

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2023.110.8.15828

СИНТЕЗ ПАРА-[ДИ-1,4-(4,4,4-ТРИФТОРБУТАНДИОН-1,3)]-БЕНЗОЛА
И ЕГО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ*Худоярова Эйтибор Ахатовна**преподаватель,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: xudoyarova81@gmail.com**Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич**канд. хим. наук,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: s.f.abdurakhmonov@buxdu.uz**Умаров Бако Бафоевич**д-р хим. наук, проф.,
Бухарский государственный университет,
Республика Узбекистан, г. Бухара
E-mail: umarovbako@mail.ru*SYNTHESIS OF PARA-[DI-1,4-(4,4,4-TRIFLUOROBUTANEDIONE-1,3)]-BENZENE
AND ITS SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS*Etibor Khudoyarova**Lecturer,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara**Sayfiddin Abdurakhmonov**PhD of Chemical Sciences,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara**Bako Umarov**Doctor of Chemical Sciences, professor,
Bukhara State University,
Republic of Uzbekistan, Bukhara*

АННОТАЦИЯ

В данной статье обсуждаются: синтез *пара*-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола, его молекулярная структура, таутомерные формы. Структуру полученного нового вещества исследовали методами ИК, ЯМР ¹H спектроскопии.

ABSTRACT

This article discusses the synthesis of *para*-[bis-1,4-(4,4,4-trifluorobutanedione-1,3)]-benzene, molecular structure, tautomeric forms. The structure of the obtained new substance was studied by IR, NMR-¹H.

Ключевые слова: тетракарбонильное соединение, внутримолекулярная водородная связь (ВМВС), линейная *бис*-дикетенольная форма, валентный угол, торсионный угол.

Keywords: tetracarbonyl compound, intramolecular hydrogen bond (IMHB), linear bis-diketoenol form, bond angle, torsion angle.

Введение

В настоящее время синтез фторорганических соединений является одним из активно развивающихся направлений химии координационных соединений. Синтез фторированных поликарбонильных соединений открывает широкий путь к получению новых лигандов и исследованию комплексных соединений [1-5].

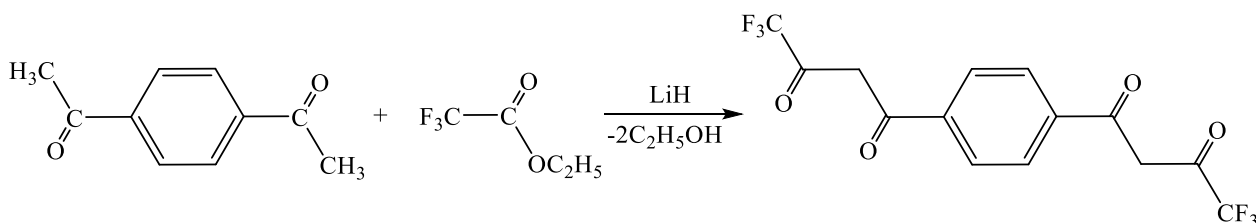
Известно, что синтез карбонильных соединений обычно осуществляли конденсацией Клайзена, но этот процесс несколько сложен и трудоемок, так как проводится в среде абсолютного этилового спирта. Кроме того, реакция протекает только в присутствии метилата или этилата натрия, и выход реакции получается значительно ниже [1, 3, 6-9].

Экспериментальная часть

Исходные материалы для синтеза приобретены у фирмы Sigma-Aldrich. Перед синтезом исследованы: чистота и качество реагентов с помощью определения

