовании рассматриваются семь стратегий зеленого синтеза для получения лигандов оснований Шиффа и их металлокомплексов, включая использование природных кислот в качестве катализатора, воды в качестве зеленого растворителя, микроволнового облучения, измельчения, шаровой мельницы, промышленных отходов и яичного белка.

В обзорной работе [3] авторы обсуждают синтез азометиновых лигандов Шиффового основания (SBL) и их металлокомплексов (MC) с использованием трех различных методов: обычного нагрева, микроволнового нагрева и сонохимического подхода, а также их жизненно важных применений. Показан исчерпывающий обзор преимуществ и недостатков каждого метода, а также их влияния на свойства конечного продукта. Обычный нагрев является наиболее широко используемым методом, но он может потребовать высоких температур и длительного времени реакции. Микроволновое нагревание — альтернативный метод, который обеспечивает более быстрый нагрев и сокращение времени реакции, но требует тщательного контроля условий реакции, чтобы избежать перегрева и нежелательных побочных реакций. Звукохимия(сонохимия) — относительно новый метод, который более

эффективен, чем традиционный метод нагревания, но он довольно дорог и требует тщательного контроля условий реакции во избежание нежелательных побочных реакций. Широкое использование SBL и MC в биологии, промышленности, медицине и синтезе делает их невероятно интересными областями исследования. Рост интереса к экологически безопасным практикам также объясняется повышенным вниманием к экологической устойчивости.

Азометины, часто используемые в промышленных целях, обладают широким спектром биологических свойств. Так, в работе [4] осуществлен экспресс-синтез ряда биологически активных азометинов в природных растворителях. Определен процентный выход продукта в различных растворителях. Целью данного исследования было изучить процентные выходы и время, необходимое для завершения реакции оснований Шиффа в зеленых растворителях.

Некоторые азометины, включая замещенные бензилиден-4-хлорбензоламины (Е-имины), были синтезированы в присутствии летучей золы реакцией, катализируемой микроволновой конденсацией 4-хлоранилина и замещенных бензальдегида в условиях отсутствия растворителей [5]. Установлено, что выход иминов составляет более 85%. Чистота всех иминов проверена с использованием их физических констант и данных УФ-, ИК- и ЯМР-спектров. Эти спектральные данные были сопоставлены с константами заместителей Гаммета и параметрами F и R с использованием одиночных и мультилинейного регрессионного анализа. По результатам статистического анализа установлено влияние заместителей на вышеуказанные спектральные данные. Антимикробную активность всех иминов изучали с использованием стандартных методов.

Сообщается [6], что основания Шиффа - это универсальные лиганды, часто используемые в органической и аналитической химии. Эти соединения и их металлокомплексы очень важны в качестве катализаторов в различных процессах, биологических системах, полимерах, красителях, а также в медицине и фармацевтике. Их используют в противозачаточных средствах, упаковках для пищевых продуктов и в качестве детектора O₂. В этом обзоре обобщены приложения оснований Шиффа и их комплексов.

Авторы работы [7] показали, что химики и биологи уделяли значительное внимание лигандам основаниям Шиффа и их металлокомплексам из-за их промышленного использования и биологической активности. В этой работе обсуждаются некоторые их применения. Использование комплексов рутения в качестве катализаторов тонкой химии получило быстрое развитие в последние десятилетия. Метатезис алкенов, изомеризация, гидрирование, окисление, эпоксидирование, циклопропанирование и т. д. усиливаются каталитической активностью рутениевых комплексов. Комплексы оснований Шиффа, полученные из аминокислот, используются для изучения многочисленных биологических реакций *in vivo*. При хелатировании ионами металлов биологическая активность Шиффовых оснований либо увеличивается, либо снижается. В промышленных операциях, а также во вспомогательных целях, таких как кислотная очистка, кислотное травление, кислотное удаление накипи и подкисление нефтяных скважин, в промышленности широко используются кислотные растворы. В качестве пластификаторов и стабилизаторов полимера, ингибиторов полимеризации, антиоксидантов и т. д. используют комплексы оснований Шиффа того же гидразона.

