

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА
ПАРА-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА 2,4-ДИОКСОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Севинчова Дилобар Нейматовна

преподаватель,
Бухарский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: sevinchov@mail.ru

Турсунов Мурод Амонович

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

Остонова Нодира

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

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ETHYL ETHER
OF PARA-DIMETHYLAMINO BENZOYLHYDRAZINE 2,4-DIOXOPENTANOIC ACID**

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 этилового эфира пара-диметиламинобензоил-гидразона 2,4-диоксопентановой кислоты установлены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР-¹H спектроскопии и методом РСА. Так, в результате исследования установлено, что лиганд H₂L в твердом состоянии имеет кольцевую 5-гидрокси-2-пиразолиновую форму.

ABSTRACT

The composition and structure of 2,4-dioxopentanoic acid para-dimethylaminobenzoyl-hydrazone ethyl ester were established by elemental analysis, IR-, NMR-¹H spectroscopy and X-ray diffraction analysis. Thus, as a result of the study, it was found that the H₂L ligand in the solid state has a ringed 5-hydroxy-2-pyrazoline form.

Ключевые слова: абсолютный этанол, пара-диметиламинобензоилгидразин, этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты, кристаллическая структура.

Keywords: absolute ethanol, para- dimethylaminobenzoylhydrazine, ethyl ester of 2,4-dioxopentanoic acid, crystal structure.

Интерес к тонкой структуре ацилгидразонов обусловлен, в первую очередь, поиском новых молекулярных материалов и каталитических систем.

В зависимости от особенностей строения дикарбонильной составляющей в ряду ацилгидразонов 1,3-дикетонов можно ожидать трехкольцевого равновесия

между линейными (гидразон, энгидразин) и циклическими 5-гидрокси-2-пиразолиновыми таутомерными формами. Следует сразу отметить, что парное прототропное равновесие наблюдалось для ацилгидразонов как 1,3-кетоэфиров, так и производных 1,3-кетоальдегида [1-3].

Нами изучено строение продуктов конденсации этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты (I)

с гидразидами *para*-замещенных ароматических кислот [4].

Целью настоящего исследования является получение информации о синтезе и изучении кристаллической структуры нового лиганда I C, принципиальная схема получения которого, приведена на рисунке 1.

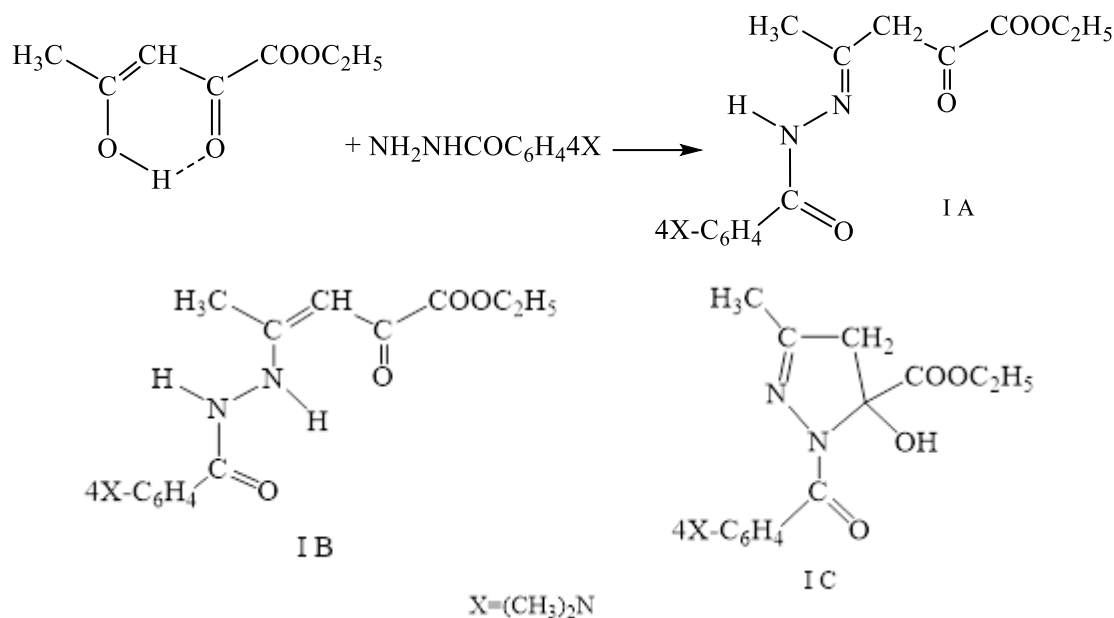


Рисунок 1. Химическая схема синтеза *para*-диметиламинобензоилгидразона этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты (I)

Экспериментальная часть

Синтез *para*-диметиламинобензоилгидразона этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты. К раствору 0,948 г (0,006 моль) этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты в абсолютном этаноле добавляли раствор 1,074 г (0,006 моль) *para*-диметиламинобензоилгидразина в абсолютном этаноле и реакционную смесь выдерживали при 20°C. 25°C. Ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (элюент CHCl_3). По окончании реакции растворитель удаляли на роторном испарителе. Получали 1,26 г *para*-диметиламинобензоилгидразона этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты. Выход: 65,83%.

