

ФТОРИРОВАННЫЕ ДИКЕТОНЫ И ИХ ТАУТОМЕРНЫЕ СВОЙСТВА

Савриева Нигина Каҳрамон қизи

докторант,

Бухарский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Бухара

Email: nigina.savriyeva@bk.ru

Турсунов Мурод Амонович

профессор,

Бухарский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Бухара

Рузиева Мафтуна Джусураевна

преподаватель,

Бухарский государственный университет,

Республика Узбекистан, г. Бухара

FLUORINATED DIKETONES AND THEIR TAUTOMERIC PROPERTIES

Nigina Qahramon qizi Savriyeva

Doctoral student,

Bukhara State University

Republic of Uzbekistan, Bukhara

Murod Tursunov

Professor,

Bukhara State University

Republic of Uzbekistan, Bukhara

Maftuna Ro'ziyeva

Teacher,

Bukhara State University

Republic of Uzbekistan, Bukhara

АННОТАЦИЯ

Молекулы, обладающие псевдокольцевой структурой, в которой водородная связь «замыкает» это кольцо, образуют своеобразный класс молекул, в которых свойства водородной связи (Н-связи) сильно зависят от делокализованной электронной структуры π -типа молекулы. Такой тип водородной связи часто называют резонансной водородной связью (RAHB). Наименьшими членами этих молекулярных семейств являются малональдегид и ацетилацетон (acac) с симметричными заместителями, связанными с псевдокольцом и широко исследованными в предыдущей матрице. работы,3–8 и асимметричный ацетилацетальдегид.

ABSTRACT

The molecules possessing a pseudo ring structure where hydrogen bond “closes” this ring form a peculiar class of molecules where properties of hydrogen bond (H-bond) are strongly dependent on the delocalized π type electronic structure of the molecule. Such type of hydrogen bonding is often called Resonance Assisted Hydrogen Bonding (RAHB). The smallest members of these molecular families are malonaldehyde and acetylacetone (acac), with symmetric substituents linked to the pseudo ring and widely investigated in previous matrix works,3–8 and the asymmetric acetylacetone.

Ключевые слова: химический сдвиг, лиганд, хелатная енольная форма, трифторацетилацетон, таутомер, спектроскопия.

Keywords: chemical shift, ligand, chelate enol form, trifluoroacetylacetone, tautomer, spectroscopy.

Сегодня исследователи уделяют особое внимание дикарбонильным соединениям, содержащим фтористые заместители, и их производным, поскольку

практическое использование таких соединений определяется их важными свойствами. Наличие атома фтора в молекуле и высокая экстракционная

способность позволяют использовать их в качестве хелатирующих реагентов в газожидкостной спектрофотометрической хроматографии и флуоресцентном анализе. Комплексы фторированных β -дикарбонильных соединений с лантаноидами (главным образом европием и празеодимом) широко используются в качестве «сдвигающих» реагентов в ЯМР-спектроскопии [1].

Молекулярные системы, обладающие внутренними водородными связями, привлекают пристальное внимание науки, поскольку понимание особенностей такого типа взаимодействия имеет решающее значение. Хорошими кандидатами для изучения внутренних водородных связей являются молекулы малого и среднего размера, поскольку с ними можно легко обращаться во время экспериментов и выполнять квантово-химические расчеты высокого уровня за разумные промежутки времени. Молекулы, обладающие псевдокольцевой структурой, в которой водородная связь «замыкает» это кольцо, образуют своеобразный класс молекул, в которых свойства водородной связи (Н-связи) сильно зависят от локализованной электронной структуры π -типа молекулы. Такой тип водородной связи часто называют резонансной водородной связью (RAHB) [2,3]. Наименьшими членами этих молекулярных семейств являются малоновый альдегид и ацетилацетон (acac) с симметричными заместителями, связанными с псевдокольцом и широко исследованными в предыдущих работах по матрицам 3–8, а также асимметричный ацетилацетальдегид. Молекулы этого типа могут существовать в двух таутомерных

формах: енольной и кето-форме, причем енольная форма является наиболее стабильной из-за сильной внутренней водородной связи. Эти молекулы в енольной конфигурации обладают двойной потенциальной функцией для переноса протона от одного кислорода к другому. Галогенированное производное ацетилацетона 1,1,1-трифторацетилацетон (обозначаемое далее TFacac) представляет собой интересный случай производных ацетилацетона. В результате модификации, когда все атомы фтора локализованы на одной стороне молекулы, псевдо C_{2v} -симметрия аас нарушается.

