

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРА-НИТРОБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА ЭТИЛОВОГО ЭФИРА
2,5-ДИМЕТИЛ-2,4-ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ**Амриллоева Ситора***преподаватель,
Бухарский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара***Севинчова Дилобар Нейматовна***преподаватель,
Бухарский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: dsevinchova@mail.ru***Турсунов Мурод Амонович***PhD,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара***Остонава Нодира***магистрант,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара*SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF 2,5-DIMETHYL-2,4-DIOXOHENXANIC ACID
PAR-NITROBENZOYLHYDRAZONE OF ETHYL ETER**Sitora Amrillojeva***Teacher,
Bukhara state medical institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara***Dilobar Sevinchova***Teacher,
Bukhara state medical institute,
Republic of Uzbekistan, Bukhara***Murod Tursunov***PhD,
of Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara***Nodira Ostonova***Master
of Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

Состав и строение *пара*-нитробензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты установлены методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-¹H спектроскопии. Полученные монокристаллы лиганда исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Так, в результате установлено, что лиганд H₂L в твердом состоянии находится в гидразонной (A_E) форме.

ABSTRACT

The composition and structure of benzoylhydrazone of the ethyl ester of 5,5-dimethyl-2,4-dioxohexanoic acid was established by elemental analysis, IR and NMR-¹H spectroscopy. The single crystals of the ligand obtained were studied by the X-ray diffraction method. Thus, as a result of studies using IR, NMR-¹H and X-ray diffraction, it was found that the H₂L ligand in the solid state is in the hydrazoneic (A_E) form.

Ключевые слова: этиловый эфир 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты, кристаллическая структура, гидразид *para*-нитро бензойной кислоты.

Keywords: benzoylhydrazone, ethyl ester of the 5,5-dimethyl-2,4-dioxohexanoic acid, crystalline structure, *para*-nitro benzoic acid hydrazide.

β-Дикарбонильные соединения с их классическим кето-енольным равновесием являются признанными лидерами среди таутомерных систем. В последние годы внимание ученых приковано к выяснению условий возникновения транс-енольной формы, внутри хелатного еноль-енольного равновесия, проблемам аллотропии о-ацилпроизводных енольных форм β-дикарбонильных соединений [1–4].

В продолжение этих работ, с целью дальнейшего выявления факторов, определяющих положение этого кольчато-цепного равновесия, нами были изучены продукты конденсации этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с гидразидом бензойной кислоты (Рис.1) [5–7]:

