



UNIVERSUM: ХИМИЯ И БИОЛОГИЯ

Научный журнал
Издается ежемесячно с ноября 2013 года
Является печатной версией сетевого журнала
Universum: химия и биология

Выпуск: 12(114)

Декабрь 2023

Часть 2

Москва
2023

Содержание	
Статьи на русском языке	5
Химические науки	5
Аналитическая химия	5
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СЕНСОРА АММИАКА	5
Абдурахманов Илхом Эргашбоевич	
Кучкаров Отабек Артикович	
Эрданов Фазлиддин Фахритдинович	
Биоорганическая химия	10
ИЗУЧЕНИЕ ОСТРОЙ ТОКСИЧНОСТИ И АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ <i>Leonurus turkestanicus</i> , <i>Crataegus sanguinea</i> , <i>Gnaphálium uliginósum</i>	10
Бокова Анна Александровна	
Рахмонова Гулнора Гуломовна	
Абдуллаев Азизбек Акбаржон Ўғли	
ПРОБИОТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ ПОЧКИ КАШТАНА КОНСКОГО ОБЫКНОВЕННОГО	14
Исакова Шахноза Холтура кизи	
Бобаев Исомиддин Давронович	
Норматов Анвар Мирзаевич	
Нурмухамедова Вазира Захиритдиновна	
Элова Нилуфар Арашовна	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, АМИНОКИСЛОТНЫЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ШЕРСТИ ГИССАРСКИХ ОВЕЦ	18
Абдуллазизова Интизорхон Турсун кизи	
Амирова Тоирахон Шералиевна	
Назаров Отабек Мамадалиевич	
Высокомолекулярные соединения	22
СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ИОНИТА, ПОЛУЧЕННОГО МОДИФИКАЦИЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА CaSn	22
Хушвактов Суюн Юсуп угли	
Жураев Мурод Махмаражаб угли	
Органическая химия	26
РЕАКЦИЯ ЭТИЛЕНХЛОРИДРИНА С N,N-ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ	26
Буриханов Бахтиёр	
Махмасолиева Камола	
Хакимова Зухра	
Норматов Бектош	
Панжиев Олимжон	
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННОГО БЕНЗИЛИДЕНПИНАКОЛИНА	30
Куликов Михаил Александрович	
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ ТИАХРОМАНОВОГО РЯДА	34
Каххорова Умида	
Курбанов Мингикул Жумагулович	
Сулайманова Гавхар Бегимкул кизы	
СИНТЕЗ НОВЫХ АЛЬФА- НИТРОЗОНАФТОЛНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ИМИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОГНЕ - И ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ	37
Нурмухаммадов Жалолиддин Шермухаммад угли	
Ёдгоров Нормакмат	
Курбанбаев Шухрат Эргашевич	
СИНТЕЗ, ИК- И ЯМР – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АРОИЛГИДРАЗОНОВ 1 - (3-ФУРАНИЛА)-4,4,4-ТРИФТОРБУТАНДИОНА-1,3	42
Турсунов Мурод Амонович	
Авезов Кувондик Гиёсович	
Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич	
Кудратов Алижон Вали угли	

**СИНТЕЗ, ИК- И ЯМР – СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
АРОИЛГИДРАЗОНОВ 1 - (3-ФУРАНИЛА)-4,4,4-ТРИФТОРБУТАНДИОНА-1,3****Турсунов Мурод Амонович**

канд. хим. наук, доц.,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Авезов Кувондик Гиёсович

канд. хим. наук, доц.,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара

Ганиев Бахтиёр Шукуруллаевич

преподаватель,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: b.ganiyev1990@gmail.com

Кудратов Алижон Вали угли

магистрант,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара

**SYNTHESIS, IR AND NMR – SPECTROSCOPIC STUDY
OF AROYL HYDRAZONES 1 - (3-FURANYL)-4,4,4-TRIFLUOROBUTANDIONE-1,3****Murod Tursunov**

PhD of Chemical Sciences, associate professor,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Kuvondik Avezov

PhD of Chemical Sciences, associate professor,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Bakhtiyor Ganiyev

Lecturer,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

Alijon Kudratov

Master student,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Сведения об азотистых производных фтордикарбо-нильных соединений, их синтезе, таутомерии и способности к комплексообразованию изучены слабо, а в ряде случаев их способность к образованию координационных соединений и строение остаются абстрактными. В результате изучения электронной и пространственной структуры сложных молекул позволило определить причины связи «состав-структура-свойства» химических соединений более сложной структуры. В статье изучены строение и таутомерия 1-(3-фуранил)-4,4,4-трифторбутандион-1,3-бензоилгидразонов в различных растворителях.

