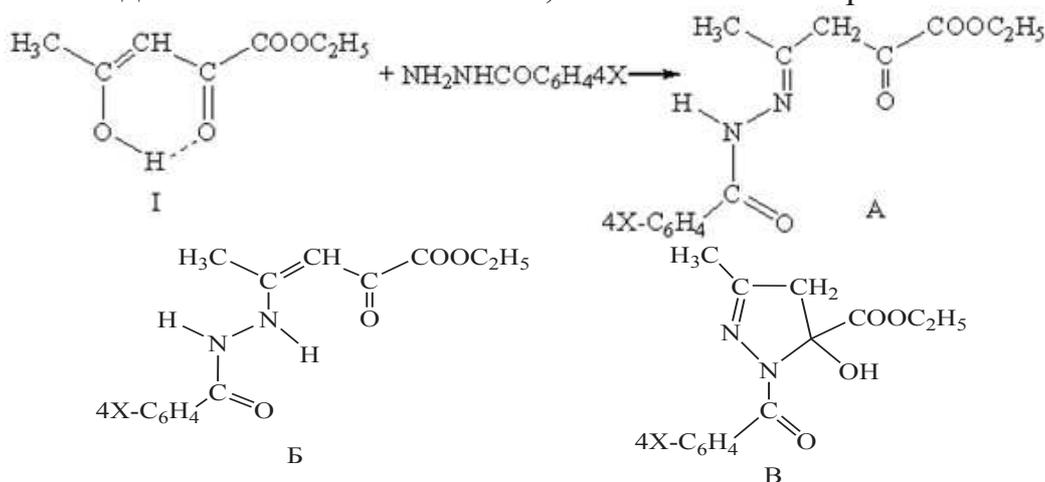


М.А. Турсунов, доц.,
 Б.Б. Умаров, д-р хим. наук, проф.,
 М.М. Амонов, студ.
 (Бухарский государственный университет)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНОВ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,4-ДИОКСОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ацил- и тиацилгидразоны 1,3-дикетонов представляют крайне интересный в отношении таутомерных возможностей класс соединений, внимание к которым постоянно растет [1-2]. Интерес к тонкому строению ацилгидразонов обусловлен, прежде всего тем, что они способны находиться в различных таутомерных формах. В зависимости от структурных особенностей дикарбонильного компонента в ряду ацилгидразонов 1,3-дикетонов можно ожидать тройного кольчато-цепного равновесия между линейными (гидразон, энгидразин) и циклическим 5-гидрокси-2-пиразолиновым таутомерными формами. Сразу отметим, что парное прототропное равновесие наблюдалось для ацилгидразонов как 1,3-кетозэфиров, так и для производных 1,3-кетоальдегидов [3].

Нами было изучено строение продуктов конденсации этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты (I) с гидразидами *para*-замещенных ароматических кислот [1]. Судя по данным ПМР спектроскопии свободный 1,3-кетозэфир, а именно, этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты находится в keto-енольной форме. Состав и строение полученных ацилгидразонов (II) на основе кетозэфира (I) было установлено методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектроскопии:



X = H (II), NO₂ (III), (CH₃)₂N (IV).

Полоса валентных колебаний связи С=О этильной группы сложно-эфирного фрагмента β-дикетонной части молекулы соединений II–IV наблюдается при 1750-1765 см⁻¹. Для ИК спектров этих соединений характерной является широкая полоса валентных колебаний в области ~3400 см⁻¹ ν_(O-H), полоса поглощения валентного колебания амидного фрагмента ν_(C=O) зафиксирована около 1660-1680 см⁻¹. В спектрах ИК соединений в области валентных колебаний кратных связей имеются интенсивные полосы поглощения в области 1633, 1595, 1574, 1558 и 1490 см⁻¹. Полоса поглощения при 1633 см⁻¹ свидетельствует о наличии связи С=N, остальные полосы поглощения принадлежат колебаниям полуторных связей ароматического кольца и деформационным колебаниям связи N–H. Анализ спектров ИК свидетельствует о том, что синтезированные соединения II–IV в твердом состоянии, главным образом, находятся в циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой таутомерной форме (В). Однако ИК спектроскопия не позволяет указать на регионаправленность протекания реакции конденсации по карбонильной группе, соседней с СН₃ или СООС₂Н₅ фрагменту и результаты носят противоречивый характер.

В целях однозначного доказательства выводов о строении полученных соединений II–IV нами сняты их ПМР спектры в растворе CDCl₃. Спектры ПМР свидетельствуют о сохранении циклической таутомерной формы (В). Рассмотрим в качестве примера ПМР спектр соединения XIII, снятого непосредственно после приготовления раствора. Особо важную информацию несут сигналы протонов метиленовой группы пиразолинового цикла несимметричными дублетными сигналами при δ 3,00 и 3,28 м.д., образующих типичную АВ-систему с КССВ J_{AB}=21 Гц. Это обусловлено наличием центра хиральности в составе молекулы, в качестве которого выступает атом углерода в положении 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла [3,4]. Протоны этильной группы образуют характерную картину триплет и квадруплетных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей как 3:2 при δ 1,28 и 4,34 м.д. Далее протоны фенильного кольца бензгидразидного фрагмента (5H) резонируют в виде несколько уширенного мультиплетного сигнала с центрами при δ 7,46 и 7,93 м.д. Сигнал от одиночного протона гидроксильной группы, связанной с пятым атомом углерода 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла наблюдается при δ 7,28 м.д.

Заместители в *пара*-положении бензольного кольца амидной части молекулы своей электронодонорной или электроноакцепторной природой сильно влияют на химические сдвиги сигналов протонов всех концевых заместителей и функциональных групп молекулы [4].

Особенно это заметно для сигналов от протонов ароматического ядра и атома углерода в 4 положении пиразолинового цикла. Под влиянием электроно-акцепторной нитрогруппы сигналы этих протонов резонируют в области более слабых полей для соединения III по сравнению с II, так сигналы от протонов бензольного кольца смещены на δ 0,35-0,61 м.д. Для соединения IV, где в *para*-положении бензольного кольца введена электронодонорная N,N-диметиламинная группа эти же сигналы смещены в области сильного поля до δ 0,75 м.д. Обсуждаемые данные исследований вполне соответствует ранее полученным результатам для подобного класса соединений и хорошо согласуются с этими выводами [4]. Примерно такие же изменения наблюдаются при детальном обсуждении отнесения химических сдвигов резонируемых сигналов двух стереически неэквивалентных протонов, соседствующих с хиральным центром и образующих типичную AB-систему под действием ассиметрического атома углерода в положении 5 в оксипиразолинового гетероцикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Ниязхонов Т., Мардонов У.М., Рахматов Ш.Б., Парпиев Н.А. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты / Тезисы Респ. научно-техн. конф. "Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли."- НавГГИ, Навои.- 14-15 июня 2012.- С. 350-351.
2. Tursunov M.A., Umarov B. B., Avezov K. G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.
3. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов 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.
4. 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.