

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 Эътибор 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-трифторобутандион-1,3)]-бензола, его молекулярная структура, тautомерные 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-дикетоенольная 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].

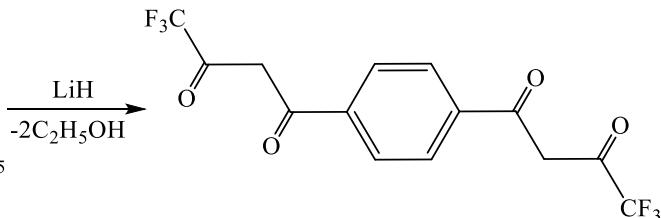
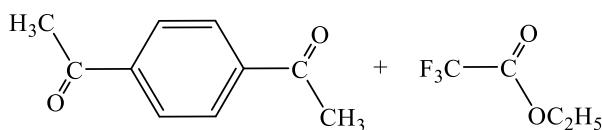
Известно, что синтез карбонильных соединений обычно осуществляли конденсацией Кляйзена, но этот процесс несколько сложен и трудоемок, так как проводится в среде абсолютного этилового спирта. Кроме того, реакция протекает только в присутствии метилата или этилата натрия, и выход реакции получается значительно 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

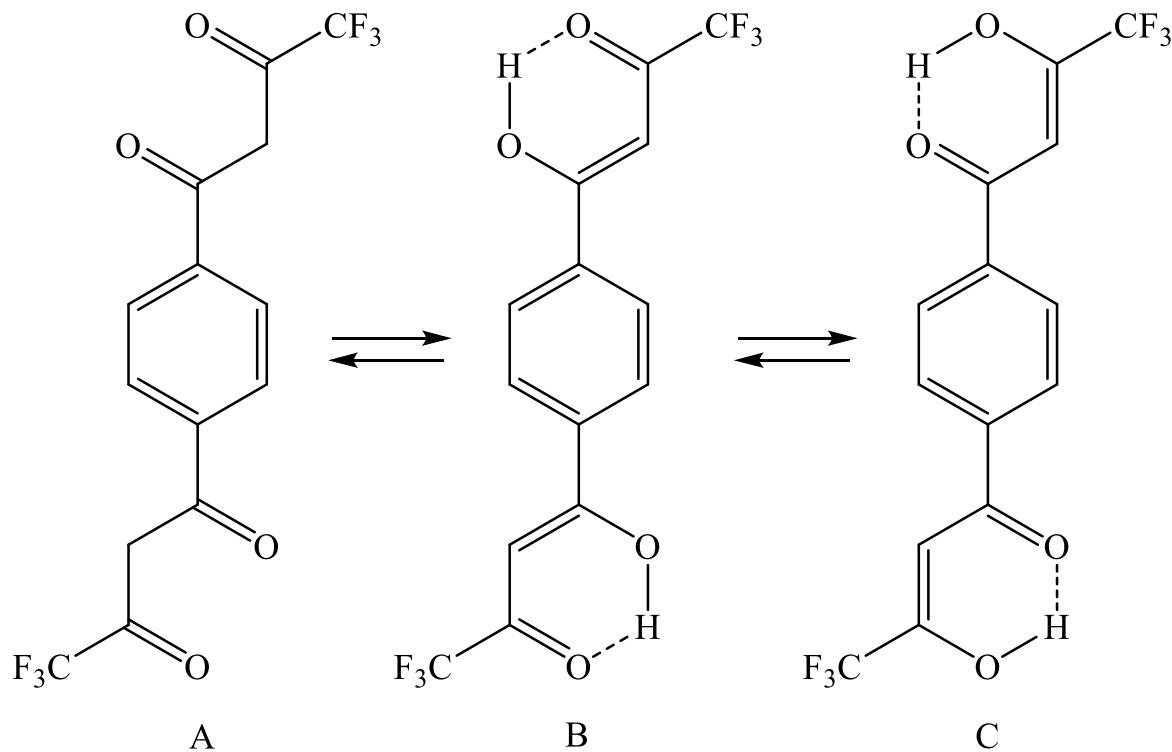
температуры плавления, УФ поглощение, а также колебания функциональных групп.