ABSTRACT

Information about nitrogenous derivatives of fluorine dicarbonyl compounds, their synthesis, tautomerism and complex formation abilities have been poorly studied, and in some cases their ability to form coordination compounds and structure remain abstract. As a result, the study of the electronic and spatial structure of complex molecules made it possible to determine the causes of the "composition-structure-properties" relationship of chemical compounds of a more complex structure. The article studies the structure and tautomerism of 1-(3-furanyl)-4,4,4-trifluorobutane dione-1,3-benzoyl hydrazones in various solvents.

Ключевые слова: β-дикарбонильное соединение, гидразид кислоты, донор электронов, ацилгидразоны, бензоилгидразон, β-дикетон, таутомерия, гидразон, энгидразин, таутомерная форма пиразолина.

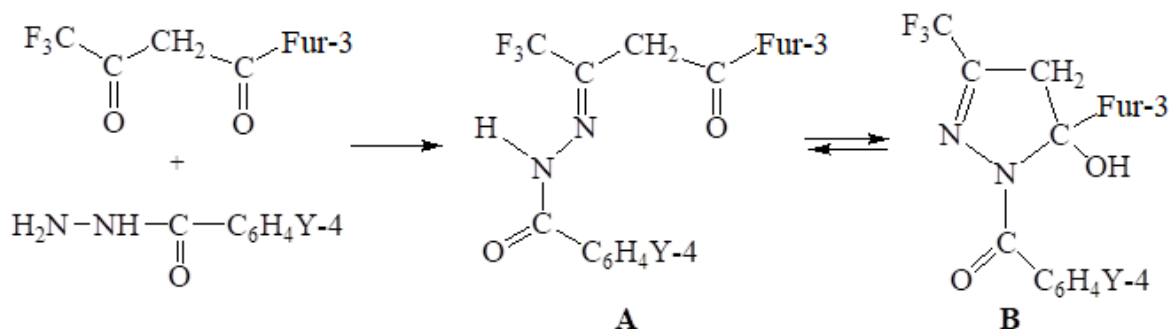
Keywords: β-dicarbonyl compound, acid hydrazide, electron donor, acylhydrazones, benzoyl hydrazone, β-diketone, tautomerism, hydrazone, enhydrazine, tautomeric form of pyrazoline.

Введение

Среди большого многообразия органических лигандов, способных к комплексообразованию, особое место занимают полидентатные много-функциональные лиганды [1-3,6,7]. Реакция конденсации фторированных β-дикарбонильных соединений с кислотными гидразидами может протекать за счет обеих карбонильных групп [1-4]. Поскольку β-дикарбонильное

соединение имеет симметричную структуру, в результате реакции образуются позиционные изомеры [5-8,10].

В данной статье изучалась конденсация β-дикетона с гидразидами ароматических кислот, удерживаемого с одной стороны электроноакцепторным CF₃-заместителем, а с другой электронодонорной фуранильной группой:



Y=N (H₂L¹); CH₃(H₂L²); OCH₃ (H₂L³); NO₂ (H₂L⁴).

Экспериментальная часть

Гидразиды ароматических кислот с 1-(3-фуранил)-4,4,4-трифторбутан-дионом-1,3 в мягких условиях (среда этилового спирта, комнатная температура, без катализатора) реакция конденсации протекает за счет трифторацетилкарбонила.

Синтез бензоилгидразона 1-(3-фуранила) - 4,4,4-трифторбутандиона-1,3

К раствору 2,06 г (0,01 моль) 1-(3-фуранила)-4,4,4-трифторбутандиона-1,3 в абсолютном этаноле добавляли раствор 1,36 г (0,01 моль) бензоилгидразина в абсолютном этиловом спирте и оставляли реакционную смесь при 35-40 °С. Контроль реакции осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на пластине Silufol UV-254 (элюент CHCl₃). Растворитель выпарили после завершения реакции. В результате было получено 2,6892 г (83%) бензоилгидразона 1-(3-фуранила)-4,4,4-трифторбутандиона-1,3 (H₂L¹).