Следовательно, потенциальная функция переноса водорода становится асимметричной, поскольку атом водорода с большей вероятностью локализуется на одной из двух сторон (см. рис. 1б). Это приводит к возможности существования двух енольных форм, имеющих различное строение и стабильность: один изомер 1,1,1-трифтор-4-гидрокси-3-пентен-2-он (1) имеет структуру, в которой перфторметильная (CF_3) группа находится на той же стороне молекулы, что и группа $-C=O$, а другой изомер - 5,5,5-трифтор-4-гидрокси-3-пентен-2-он (2) с группой CF_3 на той же стороне молекулы, как группа $-COH$. Как показано на рисунке 1б, эти структуры представляют собой структуры хелатных енольных форм 1 и 2, которые в этой статье будут обозначены как CCC(CO) и CCC(OH) соответственно. Обозначение «CCC» взято из предыдущих работ по молекулам β -дикарбонила, где оно изображает хелатный енольный конформер с тремя «цис»-расположениями в цепи C-C-C-O-H скелета молекулы [4].

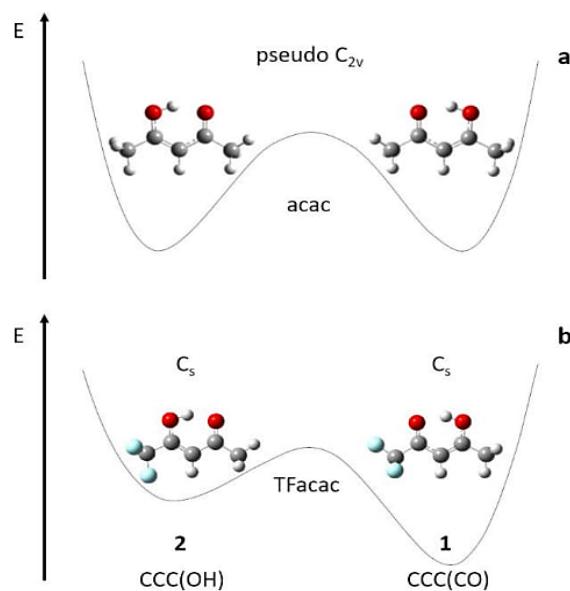
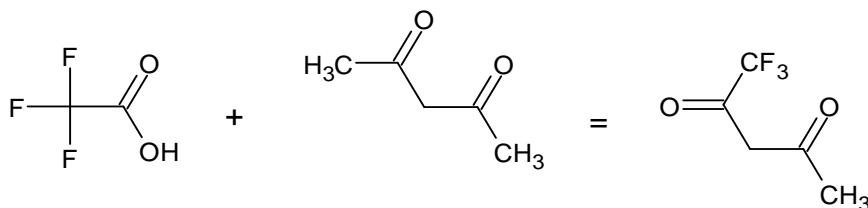


Рисунок 1. Потенциальные функции (схема) туннелирования водорода для (а) ацетилацетона - acac - и (б) трифторацетилацетона - TFacac

Атомы фтора представлены светло-голубым цветом. Хелатные енольные формы 1 и 2 изомеров TFacac показаны на панели б и обозначены CCC(CO) и CCC(OH) соответственно. Метки указывают Таутомерные формы трифторацетилацетона

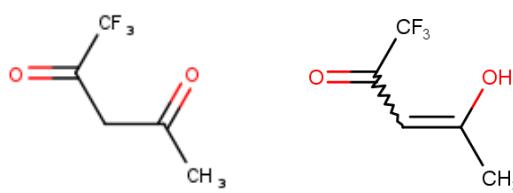
цис-конформацию в отношении вращения вокруг трех внутренних связей в цепи $O=C-C=C-O-H$, а в скобках указана группа OH или CO, указывающая, на какой стороне молекулы находится группа CF_3 [5].

Его получают конденсацией эфиров трифтторуксусной кислоты с ацетоном.



Образующийся лиганд имеет 2 таутомерные формы, которыми являются 1,1,1-трифттор-4-гидрокси-3-пентен-2-он трифторацетилацетон 95%. Трифторацетилацетон представляет собой бесцветную жидкость, которую в основном используют в качестве предшественника гетероциклических соединений.

По данным анализа протонной ЯМР-спектроскопии, соединение существует преимущественно (95% при 33 °C, чистое) в виде енола. Для сравнения в тех же условиях процентное содержание енола в ацетилацетоне и гексафторацетона составляет 85 и 100% соответственно.