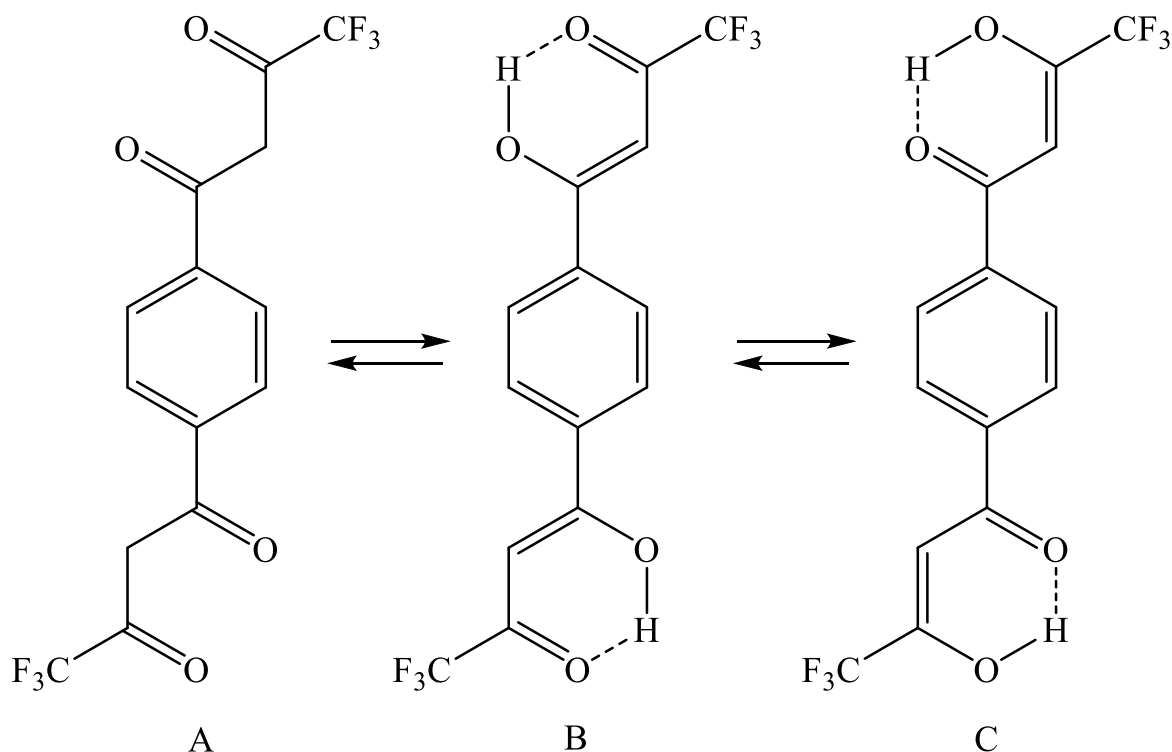
температуры плавления, УФ поглощение, а также колебания функциональных групп.

Наш модифицированный метод, в отличие от конденсации Клайзена, осуществляется путем взаимодействия *para*-диацетилбензола с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты в среде гексана в присутствии гидрида лития в качестве катализатора при комнатной температуре в соотношении 1:2. 2,65 г (0,016 моль) *para*-диацетилбензола и 4,55 г (0,032 моль) этилового эфира трифторуксусной кислоты. Подвергали реакцию в гексане при комнатной температуре, в присутствии катализатора. Через сутки осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и высушивали на воздухе. Выделенное вещество желтого цвета, растворяется в метаноле, хлороформе при комнатной температуре, этаноле, изопропиловом спирте при слабом нагревании. Выход *para*-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]бензола 5 г (86%), $T_{\text{кип.}}$ 151-152°C. Результаты элементного анализа: найдено $C_{14}H_8O_4F_6$; C – 47,09%; H – 2,11%, F – 31,19% и вычислено: C – 47,47%; H – 2,28%, F – 31,18%.



Полученное новое соединение может существовать в различных таутомерных формах в растворе

этанола. Это таутомерные формы *бис*-дикетона (А), *бис*-1,1'-енолко (В) и *бис*-1,1'-кетенола (С):



Для определения температуры плавления исходных реагентов использовался прибор Stuart SMP10/SMP20, спектр поглощения был исследован с помощью спектрометра UV-Vis 1900i. ИК спектры полученного образца $C_{14}H_8O_4F_6$ регистрировали в диапазоне $400-4000\text{ см}^{-1}$ с использованием призмы MIRacle-10 алмаз/ZnSe на приборе IRTracer-100 (SHIMADZU CORP., Япония, 2017). Снимали ЯМР спектра для идентификации пара-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]бензола в 5-10% ного раствора ДМСО- d_6 на спектрометре Unity 400plus (Varian).

Результаты и обсуждение

В ИК спектре зарегистрированы следующие частоты колебаний: молекулы пара-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола: частота валентных колебаний связи C-H $\nu_{(C-H)}$ 3124 см^{-1} , в енольном фрагменте валентные колебания углерод-кислородной связи $\nu_{(C=O)}$ 2360 см^{-1} . Частоты колебаний карбонильной группы $\nu_{(C=O)}$ 1558 см^{-1} свидетельствуют о

наличии свободной C=O группы, примыкающей к CF_3 фрагменту. Зарегистрированы несколько слабых интенсивных сигналов частот деформационных колебаний связей O-H в енольном фрагменте $\delta_{w(O-H)}$ 1456 см^{-1} . Валентные колебания связи C=C енольного фрагмента β -дикетонной части молекулы, примыкающей к ароматическому кольцу, зафиксированы при 1240 см^{-1} . Валентные колебания, характерные для связи C \cdots C в ароматическом кольце наблюдаются при 1199 см^{-1} , 1105 см^{-1} , 1074 см^{-1} . Частоты валентных колебаний связи C-F и $\nu_{(C-F)}$ наблюдались в области 1016 см^{-1} , 814 см^{-1} , 798 см^{-1} . Деформационные колебания связей C-F $\delta_{w(C-F)}$, зарегистрированы в области 690 см^{-1} , 582 см^{-1} , 503 см^{-1} . По данным ИК спектра доказано наличие внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) в молекуле пара-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола.