Наш модифицированный метод, в отличие от конденсации Кляйзена, осуществляется путем взаимодействия *пара*-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) *пара*-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 *пара*-[бис-1,4-(4,4,4-трифторобутандион-1,3)]бензола 5 г (86%), $T_{\text{кип.}}$ 151-152°C. Результаты элементного анализа: найдено C₁₄H₈O₄F₆; 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 (A), *бис*-1,1'-енолкето (B) и *бис*-1,1'-кетоенола (C):



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 cm^{-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-d₆ на спектрометре Unity 400plus (Varian).

Результаты и обсуждение

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

наличии свободной C=O группы, примыкающей к CF₃ фрагменту. Зарегистрированы несколько слабых интенсивных сигналов частот деформационных колебаний связей O-H в енольном фрагменте $\delta_{w(\text{O}-\text{H})}$ 1456 cm^{-1} . Валентные колебания связи C=C енольного фрагмента β -дикетонной части молекулы, примыкающей к ароматическому кольцу, зафиксированы при 1240 cm^{-1} . Валентные колебания, характерные для связи C···C в ароматическом кольце наблюдаются при 1199 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} . Частоты валентных колебаний связи C-F и $\nu_{(\text{C}-\text{F})}$ наблюдались в области 1016 cm^{-1} , 814 cm^{-1} , 798 cm^{-1} . Деформационные колебания связей C-F $\delta_{w(\text{C}-\text{F})}$, зарегистрированы в области 690 cm^{-1} , 582 cm^{-1} , 503 cm^{-1} . По данным ИК спектра доказано наличие внутримолекулярной водородной связи (BMBC) в молекуле *para*-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола.

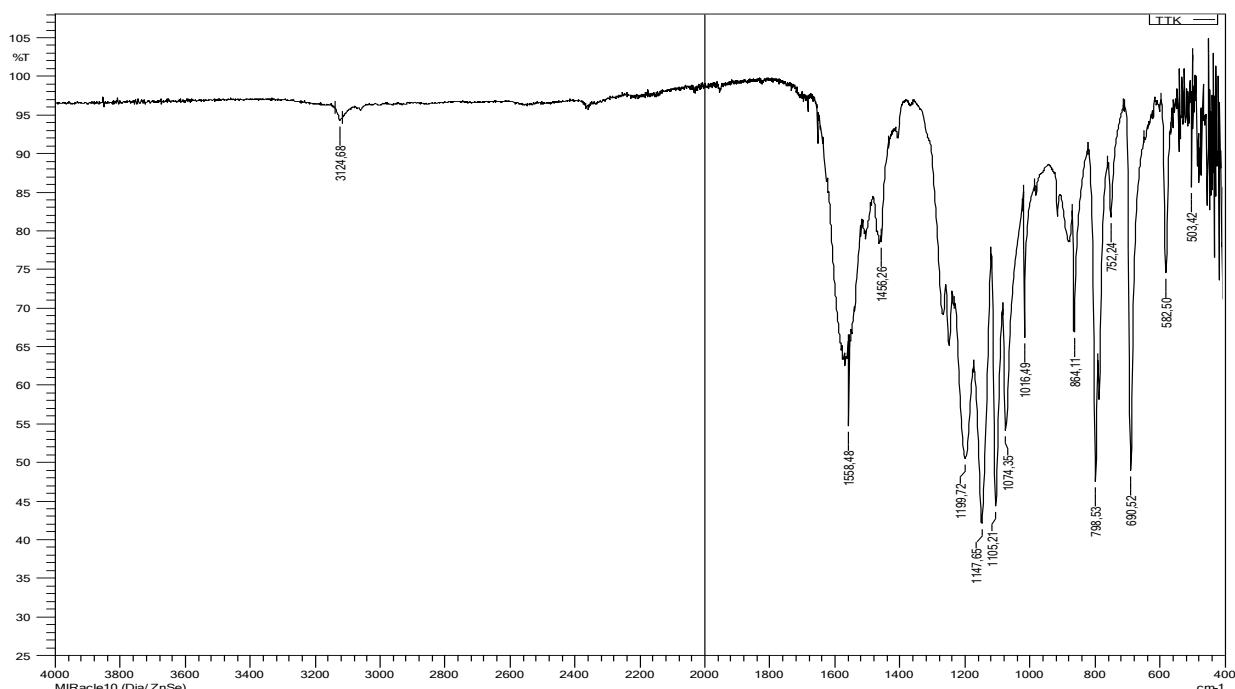


Рисунок 1. ИК спектр *para*-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандиона-1,3)]-бензола