а) 4-гидроксипент-3-ен-2-он трифторацетилацетон (95%)
б) трифторацетилацетон (5%)

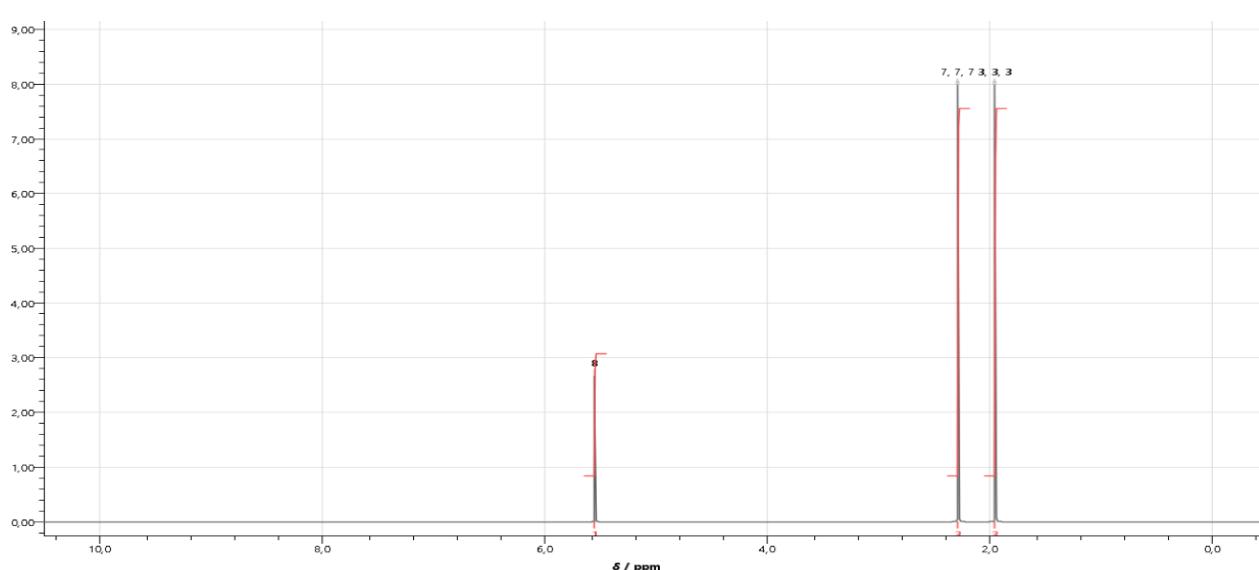
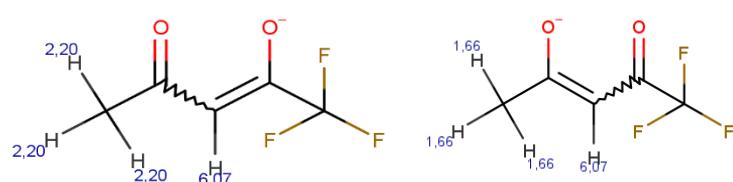
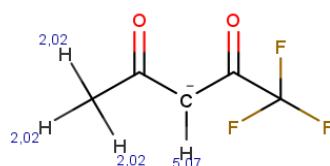
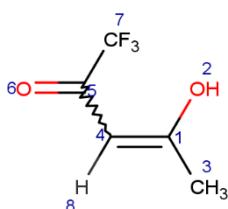


Рисунок 2. Анализ ЯМР-спектроскопии таутомерного состояния 1,1,1-трифттор-4-гидрокси-3-пентен-2-она

На рис. 2 представлен спектр ЯМР 1,1,1-трифттор-4-гидрокси-3-пентен-2-она трифторацетилацетона, согласно которому водородная группа во 2-м атомном положении дала сигнал при 12,38 м.д.

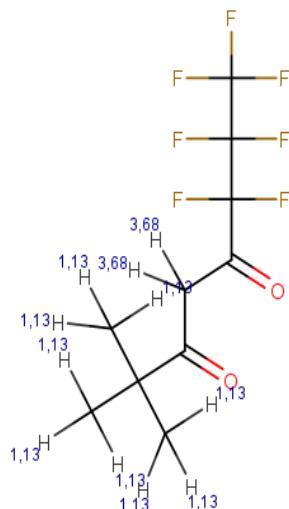
Но если принять значение pH за 7,4, то мы имеем 4 таутомерных состояния. Спектр ЯМР был получен от каждого из них и проанализирован.