Синтез и применение оснований Шиффа и их металлокомплексов вызвали большой интерес и озабоченность во всех аспектах химии и смежных областях, таких как биология

и физика [8]. Основания Шиффа и их металлокомплексы используются в количественном анализе, фотометрическом анализе, флуорометрии, в качестве потенциометрических сенсоров, в экстракции растворителями, в качестве сорбента для твердофазной экстракции, в высокоэффективной жидкостной хроматографии, в антимикробных исследованиях, в качестве регуляторов роста растений, в качестве инсектицидов, в качестве катализатора, в антифертильной и ферментативной активности, в качестве красителей, полимеров и других различных применений. Работы по применению оснований Шиффа и их металлокомплексов ограничены. В обзоре подведены итоги получения оснований Шиффа как доноров и стабилизаторов металлов в высокой степени окисления и их применения.

Металлические комплексы на основе Шиффа привлекли значительное внимание научного сообщества благодаря своим уникальным свойствам и универсальному применению в различных областях, включая промышленность и биологию. Эти комплексы проявляют различную биологическую активность. Кроме того, они обладают исключительной каталитической активностью в отношении широкого спектра соединений. В этом обзоре представлено всестороннее исследование истории, химии, синтеза и различных применений металлических комплексов на основе лигандов Шиффа с упором на их биологическое и каталитическое применение. В обзоре освещается текущее состояние исследований и будущие направления в этой области, что делает его ценным ресурсом для исследователей и специалистов в области неорганической химии [9].

Основания Шиффа и их комплексы переходных металлов охватили большую область химии, на которую сейчас обращают внимание. Лиганды оснований Шиффа рассматриваются как особые лиганды. Однако у них простой метод приготовления; но их универсальное применение делает его уникальным соединением в координационной химии, аналитической химии, катализе, фармацевтической химии и т. д. Биологическая активность оснований Шиффа и их комплексов были широко изучены [10]. В этом обзоре вкратце излагаются синтез и разнообразные применения некоторых оснований Шиффа с их комплексами переходных металлов.

Основания Шиффа и их металлокомплексы стали хорошо известны своими каталитическими (например, в различных синтетических процессах) и биологическими свойствами с момента их открытия Хьюго Шиффом в 1864 году [11]. Эти соединения используются в качестве универсальных инструментов во многих приложениях, таких как флуоресцентные датчики включения/выключения для определения различных аналитов (например, металлических компонентов). Таким образом, они могут предложить способ идентифицировать токсичные ионы и/или определить их видообразование в окружающей среде. В этом обзоре рассматривается широкий спектр оснований Шиффа, которые используются для определения катионов и анионов металлов в различных видах окружающей среды и биологических средах.

АзOMETины и их комплексы представляют собой универсальные соединения, широко используемые в промышленных целях, а также проявляющие широкий спектр биологической активности [12]. Многие комплексы оснований Шиффа проявляют превосходную каталитическую активность в различных реакциях и в присутствии влаги. За последние несколько лет появилось много сообщений об их применении в гомогенном и гетерогенном катализе. Высокая термическая и влагостабильность многих базовых комплексов Шиффа оказались ценными для их применения в качестве катализаторов в реакциях, протекающих

при высоких температурах. Активность обычно увеличивается за счет комплексообразования, поэтому понимание свойств как лигандов, так и металла может привести к синтезу высокоактивных соединений. Влияние некоторых металлов на биологическую активность этих соединений и их внутренний химический интерес как мультидентатных лигандов привели к значительному расширению изучения их координационного поведения. Разработка новых химиотерапевтических оснований Шиффа и их металлокомплексов в настоящее время привлекает внимание химиков-медиков. В обзоре собраны примеры наиболее перспективных прикладных оснований Шиффа и их комплексов в различных областях.

Сообщается [13], что многие основания Шиффа и их комплексы проявляют превосходную каталитическую активность в различных реакциях и в присутствии влаги.