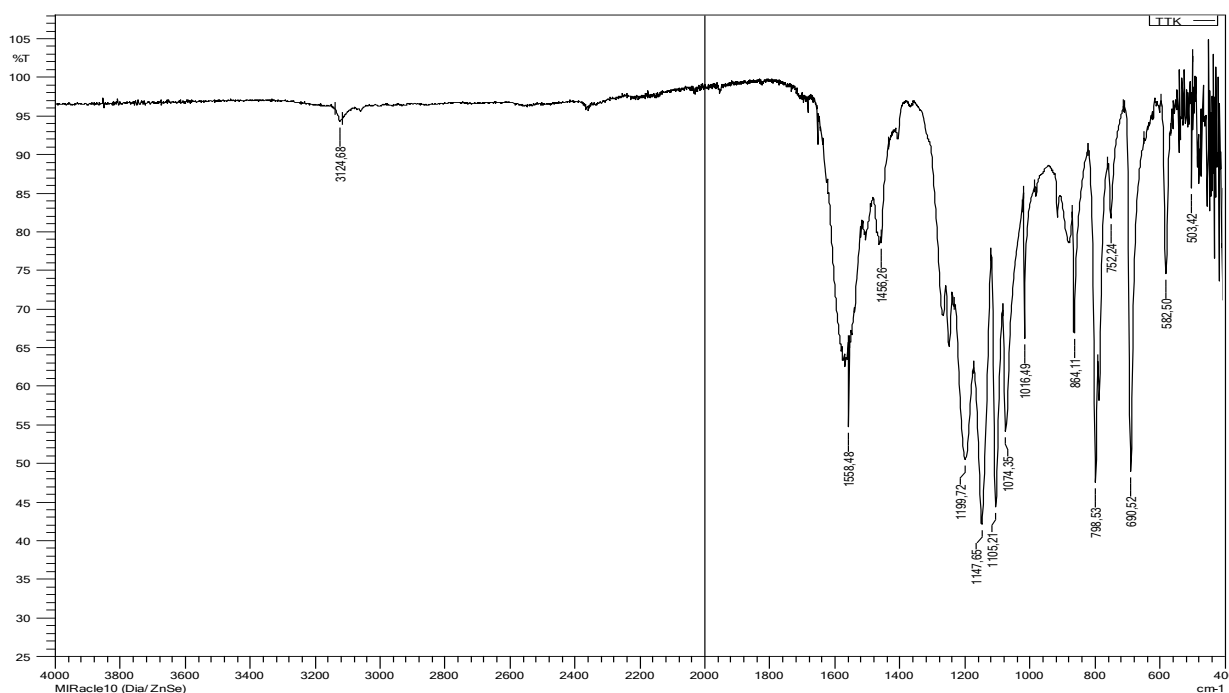


Рисунок 1. ИК спектр пара-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандиона-1,3)]-бензола

При изучении спектра ЯМР 1H полученного соединения (рис. 2) в растворе ДМСО- d_6 , мы были уверены, что оно находится в таутомерном состоянии полной бис-1,1'-енолко формы (В). В спектре ЯМР 1H соединения, полученного в растворе, зафиксированы при δ 7,29 м.д. синглетные сигналы с суммарной интенсивностью 4 Н, что соответствуют протонам ароматического кольца, а синглетный сигнал с интенсивностью 2 Н зарегистрирован в более сильном поле (δ 6,73 м.д.). Этот сигнал соответствует винильным протонам в енолизированном фрагменте

β -дикетона. Обычно сигналы этих протонов (ОН-группы) наблюдаются при δ 5,6-6,8 м.д. [4]. В большинстве случаев сигналы протонов $=C-OH$ обнаруживаются при δ 15,0–18,0 м.д. [4]. В спектре ЯМР 1H исследуемого нами образца этот сигнал зарегистрирован при δ 17,07 м.д. Слегка расширенный сигнал, соответствующий 2 Н, указывает на поляризацию енолизированной связи O-H под влиянием бензольного кольца и по заключению ИК спектра, на наличие ВМВС.

