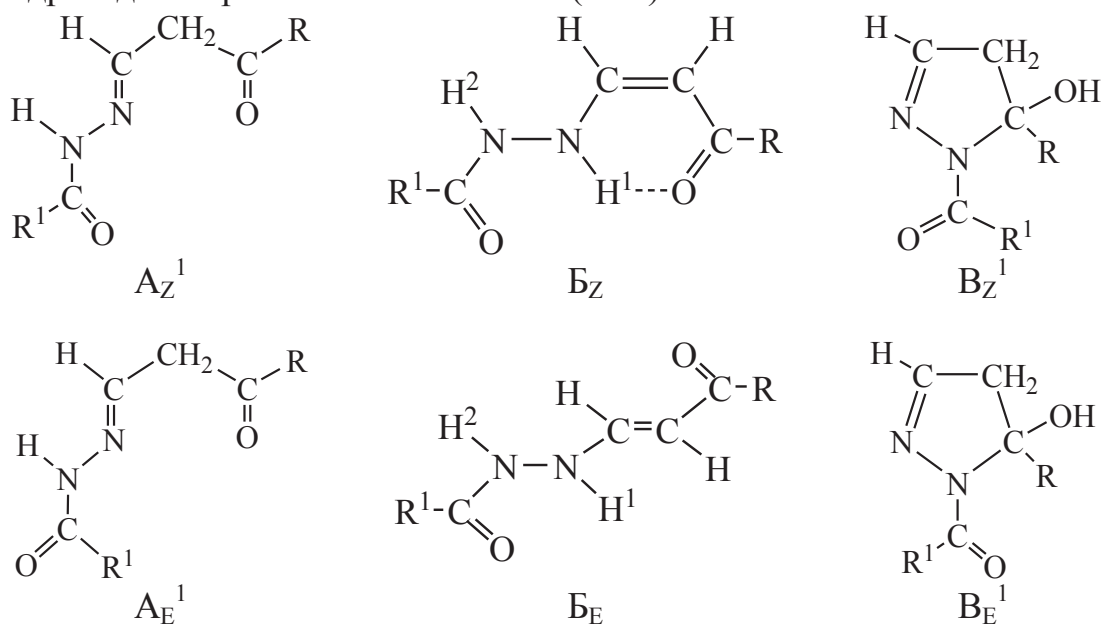


ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ АРОИЛГИДРАЗОНОВ БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА МЕТОДАМИ ИК И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящей работе нами изучено строение синтезированных продуктов конденсации ряда бензоилуксусных альдегидов с гидразидами ароматических кислот (I-IV):



R=C₆H₅; R¹=C₆H₅ (I), *para*-CH₃C₆H₄ (II), *meta*-CH₃OC₆H₄ (III);
R=*para*-CH₃OC₆H₄, R¹=*ortho*-OH-C₆H₄ (IV).

Строение полученных органических соединений установлено по результатам ИК-, ¹H ЯМР спектроскопии и РСА. На наш взгляд, в случае кетоальдегидов, реакция конденсации протекает по альдегидной группе, смежной с бензоильным заместителем [1-5].

Полученные ароилгидразоны β-кетоальдегидов в растворах могут существовать в виде таутомерной смеси, состав которых определяется структурой заместителя в ацильной части и природой применяемого растворителя.

В спектре ИК соединения I в прессованной таблетке KBr в области валентных колебаний кратных связей наблюдаются полосы поглощения при 1590 см⁻¹, которая отнесена нами валентным колебаниям амид II ν(C=N). Полосы при 1650-1670, 1730-1740, 1270-1290, 2959-3050, 3280-3330 см⁻¹ отнесены нами соответственно к ν(C=O), ν(NC=O), ν(C-N), ν(C-H) и ν(N-H) колебаниям [7, 9,10]. Вид спектров и их

отнесения согласуются с линейным строением (A_E) в твердом состоянии (рис.1, табл.2).

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний (ν , cm^{-1}) в ИК спектрах лигандов

Соединение	NC=O	C=O	C=N	C-N	N-N	N-H	C-H
I	1740	1660	1590	1290	1080	3250	2970
II	1735	1665	1586	1280	1080	3260	3050
III	1740	1670	1587	1286	1090	3255	3060
IV	1730	1650	1550	1278	1040	3240	2950