Таутомерные формы 1,1,1-трифтор-4-гидрокси-3-пентен-2-она

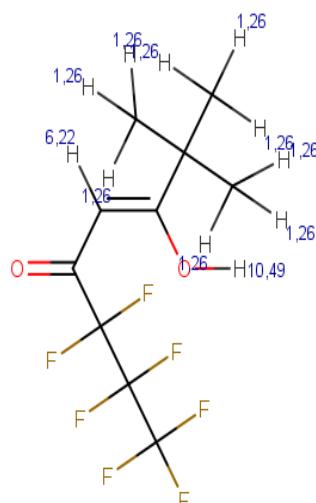
Четыре таутомерные формы показали 4 разных спектра. Основной химический сдвиг произошел в первой таутомерной форме при 6,07 м.д.



A

Таутомерные формы 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октадиона

Проанализирован ЯМР 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октадиона и его таутомерное состояние. Согласно ему 95% составляет 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметилоктан-3,5-дион и 5% - (5Z)-1,1,1,2, Образовался 2,3,3-гептафтор-6-гидрокси-7,7-диметилокт-5-ен-4-он.



B

A. 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметилоктан-3,5-дион 95%

Б. (5Z)-1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-6-гидрокси-7,7-диметилокт-5-ен-4-он 5%

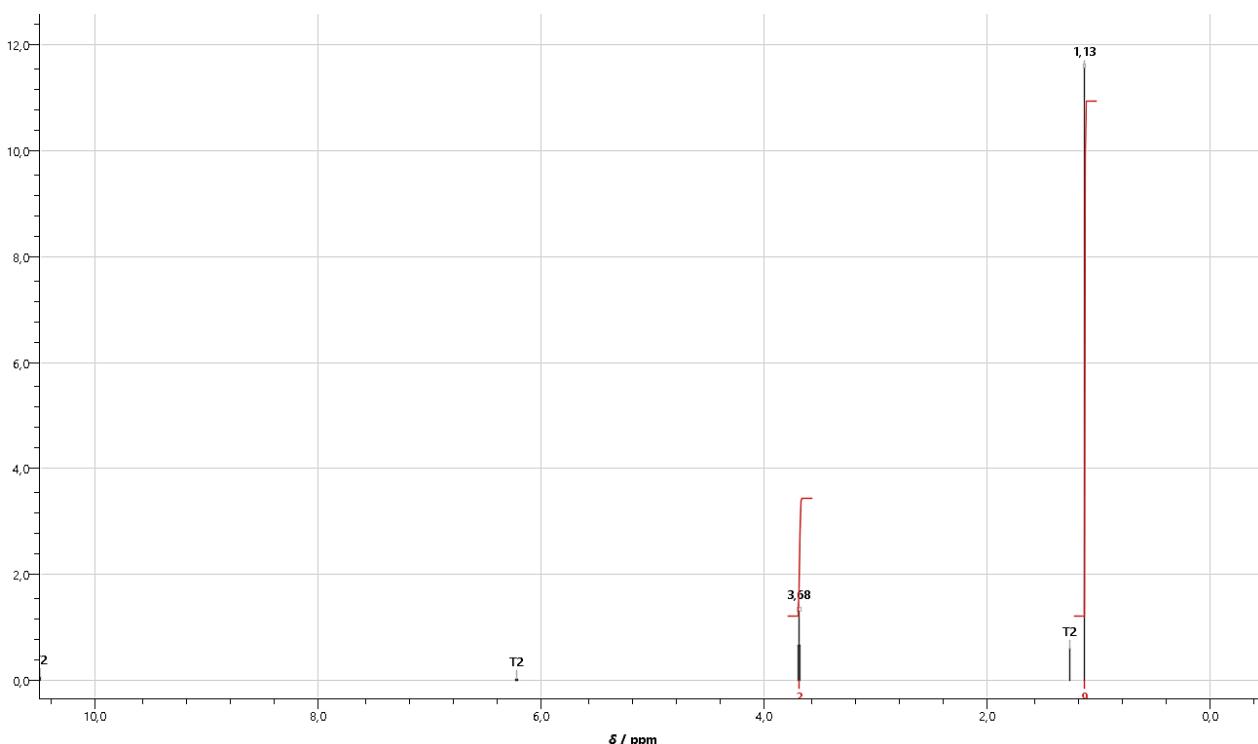


Рисунок 3: Спектр ЯМР 6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-2,2-диметилоктан-3,5-диона

При 1,13 м.д. спектра он отражает 3 метильные группы в молекуле. При 3,68 ppm это указывает на наличие метиlena между двумя кетогруппами.