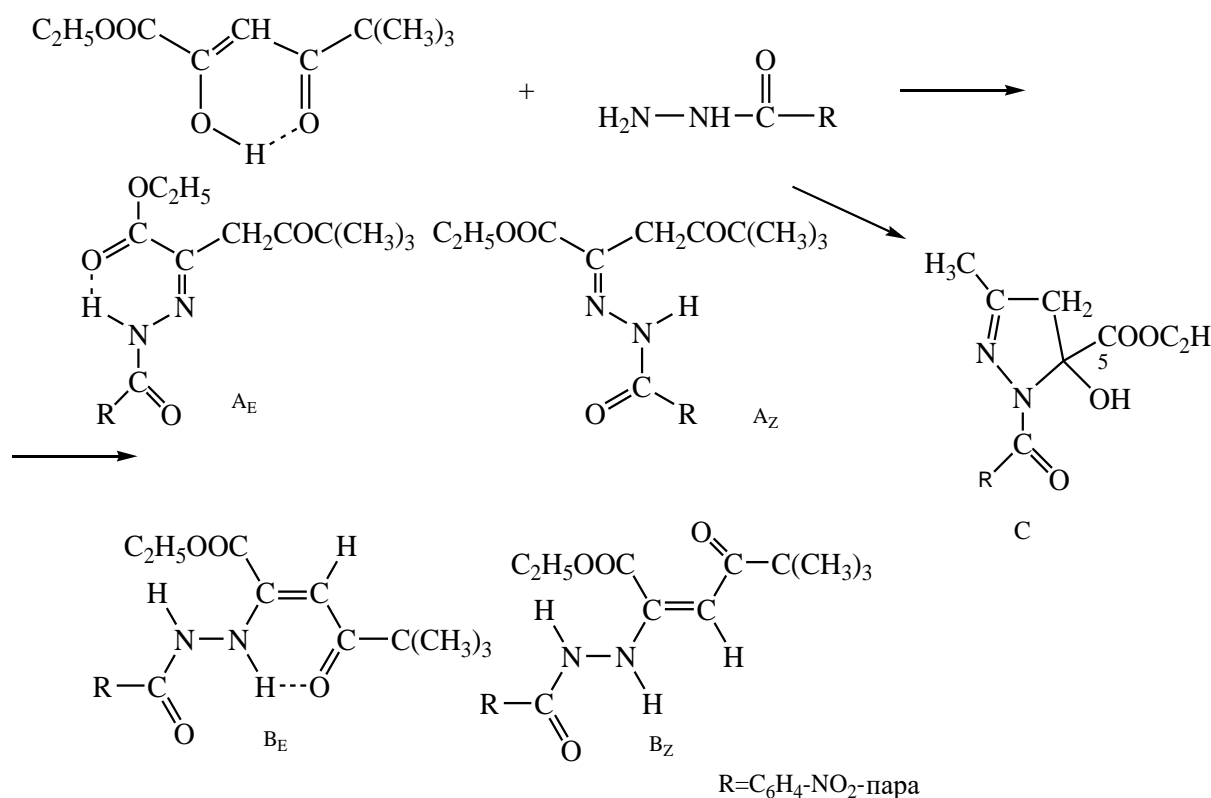


Рисунок 1. Схема синтеза *para*-нитробензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты

Экспериментальная часть

Синтез *para*-нитробензоилгидразонэтилового эфира 2,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот. К раствору 2,0 г (0,01 моль) этилового эфира 2,5-диметил-2,4-диоксопентановой кислоты в абсолютном этаноле прибавляли раствор 1,81 г (0,01 моль) *para*-нитробензоилгидразина в абсолютном этаноле и реакционную смесь выдерживали при 20-25°C. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254. По окончании реакции растворитель удаляли на ротаторном испарителе.

Получили 2,32 г *para*-нитробензоилгидразона этилового эфира 2,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Выход: 63,9%.

Элементный анализ. Вычислено: С 56,14; Н 5,78; N 11,56%; найдено для C₁₇H₂₁N₃O₆ (M_r=363,37) С 56,25; Н 5,49; N 11,25%.

ИК-спектры записывали на спектрометре «Specord 75IR» в интервале 400–4000 см⁻¹ в таблетках KBr. Спектры ¹H-ЯМР 5–10%-х растворов комплексных соединений снимали на спектрометре «Bruker DPX-300» (300,13 МГц).

Данные для определения кристаллической структуры получены на CCD-дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur-R (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, (режим D-scan, графитовый монохроматор (при 293K) [16]. Структура расшифрована и уточнена с помощью пакетов программ SHELXS-97 и SHELXL-97 [17]. Все не водородные атомы уточнены анизотропно. Атомы водорода вставлены в расчетные положения и ограничены изотропными тепловыми параметрами. Молекулярные рисунки построены в соответствии с пакетом программ MERCURY [18]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (деPOSITный номер 2173512) и могут быть получены бесплатно через <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html> или в Кембриджском центре кристаллографических данных, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, по факсу: (+44) 1223-336-033, или по электронной почте: deposit@ccdc.cam.ac.uk. Великобритания.

При расшифровке и уточнении (МНК в анизотропно приближении до $R=0.054$ и $R_w = 0.1372$) использованы 3776 независимых отражений с $F^2 > 2\sigma$. Кристаллы состава $C_{17}H_{21}N_3O_6$ – моноклинные с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.2438(5)$, $b = 11.4752(10)$, $c = 20.8811(13) \text{ \AA}$, $\beta = 95.597(5)$, $V = 1965.8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, пр.гр. Pn .