Состав и строение полученных ацилгидразонов на основе кетоэфира определены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР-¹H спектроскопии и РСА.

Судя по данным спектроскопии ЯМР-¹H, свободный 1,3-кетоэфир, а именно этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты, находится в кето-енольной форме.

Элементный анализ $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ (Mг=319,36): рассчитано: С 60,18; Н 6,58; N 13,16%; найдено: С 60,25; Н 6,49; N 13,15%.

ИК-спектры записывали на спектрометре «Spercord 75IR» в интервале 400–4000 cm^{-1} в таблетках КВг. Спектры ¹H-ЯМР 5–10%-х растворов комплексных соединений снимали на спектрометре «Bruker

DPX-300» (300,13 МГц). Рентгеноструктурное исследование проведено на автоматическом дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur-R ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, режим D-scan, графитовый монохроматор при 293K) [5]. Структура расшифрована и уточнена с помощью программных пакетов SHELXS-97 и SHELXL-97 [6]. Все неводородные атомы уточнены анизотропно. Атомы водорода вставлены в расчетные позиции и ограничены изотропными тепловыми параметрами. Молекулярный дизайн построен в соответствии с пакетом программ MERCURY [7]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депозитный номер 2173511).

При расшифровке и уточнении (МНК в анизотропном приближении до $R=0.054$ и $R_w = 0.1372$) использованы 3776 независимых отражений с $F^2 > 2\sigma$. Кристаллы состава $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ – триклинные с параметрами элементарной ячейки: $a = 7.9240(11)$, $b = 8.2192(9)$, $c = 13.987(2) \text{ \AA}$, $\beta = 81.081(11)^\circ$, $\gamma = 81.940(12)^\circ$, $\delta = 62.199(13)^\circ$, $V = 793.7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, пр.гр. P-1.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 приведена молекулярная структура этилового эфира *para*-диметиламинобензоилгидразона 2,4-диоксопентановой кислоты (H_2L).

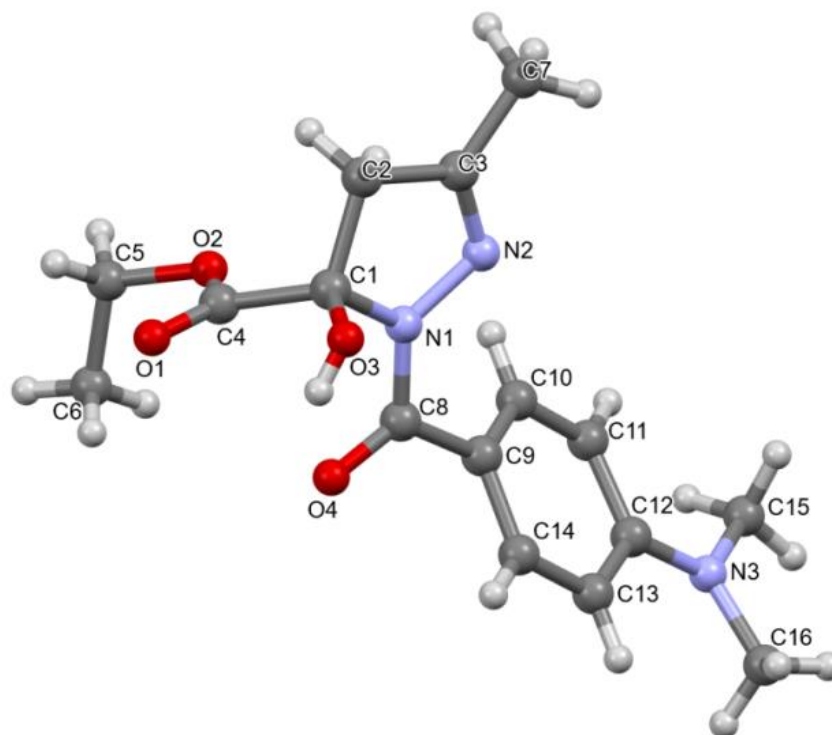


Рисунок 2. Молекулярная структура этилового эфира пара-диметиламинобензоил-гидразона 2,4-диоксопентановой кислоты (H_2L)

Как видно из рис. 2, молекула лиганда действительно находится в кольцевой форме 5-гидрокси-2-пиразолина (IC). Пятичленные гетероциклические пиразолиновые кольца, состоящие из атомов C(1)C(2)C(3)N(2)N(1) плоские. Максимальное отклонение атомов от плоскости гетероциклов составляет 0,0036–0,0067 Å (H_2L) соответственно, а для фенильных колец эти отклонения составляют 0,0067 Å.