За последние несколько лет появилось много сообщений об их применении в катализе в гомогенных и гетерогенных средах. Высокая термическая и влагостабильность многих комплексов Шиффа была полезным атрибутом для их применения в качестве катализаторов в реакциях, протекающих при высоких температурах. Эти соединения и их внутренний химический интерес как мультидентатных лигандов побудили значительный рост в изучении их координационного поведения. Разработка новых химиотерапевтических оснований Шиффа и их металлокомплексов в настоящее время привлекают внимание медицинских работников. В этом обзоре собраны различные методы синтеза и применения оснований Шиффа и их металлокомплексов.

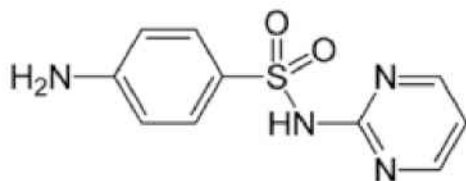
Отмечается [14,15], что зеленая химия – это область, которая подразумевает инструменты и процедуры, с помощью которых предлагает значительные экологические и финансовые преимущества по сравнению с традиционными синтетическими методами. Современное внимание к зеленой химии выявило дополнительную потребность в органическом синтезе, в котором компоненты должны располагаться в различных реакционных средах, что снижает использование токсичных органических веществ, растворителей или токсичных химикатов. Эти «зеленые» методы должны повысить селективность, сократить время реакции и сделать продукты изоляции проще, чем обычные маршруты. В этом исследовании делается попытка сосредоточиться на методах зеленого синтеза, используемых для синтеза оснований Шиффа, чтобы найти лучшую технику, которая обеспечит более высокие выходы за более короткое время и в экологически чистых условиях.

В работе [16] представлен обзор работ в области комплексообразования и аналитического применения макроциклических поли Шиффовых оснований с ионами переходных металлов, осуществленных в течение последних десяти лет.

Целью работы [17] является предоставление обзора биологического применения макроциклов основания Шиффа и их металлокомплексов с упором на синтез соединений и их использование в качестве антибактериальных и противогрибковых средств. Кратко рассмотрена литература по данной теме, опубликованная в новом столетии. Это информативный отчет, в котором собрана информация по рассматриваемой теме в краткой систематической форме, и можно ожидать, что он будет полезен в качестве быстрого каталога литературы для исследователей, работающих в этой и смежных областях.

В обзоре [18] обобщены сведения о синтезе, характеристике и антимикробной активности металлокомплексов сульфаниламидных препаратов, учитывая важность комплексов переходных металлов на основе сульфаниламидных препаратов. Некоторые плодородные связи содержат альдегиды или амины, но связь (C=N) предположительно объясняется более

стабильной ролью оснований Шиффа во многих ситуациях. Соединения, содержащие азометиновую группу ($-\text{CH}=\text{N}-$), известны как основания Шиффа, и в настоящее время внимание уделяется разработке нового химиотерапевтического основания Шиффа. Сульфадиазин – сульфаниламидный антибиотик, внесенный в список основных лекарственных средств Всемирной организации здравоохранения. Он работает, предотвращая выработку бактериальными клетками фолата, который убивает бактерии, вызывающие инфекции. Его обычно используют для лечения инфекций мочевыводящих путей.