Расчеты поверхностей Хиршфельда проводились с помощью программы CrystalExplorer [17-18]. 2D-графики отпечатков пальцев, отображаемые с использованием стандартного вида 0,6–2,6 \AA со шкалами расстояний d_e и d_i , отображаемыми на осях графика.

Как видно из рис.2 молекула H_2L имеет линейную гидразонную структуру (А). В кристаллической решетке лиганда есть две независимые молекулы А и В. Фенильные кольца в монокристаллической молекуле практически плоские.

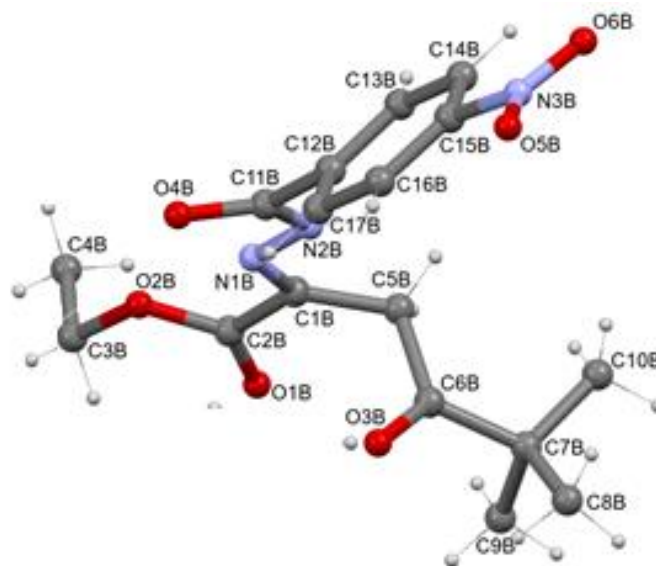


Рисунок 2. Молекулярная структура этилового эфира пара-нитробензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L)

Результаты и обсуждение

Максимальный выход атомов из «средних» плоскостей не превышает 0,0090 и 0,0133 \AA для двух фенильных колец молекул А и В. Двугранный угол между фенильным кольцом и плоскостью фрагмента $H-N-C=O$ не превышает 5,00° [$C(12)C(11)N(2)N(1)$] для молекулы А. Такой же угол в молекуле (В) равен 10,7°, что связано с эффектом кристаллической упаковки (рис 3.).

Длина связей $C(2)-O(1)$ (1,1976 \AA), $C(6)-O(3)$ (1,2089 \AA) и $C(11)-O(4)$ (1,2191 \AA) в молекуле двойные, а остальные, судя по их значениям, одинарные. Эти же связи молекулы В имеют следующие параметры: $C(19)-O(7)$ (1,1821 \AA), $C(23)-O(9)$ (1,2183 \AA), $C(28)-O(10)$ (1,2540 \AA). Следует отметить некоторую разницу между значениями двойных связей $C(19)=O(7)$ и $C(28)=O(10)$ (молекула В), так как

последняя карбонильная группа вступает в p - π -сопряжение с одним из p -орбиталей бензольных колец. Это приводит к частичному удлинению связи $C(28)=O(10)$. Такое взаимодействие электронов ранее было обнаружено и обсуждалось в работах [19,20], с чем хорошо согласуются наши выводы. Валентные углы $C(1)C(2)O(1)$ (123,03°), $O(1)C(2)O(2)$ (123,79°), $C(1)N(1)N(2)$ (117,74°), $C(5)C(6)C(7)$ (117,50°), $N(2)C(11)O(4)$ (123,20°), $C(11)C(12)C(13)$ (120,81°) и $C(11)N(2)N(1)$ (117,54°) свидетельствуют о том, что атомы $C(1)$, $C(2)$, $C(6)$ и $C(11)$ находятся в sp^2 -гибридном состоянии и образуют плоско-тригональную конфигурацию. Значения валентных углов и длин связей указывают на выполнение требований правила Хьюккеля об ароматичности бензольного кольца в молекуле H_2L .