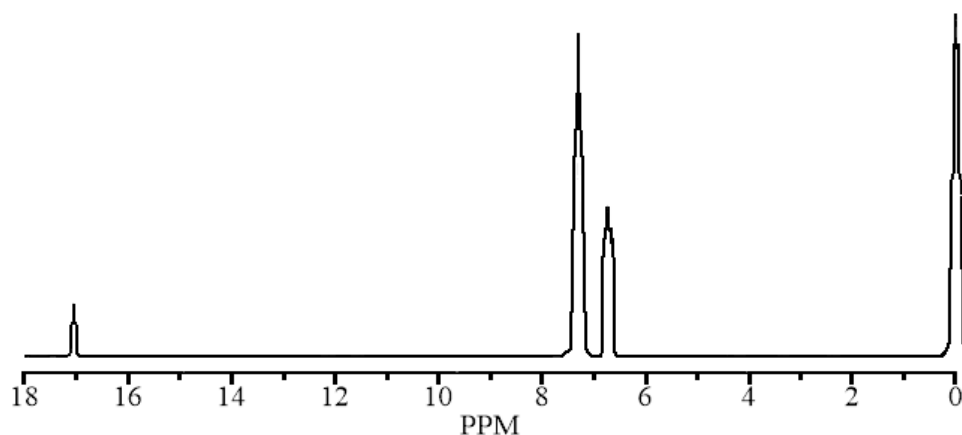


Рисунок 2. ЯМР ^1H спектр пара-[ди-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола

Выводы

Разработан оптимальный способ получения фторированных поликарбонильных соединений. Индивидуальность, состав, строение и таутомерное состояние полученного нового органического вещества определены, проанализированы и доказаны

с помощью ИК и ЯМР ^1H спектроскопии. На основании полученных результатов установлена индивидуальность молекулы пара-[ди-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4\text{F}_6$) и енолизация карбонильной группы при атоме углерода.

Список литературы:

1. Филякова В.И., Карпенко Н.С., Кузнецова О.А., Пашкевич К.И. Новые фторсодержащие синтоны – литиевые соли фторсодержащих β -дикетоннов // Журнал органической химии. 1998. Т. 34. № 3. С. 411-417.
2. Филякова В.И. Новые полифункциональные фторалкилсодержащие синтоны: методы получения и синтетические возможности: дис. в форме научного доклада ... докт. хим. наук. Екатеринбург: Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, 1999. 56 с.
3. Алиев З.Г., Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д., Кривенько А.П. Конденсация 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона с бензальдегидом // Журнал органической химии. 2006. Т. 42. № 9. С. 1425-1426.
4. Avezov K.G., Umarov B.B., Talipov S.A., Kunafiev R.J., Ibragimov B.T. (5-Hydroxy-3-methyl-5-trifluoromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)(2-hydroxyphenyl)-methanone // IUCr Data (data reports). 2016. V. 1. P. 1-8.
5. Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Якимович С.И., Аvezов К.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Применение производных фторированных β -дикетоннов в качестве экологически безвредных реагентов // Тезисы докладов IV Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов РСНЭ-2003. Москва.- ИК РАН. 17-22 декабря 2003. С. 398-400.
6. Эдилова Ю.О., Кудякова Ю.С., Слепухин П.А., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Бажин Д.Н. Влияние трифторметильных групп на кристаллическую упаковку биядерного комплекса меди(II) на основе N_2O_3 -пентадентатного гидроксид-бис-(CF_3 -энаминокетона) // Координационная химия 2021. Т. 47. № 9. С. 574-580.
7. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Адизов Н.Н. Синтез и таутомерия бензоилгидразонов 2-трифтор-ацетилциклоалканоннов. / Акад. С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган ёш олимлар илмий анжуманининг дастури ва маърузаларининг қисқа мазмуни.- Т.: ИХРВ АН РУз. 2005 йил 18 март. 19-бет.
8. Умаров Б.Б., Минин В., Севинчов Н.Г., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Ароилтрифтор-ацетилметан ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши. // Тездокл. I Респ. конференция “Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари”. 23-25-апрел 2002. Термез. ТермДУ. Б. 183.
9. Пакальнис В.А. Взаимодействие перфторалкилсодержащих 1,3-дикетоннов с ацилгидразами: региональная направленность и таутомерия продуктов конденсации : дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, СПбГУ. 2009. 170 с.