сульфадиазин

Таким образом, можно заключить, что различные аминокислоты, альдегиды или кетоны используются в процессе конденсации для получения Шиффовых оснований, которые являются ценными химическими молекулами [19]. Эти лиганды считаются предпочтительными, поскольку их можно легко получить путем конденсации и можно использовать в качестве детектора O_2 . Они имеют множество применений в области медицины и фармакологии; координационной химии; в производстве упаковок для еды; красителей; и полимеров. Комплексы переходных металлов, включая медь, цинк и кадмий, являются хорошими предшественниками для производства наночастиц металлов или халькогенидов металлов, поскольку они содержат иминные лиганды. Из-за многочисленных применений в фармакологии, в последние годы исследователи сосредоточили большое внимание на основаниях Шиффа. Развитие органической химии, поиск новых оснований Шиффа позволит расширить исследования в этой области и определить новые направления применения азометинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yadav P., Poddar D., Purnima J. Chemistry of Schiff Base Synthesis and their Applications: A Greener Approach // Chapter in Book Applications of Biodegradable and Bio-Based Polymers for Human Health and a Cleaner Environment. Apple Academic Press. 2021. 22 p.
2. Nagar S., Raizada S., Tripathi N. A review on various green methods for synthesis of Schiff base ligands and their metal complexes // Results in Chemistry. 2023. Vol. 6. N 1. Pp. 101153-101159
3. Pathan I., Patel M. A comprehensive review on the synthesis and applications of Schiff base ligand and metal complexes: A comparative study of conventional heating, microwave heating, and sonochemical methods // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 158. N 1. Pp. 111464-111472
4. Phadnaik G. Green synthesis of Azomethines in natural solvents // Research Journal of Chemical Sciences. 2020. Vol. 10. N 3. Pp. 44-47
5. Suresh R., Sakthinathan S.P., Kamalakkannan D. Solvent-free synthesis of azomethines, spectral correlations and antimicrobial activities of some E-benzylidene-4-chlorobenzenamines // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2015. Vol. 29. N 2. Pp. 275-290

6. Prakash A., Adhikari D. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review // *International Journal of ChemTech Research*. 2011. Vol. 3. N 4. Pp. 1891-1896
7. Singh A., Gogoi H., Barman P. General Applications of Schiff Bases and Their Metal Complexes // Chapter in book *Schiff Base Metal Complexes: Synthesis and Applications*. 2023. 191 p.
8. Nworie F., Nwabue F.I., Elom N. Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications // *Journal of Basic and Applied Research in Biomedicine*. 2016. N 3. Pp. 167-180
9. Boulechfar Ch., Ferkous H., Delimi A. Schiff Bases and Their Metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. N 1. Pp. 263-279
10. Ghosh P., Kumar Dey Sh., Hosna A. A review on synthesis and versatile applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes // *Egyptian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 63. N 2. Pp. 158-182
11. Berhanu A., Mohiuddin G., Kumar Malik A. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors // *Trends in Analytical chemistry (TrAC)*. 2019. Vol. 116. N 1. Pp. 74-91
12. Abu-Dief M.A., Mohammed M.A. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases // *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2015. Vol. 4. N 2. Pp. 119-131
13. Dalia S., Afsari F., Hossain S. A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application // *International Journal of Chemical Studies*. 2018. Vol. 6. N 3. Pp. 2859-2866
14. Mahmood A. Green synthesis of Schiff bases: a review study // *Iraq Journal of Pharm*. 2021. Vol. 18. N 2. Pp. 180-193
15. Alkhatib F., Hameed A., Saygal A. Green-synthesis and characterization for new Schiff-base complexes; spectroscopy, conductometry, Hirshfeld properties and biological assay enhanced by in-silico study // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13. N 8. Pp. 6327-6340
16. Menon S.K., Jogani S.K., Agrawal Y.K. Macrocyclic Schiff bases and their analytical applications // *Macrocyclic Schiff bases*. 2000. Vol. 19. N 5. Pp. 361-410
17. Golbedaghi R., Tabanez A., Esmayeli S. Biological Applications of Macrocyclic Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes: A Survey of the Literature (2005–2019) // *Applied Organometallic Chemistry*. 2020. Vol. 34 N 10. Pp. 5884-5901
18. Furat A.Y., Dawood F., Kadhim R. Synthesis and Applications of Schiff Bases from some sulfa drugs and their metal complexes: review // *Der Pharma Chemica*. 2022. Vol. 14. N 12. Pp. 212-218
19. Quadri S.M., Surana M. A Study of Application, Structure and Properties of some Schiff Base Metal Complexes // *Journal of Advances and Scholar Researches in Allied Education*. 2022. Vol. 19. N 4. Pp. 13-22

REFERENCES

1. Yadav P., Poddar D., Purnima J. Chemistry of Schiff Base Synthesis and their Applications: A Greener Approach // Chapter in Book *Applications of Biodegradable and Bio-*

Based Polymers for Human Health and a Cleaner Environment. Apple Academic Press. 2021. 22 p.