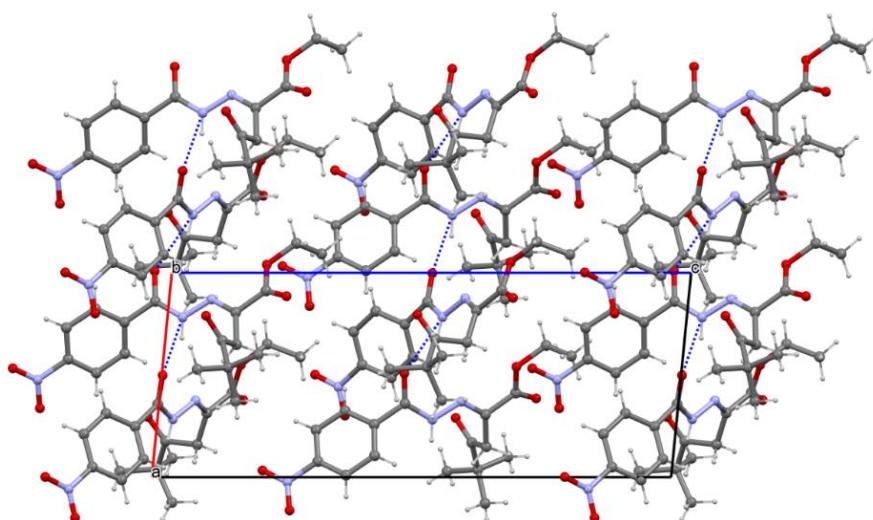


Рисунок 3. Кристаллическая упаковка молекул (проекция на ас-плоскость) (H_2L) пара-нитробензоилгидразона этилового эфира 2,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты

В ИК спектре H_2L присутствует интенсивная полоса поглощения в области $1680\text{--}1720\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о содержании в полученных продуктах реакции свободной кетонной группы. Отдельные полосы поглощения в области 2950 и 3030 см^{-1} были отнесены нами к валентным колебаниям $\nu_{(C-H)}$ CH_3 - и CH -групп. В области характеристических полос поглощения следует отметить наличие валентных колебаний $\nu_{(C=O)}$ свободной сложноэфирной группы, проявляющиеся при 1735 см^{-1} . Интенсивные полосы поглощения в области $1735\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, соответствующие $\nu_{(C=O)}$ нес сопряженной сложноэфирной группы, также указывают на гидразонную структуру лиганда H_2L в твердом состоянии [21–22].

В области валентных колебаний двойных связей наблюдаются интенсивные полосы поглощения вблизи $3200\text{--}3290$, $1738\text{--}1750$, $1660\text{--}1680$, $1620\text{--}1630$, $1535\text{--}1560$ и $1260\text{--}1290\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 1633 см^{-1} свидетельствует о наличии связи $C=N$, остальные полосы поглощения относятся к колебаниям полуторной связи ароматического кольца и деформационным колебаниям связи NH .

Для однозначного доказательства строения лиганда (H_2L) в среде растворителя были проведены исследования методом ЯМР- 1H -спектроскопии.

В спектре ЯМР- 1H лиганда H_2L в растворе $CCl_4 + DMCO-d_6$, протоны радикала $-C_2H_5$ остатка β -кетоэфира проявляются в виде триплета и квадруплета при δ 1,26; 3,84 м.д. при соотношении интенсивностей 3:2. Фенильные протоны ацильной части молекулы обнаружены в виде сложного мультиплета при δ 7,34; 7,40 и 7,91 м.д.