Остальные производные 1-(3-фуранила)-4,4,4-трифторбутандиона-1,3 синтезированы тем же условиями.

Результаты и обсуждение

Полученные лиганды находятся в кристаллическом состоянии в таутомерной форме гидразона (а). Этот вывод находит подтверждение в анализе ИК-спектра лиганда H₂L¹ (рис.1), поскольку в области, где наблюдаются валентные колебания кратных связей, был отмечен ряд интенсивных поглощений. В области с частотой колебаний выше 1710 см⁻¹ N(S=O), характерной для фрагмента CF₃-C=O, не отмечено [9,10]. Это означает, что реакция конденсации протекала именно за счет карбонильной группы, прилегающей к трифторметилу, в противном случае, валентное колебание N(S=O), прилегающее к CF₃-группе, должно было быть зарегистрировано в области 1750-1765 см⁻¹.

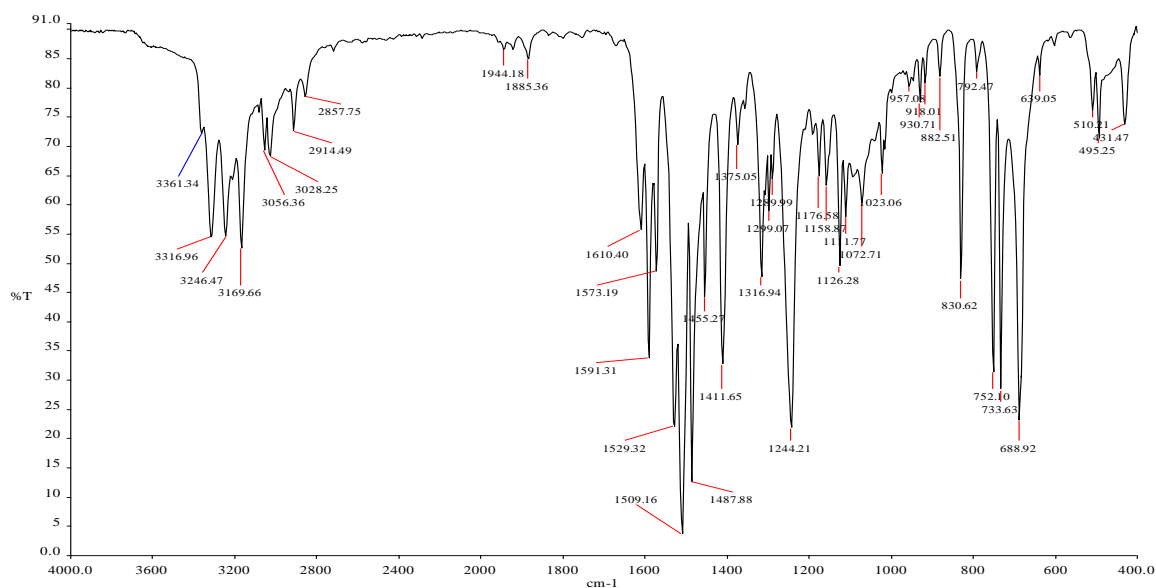


Рисунок 1. ИК-спектр бензоилгидразона 1-(3-фурила)-4,4,4-трифторбутандиона-1,3 (H_2L^1)

Методом ЯМР-спектроскопии исследовано таутомерное состояние синтезированных лигандов в растворе. Например, спектр ЯМР 1H лиганда H_2L^1 , полученный в свежеприготовленном $DMCO-d^6$ (рис. 2), показывает химические сдвиги (X/C) в области 2,44–4,56 и 11,32 м.д с относительной интенсивностью 3:2:1 наблюдались сигналы, характерные для метильной (CH_3 -) группы, протонов α -метиленовой ($-CH_2-$) и протонов NH -группы. Протоны фенильной (C_6H_5 -) группы X/C 7,31; 7,73 м.д. в виде мультиплетных

сигналов, расположенных при , и 3 протонах фуранильного фрагмента X/C 7,24; 7,43 и 7,98 м.д. В полях регистрировались сигналы в виде дублета равной интенсивности. Они частично перекрыты сигналами ароматических ядерных протонов. Тот факт, что спектр не меняется со временем, указывает на то, что соединение существует только в таутомерной форме гидразона (А) в растворителе и не переходит в другие таутомерные формы (снгидразина и пиразолина).