2.Nagar S., Raizada S., Tripathee N. A review on various green methods for synthesis of Schiff base ligands and their metal complexes // Results in Chemistry. 2023. Vol. 6. N 1. Pp. 101153-101159

3.Pathan I., Patel M. A comprehensive review on the synthesis and applications of Schiff base ligand and metal complexes: A comparative study of conventional heating, microwave heating, and sonochemical methods // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 158. N 1. Pp. 111464-111472

4.Phadnaik G. Green synthesis of Azomethines in natural solvents // Research Journal of Chemical Sciences. 2020. Vol. 10. N 3. Pp. 44-47

5.Suresh R., Sakthinathan S.P., Kamalakkannan D. Solvent-free synthesis of azomethines, spectral correlations and antimicrobial activities of some E-benzylidene-4-chlorobenzenamines // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2015. Vol. 29. N 2. Pp. 275-290

6.Prakash A., Adhikari D. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review // International Journal of ChemTech Research. 2011. Vol. 3. N 4. Pp. 1891-1896

7.Singh A., Gogoi H., Barman P. General Applications of Schiff Bases and Their Metal Complexes // Chapter in book Schiff Base Metal Complexes: Synthesis and Applications. 2023. 191 p.

8.Nworie F., Nwabue F.I., Elom N. Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications // Journal of Basic and Applied Research in Biomedicine. 2016. N 3. Pp. 167-180

9.Boulechfar Ch., Ferkous H., Delimi A. Schiff Bases and Their Metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications // Inorganic Chemistry Communications. 2023. N 1. Pp. 263-279

10.Ghosh P., Kumar Dey Sh., Hosna A. A review on synthesis and versatile applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes // Egyptian Journal of Chemistry. 2019. Vol. 63. N 2. Pp. 158-182

11.Berhanu A., Mohiuddin G., Kumar Malik A. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors // Trends in Analytical chemistry (TrAC). 2019. Vol. 116. N 1. Pp. 74-91

12.Abu-Dief M.A., Mohammed M.A. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases // Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences. 2015. Vol. 4. N 2. Pp. 119-131

13.Dalia S., Afsari F., Hossain S. A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application // International Journal of Chemical Studies. 2018. Vol. 6. N 3. Pp. 2859-2866

14.Mahmood A. Green synthesis of Schiff bases: a review study // Iraq Journal of Pharm. 2021. Vol. 18. N 2. Pp. 180-193

15.Alkhatib F., Hameed A., Saygal A. Green-synthesis and characterization for new Schiff-base complexes; spectroscopy, conductometry, Hirshfeld properties and biological assay enhanced by in-silico study // Arabian Journal of Chemistry. 2020. Vol. 13. N 8. Pp. 6327-6340

16.Menon S.K., Jogani S.K., Agrawal Y.K. Macrocyclic Schiff bases anr their analytical applications // Macrocyclic Schiff bases. 2000. Vol. 19. N 5. Pp. 361-410

17. Golbedaghi R., Tabanez A., Esmayeli S. Biological Applications of Macrocyclic Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes: A Survey of the Literature (2005–2019) // Applied Organometallic Chemistry. 2020. Vol. 34 N 10. Pp. 5884-5901

18. Furat A. Y., Dawood F., Kadhim R. Synthesis and Applications of Schiff Bases from some sulfa drugs and their metal complexes: review // Der Pharma Chemica. 2022. Vol. 14. N 12. Pp. 212-218

19. Quadri S. M., Surana M. A Study of Application, Structure and Properties of some Schiff Base Metal Complexes // Journal of Advances and Scholar Researches in Allied Education. 2022. Vol. 19. N 4. Pp. 13-22