Сигнал двух протонов группы CH_2 в γ -положении остатка β -дикетона зарегистрирован при δ 3,83 м.д., а девяти протон *трет*-бутильного радикала в виде синглета – при δ 1,14 м.д. Следует особо обращать внимание на то, что в этом спектре отсутствуют сигналы АВ системы с двумя несимметричными сигналами от протонов CH_2 -фрагмента, что свидетельствует об отсутствии циклической 5-оксипиразолиновой формы (С). Спектр ЯМР- 1H лиганда (H_2L) также не содержит сигналов одиночных протонов в пределах δ 13–14 м.д., от протона второго атома азота линейного энгидразинного таутомера с его различными конфигурациями [21, 23].

Так, в результате исследований методами ИК, ЯМР- 1H и РСА установлено, что лиганд H_2L в твердом состоянии находится в гидразонной (A_e) форме.

Список литературы

1. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773–847.
2. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов метиловых эфиров 4-арил-2,4-диоксобутановых кислот // Журн. орг. химии.- 1981.- Т. 17.- Вып. 2.- С. 284–291.
3. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №3 (45).- С. 45–48.
4. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Ершов А.Ю., Лагода И.В. Гетероциклы на основе ароилкусусных альдегидов и SH -содержащих гидразидов // Журн. орг. химии.- 2009.- Т. 45.- № 2.- С. 295–300.
5. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук.- Ленинград.- ЛГУ.- 1988.- 415 с.
6. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их структура и свойства. Диссертация... PhD по специальности 02.00.01. - Неорганическая химия. – Бухара. – БухГУ. -2019. - 120 с.

7. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров // Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки”. Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.
8. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.- Ташкент.- Нишон-ношир.- 2016.- 350 с.
9. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Перевод с нем. языка под редакцией проф. Н.Н. Суворова.- М.: Химия. 1968.- С. 847-886.
10. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1974.- С. 437-444.
11. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. Учеб. пособие для ВУЗов.- М.: Изд-во МГУ, 1999.- часть I.- 560 с.
12. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
13. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.
14. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии.- СПб.- Изд-во СП(б)ГУ.- 1995.- 264 с.
15. Xcalibur. Oxford Diffraction Ltd. CrysAlisPro. Version.1.171.33.44, 2009.
16. GM. Sheldrick, SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, University of Gottingen, Gottingen, 1997.
17. C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, Mercury programme, J. Appl. Crystallogr. 41 (2008) 466-470.
18. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
19. Tursunov M.A., Avezov K.G., Umarov B.B. and Parpiev N.A. ¹H NMR Spectra and Crystal Structure of the Nickel(II) Complex with Ethyl 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoate Aroylhydrazones // Russian J. of Coord. Chem.- 2017.- Vol. 43.- No 4. P. 93-96.
20. Севинчова Д.Н., Умаров Б.Б., Абдиев Б.Ш., Рамазонов С.Х. Синтез комплекса никеля (II) на основе бензоилгидразонметилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты и его исследование рентгеноструктурным методом. // Universum: химия и биология, №7(85), июль, 2021. -С. 26-30.
21. Sevinchova D.N., Tursunov M.A., Avezov K.G., Umarov B.B., Ganiyev B.Sh, Savriyeva N.Q Synthesis and ESR Spectroscopy Complexes of Copper(II) with Aци- and Aroylhydrazones of Methyl Ester of 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoic acid.// American Journal of Heterocyclic Chemistry. Vol. 6, № 2. 2020, pp. 24-29.
22. Севинчова Д.Н., Турсунов М.А., Остонова Н. Рамазонов Синтез и исследование этилового эфира пара-диметиламинобензоилгидразона 2, 4-диоксопентановой кислоты.// Universum: химия и биология, №7(97), июль, 2022.-С. 26-30.
23. Севинчова Д.Н., Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Синтез комплексные соединения никеля(II) и меди(II) на основе бензоилгидразонами метилового эфира 5,5- диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. // INTERNATIONAL FORUM: PROBLEMS AND SCIENTIFIC SOLUTIONS. Melbourne, AUSTRALIA. 6-8.03. 2020. - P. 55-59.