Фенильное кольцо остатка бензоилгидразида в молекуле (H_2L) повернуто относительно пиразолинового кольца в пространстве на 45,66°. Угол между сложноэфирной группой β -дикетонной части молекулы и гидроксипиразолиновым кольцом составляет 136,42° и они лежат вне одной плоскости, хотя сама сложноэфирная группа достаточно компланарна, на что указывает величина двугранного угла O(1)C(4)O(2)C(5) – 4,38°. Анализ длин связей молекулы показывает, что эта молекула имеет двойные связи N(2)=C(3) 1,27 Å, O(1)=C(4) 1,20 Å и O(4)=C(8) 1,23 Å. Небольшое различие между двойными связями O(1)=C(4) и O(4)=C(8) объясняется, как было определено выше, включением атома кислорода O(4) в p - π -сопряжение свободной парой r -электрона с π -орбиталью ароматического ядра.

Упаковка структурных единиц в кристалле H_2L показана на рис.3. Атомная связь O–H гидроксильного фрагмента пиразолинового цикла принимает участие в образовании межмолекулярной водородной связи

O(3)–H(3)···O(4) с бензоильным атомом кислорода. Эфиркетонный кислород O(1) образует другие молекулы фенильного фрагмента C(14) водородом C(14)–H(14A)···O(1) межмолекулярной водородной связи, которые присоединяются к массе межмолекулярного димера: O(3)–H(3) 0,78, H(3)···O(4) 2,07, O(3)–O(4) 2,782 Å, угол N(3)H(3)O(4) 157,1°; C(14)–H(14) 0,93, H(14)···O(1) 2,56, C(14)–O(1) 3,469 Å, угол C(14)H(14)O(1) 164°.

Полоса валентных колебаний связи C=O этильной группы сложноэфирного фрагмента β -дикетонной части молекулы соединения H_2L наблюдается при 1750–1765 cm^{-1} . ИК-спектры этих соединений характеризуются широкой полосой валентных колебаний в области ~ 3400 cm^{-1} ν (O–H); В ИК спектрах соединений в области валентных колебаний кратных связей присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1633, 1595, 1574, 1558 и 1490 cm^{-1} . Полоса поглощения при 1633 cm^{-1} свидетельствует о наличии связи C=N, остальные полосы поглощения относятся к колебаниям полуторной связи ароматического кольца и деформационным колебаниям связи N–H. Анализ ИК-спектров свидетельствует о том, что синтезированные соединения H_2L в твердом состоянии находятся, в основном, в циклической таутомерной форме 5-гидрокси-2-пиразолина (C). На рисунке 3 показана наиболее вероятная схема кристаллической упаковки атомов.