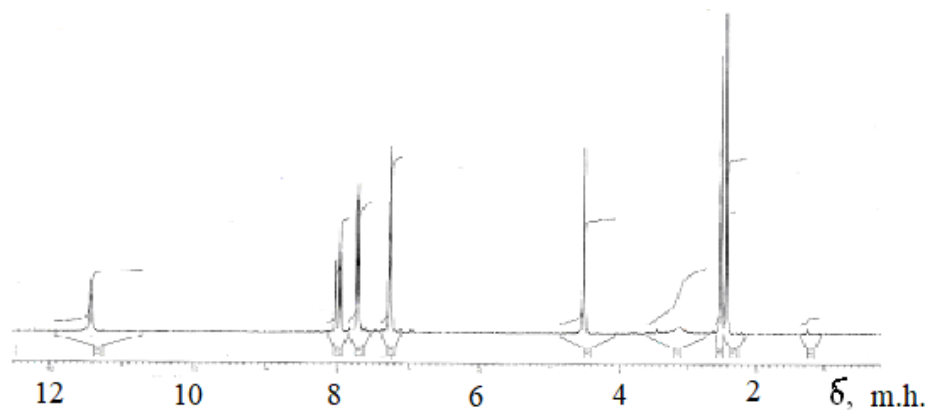


Рисунок 2. ЯМР 1H – спектр бензоилгидразона 1-(3-фурила)-4,4,4-трифторбутандиона-1,3 (H_2L^1) в растворе $DMCO-d^6$

Спектры ЯМР 1H бензоилгидразона 1-(3-фурил)-4,4,4-трифторбутан-диона-1,3-, полученного в растворе $DMCO-d^6$, не изменяются со временем, в этом растворителе органическое вещество гидразон (А) находится в таутомерной форме. различных таутомерных и конфигурационных изменений не наблюдается. Учитывая размер трифторметильного заместителя, гидразоновая форма стабилизируется преимущественно в Е-конфигурационной форме. Для Z-изомера внутреннее натяжение в молекуле по связи $C=N$ велико, что энергетически невыгодно. Если в качестве растворителя для получения спектра

использовать $CDCl_3$, форма и параметры спектра ЯМР 1H изменяются в единицу времени. Если будет доказано, что эти соединения находятся в форме гидразона (А) в свежеприготовленном растворе, то через 2-3 минуты появится второй набор резонансных сигналов, что указывает на образование таутомерной формы кольца (В).

Спектры ЯМР 1H продуктов конденсации гидразидов других ароматических кислот с 1-(2-фурил)-4,4,4-трифторбутандионом (соединения $H_2L^2-H_2L^4$), полученных в растворе $DMCO-d^6$, аналогичны спектру ЯМР 1H лиганда H_2L^1 , и ароматическое ядро.

Сигналы ромбических протонов и протонов ароматического ядра различаются по внешнему виду.

Через некоторое время (30 минут) между таутомерными формами А и В устанавливается кольцевое таутомерное равновесие. Быстрое возникновение таутомерного равновесия в растворе не оставляет сомнений в том, что продукт H_2L^1 в кристаллическом состоянии на самом деле представляет собой E-конфигурационную структуру таутомера гидразона (А), поскольку пространственная близость молекулярных фрагментов, содержащих NH- и C=O-связи облегчают процесс внутримолекулярного образования колец.

Результаты спектра ЯМР ^{13}C , полученные для лиганда H_2L^2 , также подтверждают правильность сделанных выводов на основе спектров ЯМР 1H . Синглетный сигнал атома углерода, связанного с пятым членом 5-гидрокси-2-пиразолинового кольца, резонирует в районе 92,00 м.д. Кроме того, наличие таутомерной формы гидразона (А) подтверждается углеродом атом связи C=N, это также доказывает, что он дает сигнал в 134,67 м.д. поле [7, 9].