При изучении спектра ЯМР ¹H полученного соединения (рис. 2) в растворе ДМСО-d₆, мы были уверены, что оно находится в таутомерном состоянии полной бис-1,1'-енолкето формы (B). 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 енолизованном фрагменте

β -дикетона. Обычно сигналы этих протонов (OH-группы) наблюдаются при δ 5,6–6,8 м.д. [4]. В большинстве случаев сигналы протонов =C-OH обнаружаются 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 енолизованной связи O-H под влиянием бензольного кольца и по заключению ИК спектра, на наличие BMBC.

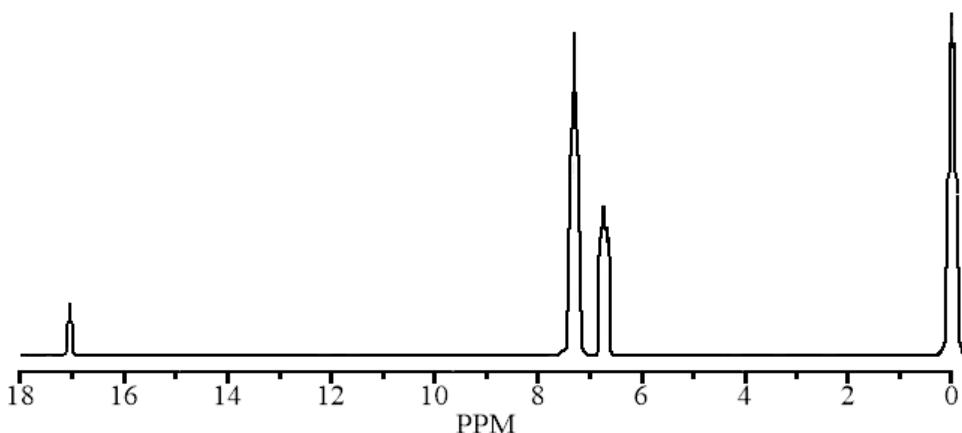


Рисунок 2. ЯМР ^1H спектр пара-[ди-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола

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:

- Филякова В.И., Карпенко Н.С., Кузнецова О.А., Пашкевич К.И. Новые фторсодержащие синтоны – литиевые соли фторсодержащих β -дикетонов // Журнал органической химии. 1998. Т. 34. № 3. С. 411-417.
- 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.
- 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.
- 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.
- Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Якимович С.И., Авезов К.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Применение производных фторированных β -дикетонов 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.
- 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 гидрокси-бис-(CF_3 -енаминоцетона) // Координационная химия 2021. Т. 47. № 9. С. 574-580.
- Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Адизов Н.Н. Синтез и таутомерия бензоилгидразонов 2-трифтор-ацетилциклоалканонов. / Акад. С.Ю. Юнусов хотирасига бағышланған ёш олимлар илмий анжуманининг дастури ва маъruzаларининг қисқа мазмуни.- Т.: ИХРВ АН РУз. 2005 йил 18 марта. 19-бет.
- Умаров Б.Б., Минин В., Севинчов Н.Г., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Ароилтрифтор-ацетилметан ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши. // Тез.докл. I Респ. конференция “Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари”. 23-25-апрел 2002. Термез. ТермДУ. Б. 183.
- Пакальник В.А. Взаимодействие перфторалкилсодержащих 1,3-дикетонов с ацилгидразинами: регионаправленность и таутомерия продуктов конденсации : дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург, СПбГУ. 2009. 170 с.