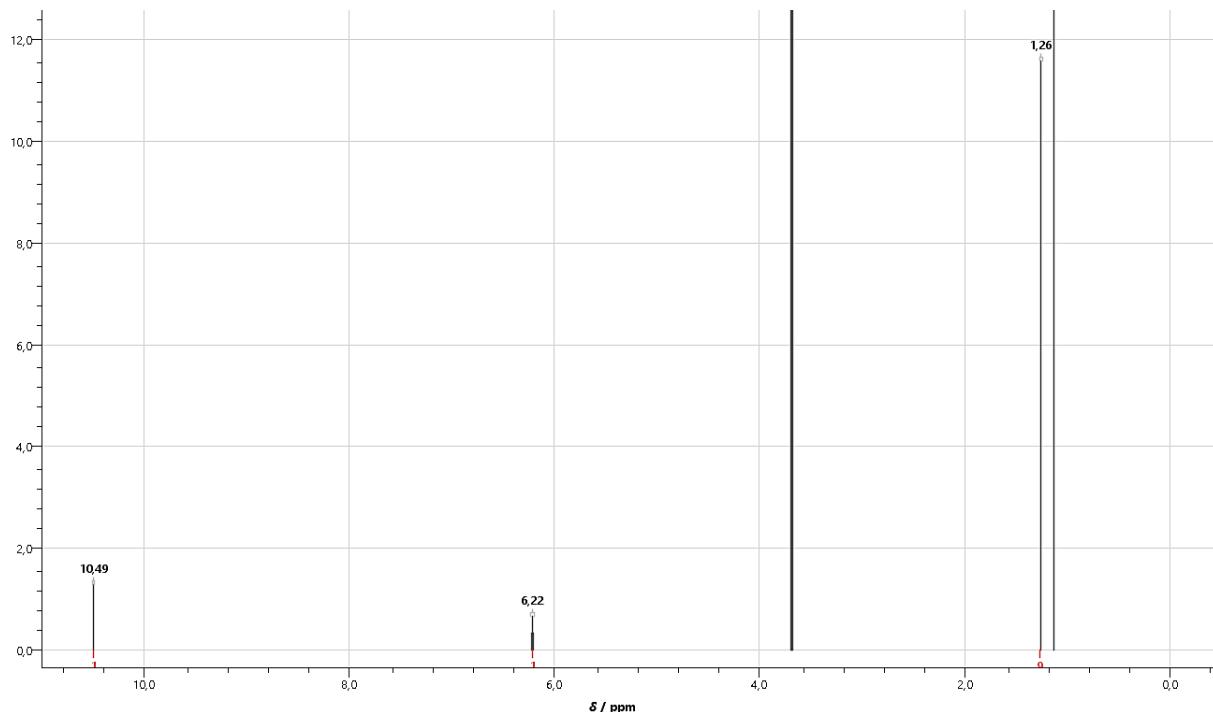


Рисунок 4. Спектр ЯМР 2,2-диметил-6,6,7,7,8,8,8-гептафтор-3,5-октадиона в таутомерном состоянии

30-й атом молекулы, атом Н, дал сигнал при 10,49 м.д. 20-й атом водорода сигнализирует о

6,22 м.д., а остальные атомы водорода метильной группы - при 1,26 м.д.

Список литературы:

1. Kobrakov K.I., Parpiyev N.A., Umarov B.B., Avezov Q.G', Tursunov M.A., Ftorli β -diketonlar atsilgidrazonlari kompleks birikmalarining katalitik xossalari ., Buxoro davlat universiteti ilmiy axboroti., 2012/4(48)
2. Gilli, G.; Bellucci, F.; Ferretti, V.; Bertolasi, V. Evidence for Resonance-Assisted Hydrogen Bonding from Crystal-Structure Correlations on the Enol Form of the β -Diketone Fragment. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111 (3), 1023–1028. <https://doi.org/10.1021/ja00185a035>.
3. Gilli, G.; Gilli, P. *The Nature of the Hydrogen Bond*; Oxford University Press, 2009. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199558964.001.0001>.
4. Firth, D.W.; Barbara, P.F.; Trommsdorff, H.P. Matrix Induced Localization of Proton Tunneling in Malonaldehyde. *Chem. Phys.* 1989, 136 (2), 349–360. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(89\)80058-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(89)80058-8).
5. Alejandro Gutiérrez-Quintanilla, Rasa Platakyte, Michèle Chevalier, Claudine Crépin, Justinas Ceponkus. Hidden Isomer of Trifluoroacetylacetone Revealed by Matrix Isolation Infrared and Raman Spectroscopy. HAL Id: hal-03189914. <https://hal.science/hal-03189914>