Важно, что для спектра этого соединения характерен кватертный распад с константой спин-спинового взаимодействия $KCCB$ 33,9 Gs, который наблюдается только при его соседстве с CF_3 -группой, как в спектре бензоилгидразона гексафторацетилацетона. Этот показатель еще раз доказывает, что реакция нуклеофильного замещения осуществлялась на трифторацетилкарбониле [6,7,11].

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C ароилгидразонов 1-(2-фуранил)-4,4,4-трифторбутандиона, полученных в растворе $DMCO-d_6$, не изменяются со временем,

в этом растворителе органическое вещество гидразон (А) находится в таутомерной форме, каждый различных таутомерных и конфигурационных изменений не наблюдается. Учитывая размер трифторметильного заместителя, гидразоновая форма в основном стабилизирована и существует в форме E-конфигурации. Для Z-изомера внутреннее натяжение в молекуле по связи C=N велико, что энергетически невыгодно. Если в качестве растворителя для получения спектра используется $CDCl_3$, форма и параметры спектра ЯМР 1H изменяются со временем. Если будет доказано, что эти соединения находятся в виде гидразона (А) в свежеприготовленном растворе, то через 2-3 минуты появится второй набор резонансных сигналов и это означает, что образовалась таутомерная форма кольца (В).

Заключение

Установлено строение продуктов конденсации 1-(3-фуранил)-4,4,4-трифторбутандион-1,3 бензоилгидразона с ароматическими карбоновыми кислотами. Как указано выше, эти реакции протекают за счет трифторацетилкарбонила. Наличие продуктов конденсации преимущественно в таутомерной форме гидразона (А) подтверждено анализом спектров ЯМР свежеприготовленных растворов. Также, полученное вещество является весьма перспективным для их применения в синтезе новых комплексных соединений и возможность получения веществ, обладающих антибактериальной и противогрибковой активностью.

Список литературы:

1. Альбеков В.С. и др. Способ получения фторсодержащих β -дикетонов // А.С.СССР № 1383733, 1987.
2. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. - Бухара.- БухГУ.- 2019.- 120 с.
3. Романов Д.В., Васильев Н.В., Лямин А.И. и др. Синтез фторированных тетракетонов и дикетоэфиров и люминесцентно-спектральные свойства их комплексов с ионами лантаноидов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2006. – №. 2. – С. 269-273.
4. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б. Синтез пара-[ди-1, 4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола и его спектроскопическое исследование //Universum: химия и биология. – 2023. – №. 8-1 (110). – С. 54-57.
5. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Ганиев Б.Ш. DFT-расчеты бензоилгидразона 2-трифторацетил-циклогексанона и его комплекса Ni(II) //Universum: химия и биология. – 2023. – №. 5-2 (107). – С. 34-37.
6. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Синтез, строение и кристаллическая структура ацилгидразонов ароилперфторацетилметанов //Universum: химия и биология. – 2017. – №. 1 (31). – С. 61-66.
7. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г. Производные перфторалкильных β -дикетонов и их комплексов // Ташкент: Dizayn-Press.–2013.–332 с. – 2013.
8. Скопенко В.В. и др. Различные типы металлокомплексов на основе хелатообразующих β -дикетонов и их структурных аналогов //Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – №. 8. – С. 797-813.
9. Таууари S.F., Nekoei A.R., Rahemi H. Conformation, structure, intramolecular hydrogen bonding, and vibrational assignment of 4, 4, 4-trifluoro-1-(2-furyl)-1, 3-butanedione //Journal of Molecular Structure. – 2008. – Т. 882. – № 1-3. – P. 153-167.
10. Darugar V.R., Vakili M., Nekoei A.R. et al. Tautomerism, molecular structure, intramolecular hydrogen bond, and enol-enol equilibrium of para halo substituted 4, 4, 4-trifluoro-1-phenyl-1, 3-butanedione; Experimental and theoretical studies //Journal of Molecular Structure. – 2017. – Vol. 1150. – P. 427-437.
11. Denisova A.B., Sosnovskikh V.Y., Dehaen W. et al. The regioselectivity of the formation of 2-pyrazolylthiazoles and their precursors from the reaction of 2-hydrazinothiazoles with 4,4,4-trifluoro-1-hetaryl-1, 3-butanediones //Journal of fluorine chemistry. – 2002. – Т. 115. – №. 2. – С. 183-192.