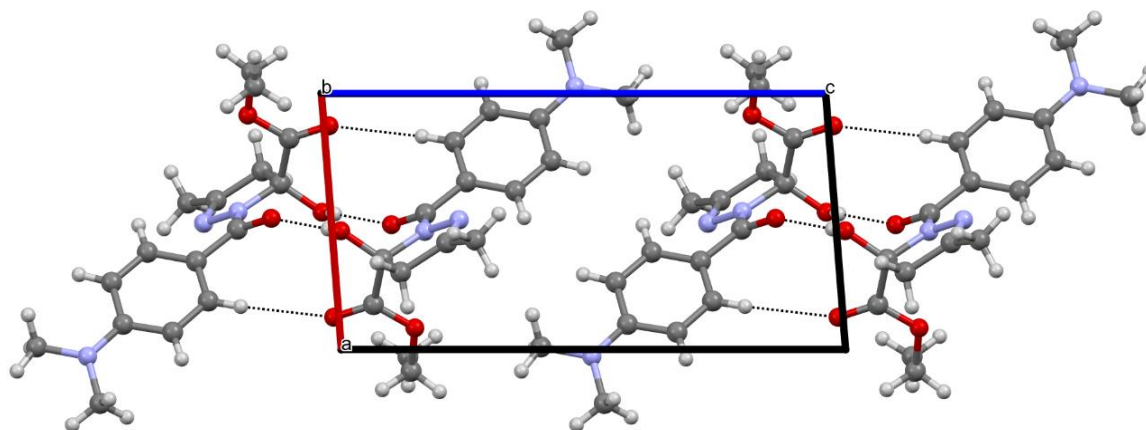


Рисунок 3. Схема упаковки H_2L , пунктиром показаны водородные связи

Для однозначного подтверждения выводов о строении полученных соединений H_2L были записаны их спектры ЯМР- 1H в растворе $CDCl_3$. Спектры указывают на сохранение циклической таутомерной формы (B). В качестве примера рассмотрим спектр ЯМР- 1H соединения H_2L , снятый сразу после приготовления раствора. Особое значение имеют сигналы протонов метиленовой группы пиразолинового кольца в виде асимметричных дублетных сигналов при δ 2,98-3,03 и 3,17-3,28 м.д., образующих типичную АВ-систему с КССВ $J_{AB}=21$ Гц. Это связано с наличием в молекуле центра хиральности, которым является атом углерода в четвертом положении 5-гидрокси-2-пиразолинового кольца [7-12].

Протоны этильной группы β -дикарбонильной части образуют характерную картину триплетных и квадруплетных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 3:2 при δ 1,28 и заместителя $(CH_3)_2N$ гидразонного фрагмента при δ 4,34 м.д., а протоны фенильного кольца (5H) резонируют в виде несколько уширенного мультиплетного сигнала с центрами δ 7,46 и 7,93 м.д. Сигнал от одного протона гидроксильной группы, связанного с пятым атомом углерода 5-гидрокси-2-пиразолинового кольца для всех лигандов, наблюдается при δ 7,28 м.д. Заместители в *para*-положении бензольного кольца амидной

части молекулы в силу своей электронодонорной или электроноакцепторной природы сильно влияют на химические сдвиги сигналов протонов всех концевых заместителей и функциональных групп молекулы [12]. Особенно это заметно для сигналов протонов ароматического ядра и атома углерода в 4-м положении пиразолинового кольца.

Под влиянием электроноакцепторной нитрогруппы сигналы этих протонов резонируют в область более слабых полей для соединения, сигналы протонов бензольного кольца смещаются для соединения H_2L , где электронодонорный N,N-диметиламинная группа введена в пара-положение бензольного кольца, те же сигналы сдвинуты в область сильного поля до $\Delta \delta$ 0,75 м.д. Данные обсуждаемых исследований полностью согласуются с ранее полученными результатами для этого класса соединений, и соответствуют этим выводам [13].

Примерно такие же изменения наблюдаются при детальном обсуждении отнесения химических сдвигов резонансных сигналов двух стерически неэквивалентных протонов, соответствующих хиральному центру и образующих типичную АВ-систему, под влиянием асимметричного атома C^* в положении 5-гидроксипиразолиновый гетероцикл.

Список литературы:

1. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование паразамещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // Современные технологии и инновации горнометаллургической отрасли. -НавГТИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.
2. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных в-дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук.-Ленинград.-ЛГУ.- 1988.- 415 с.
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. Абдурахмонов С.Ф., Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Авезов К.Г. Исследование комплексов никеля(II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Вестн. Моск. ун-та. сер. 2. химия. 2021. т. 62. №1.-С. 59-67.
5. Xcalibur. Oxford Diffraction Ltd. CrysAlisPro. Version.1.171.33.44, 2009.

6. Sheldrick G.M., SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement, University of Gottingen, Gottingen, 1997.
7. Macrae C.F., Bruno I.J., Chisholm J.A., Edington P.R., McCabe P., et.al. Mercury programme, J. Appl. Crystallogr. 41 (2008) 466-470.
8. Spackman M.A., Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis, Cryst.Eng.Comm. 11 (2009) 19-32.
9. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-окспипиразолинами. Дис. ... докт. хим.наук.-Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
10. Якимович С.И., Николаев В.Н., Куценко Э.Ю. Таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилацетона и бензоилуксусного альдегида // Журн. орг. химии.-1983.- Т. 19.- № 11.- С. 2333-2339.
11. Якимович С.И., Зерова И.В. Таутомерия в ряду ацилгидразонов формилпинаколина // Журн. орг.химии.- 1991.- Т. 27.- Вып. 5.- С. 959-965.
12. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов 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.
13. Прядейна М.В., Кузиева О.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Взаимодействие фторсодержащих 3-оксоэфиров с бензальдегидом // Журн. орг.химии.– Санкт-Петербург, 2002.- Т. 38.- № 2.- С. 244-252.