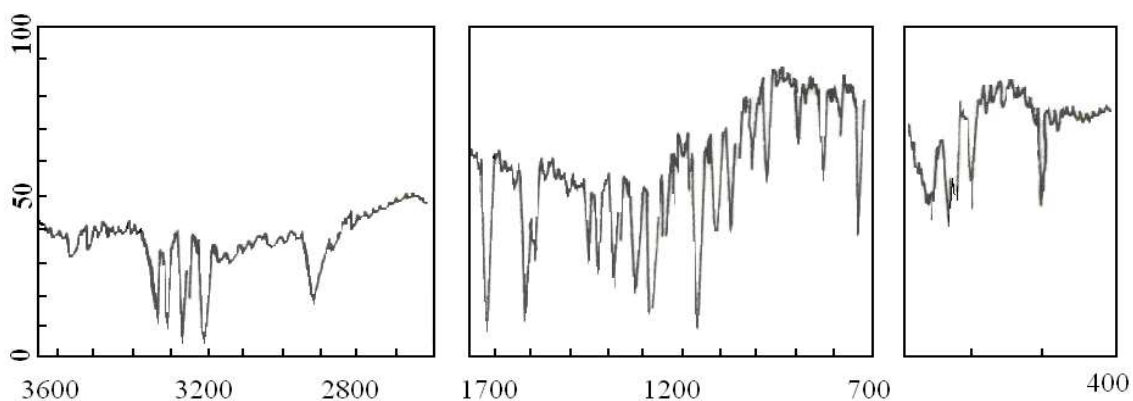


Рис. 1. ИК спектр соединения I в прессованной таблетке KBr.

В отличие от продуктов конденсации β -дикетонс с ацилгидразидами алифатических кислот [6, 11], в продуктах конденсации бензоилуксусного альдегида с замещенными ароилгидразидами (I-IV) в растворе смеси $\text{CCl}_4 + \text{DMCO-d}_6$ преобладают линейные: гидразонная (A_E) или энгидразинная (B_E) формы [2, 4]. Об этом свидетельствуют параметры спектров ^1H ЯМР (рис. 2, табл. 3). В растворе DMCO-d_6 наблюдаются парные кольчато-цепные равновесия между циклической (B) и гидразонной (A) или энгидразинной (Б) формами, где в качестве открытого таутомера выступает совокупность открытых форм (A) и (Б), таутомерные равновесия между линейными формами (A) и (Б), а также конформационное равновесие относительно амидной связи для гидразонной формы. Отметим, как наиболее характерное, что реализация этой гаммы равновесных форм была осуществлена нами ранее при варьировании строения только одного заместителя в N-ацильной части и при использовании всего лишь трех растворителей [2, 4, 7, 9].

Продукты конденсации кетоальдегидов с гидразидами алифатических кислот, согласно ранее проведенным исследованиям [5, 7], показывают кольчато-цепное равновесие, в котором, наряду с гидразонной или энгидразинной формами, принимает участие и циклическая 5-гидрокси-пиразолиновая форма. В отличие от продуктов конденсации бензоил-уксусного альдегида с ацилгидразидами алифатических кислот, для продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с замещенными ароилгидразидами (I–III) в растворах преобладают линейные: E-гидразонная (A_E) и E-енгидразинная (B_E) формы [8, 11]. Об этом свидетельствуют параметры спектров ¹H ЯМР (рис. 2, табл. 3) [4]. Например, соединение II находится в энгидразинной таутомерной форме с B_E-конфигурацией (табл. 3).

Таблица 3.

Спектры ¹H ЯМР ароилгидразонов ароилуксусного альдегида I–IV в растворе CCl₄+DMCO-d₆ при комнатной температуре

Соединение	NH ¹	NH ²	HC-N	HC-C	C ₆ H ₅	Протоны R	
						X	C ₆ H ₄
I	10.05	9.39	5.75	6.02	7.43; 7.53; 7.80	7.02; 7.32; 7.96	
II	10.11	9.47	5.83	6.08	7.32; 7.65; 8.02	2.42	7.06; 7.49
III	11.16	9.42	5.74	6.04	7.28; 7.73; 7.90	3,06	6.95; 7.34;
IV	10.12	9.45	5.73	6.06	7.28; 7.55; 7.95	12.68	7.22; 8.05

Энгидразинная форма этих органических соединений характеризуется в спектрах ¹H ЯМР двумя дублетными сигналами в более высокопольной области (δ 6.08 м.д.) с КССВ $J=12-12,5$ и в относительно низкопольной части спектра (δ 5.74 м.д.). Величина КССВ составила $J=7,0-8,0$ Гц, что свидетельствует о наличии, наряду с B_E-конфигурацией, Z-енгидразинной формы (B_Z). Вид спектров ¹H ЯМР для соединений II и III (рис. 2 а, б) несколько отличается от спектра I (табл. 3) наличием сигналов от протонов замещенных *para*-CH₃- и *meta*-CH₃O-заместителей фенильного кольца гидразидной части молекул. Разница сигналов протонов этих двух заместителей отличается тем, что протоны от CH₃-группы в *para*-положении бензольного кольца гидразидной части молекулы II резонирует при

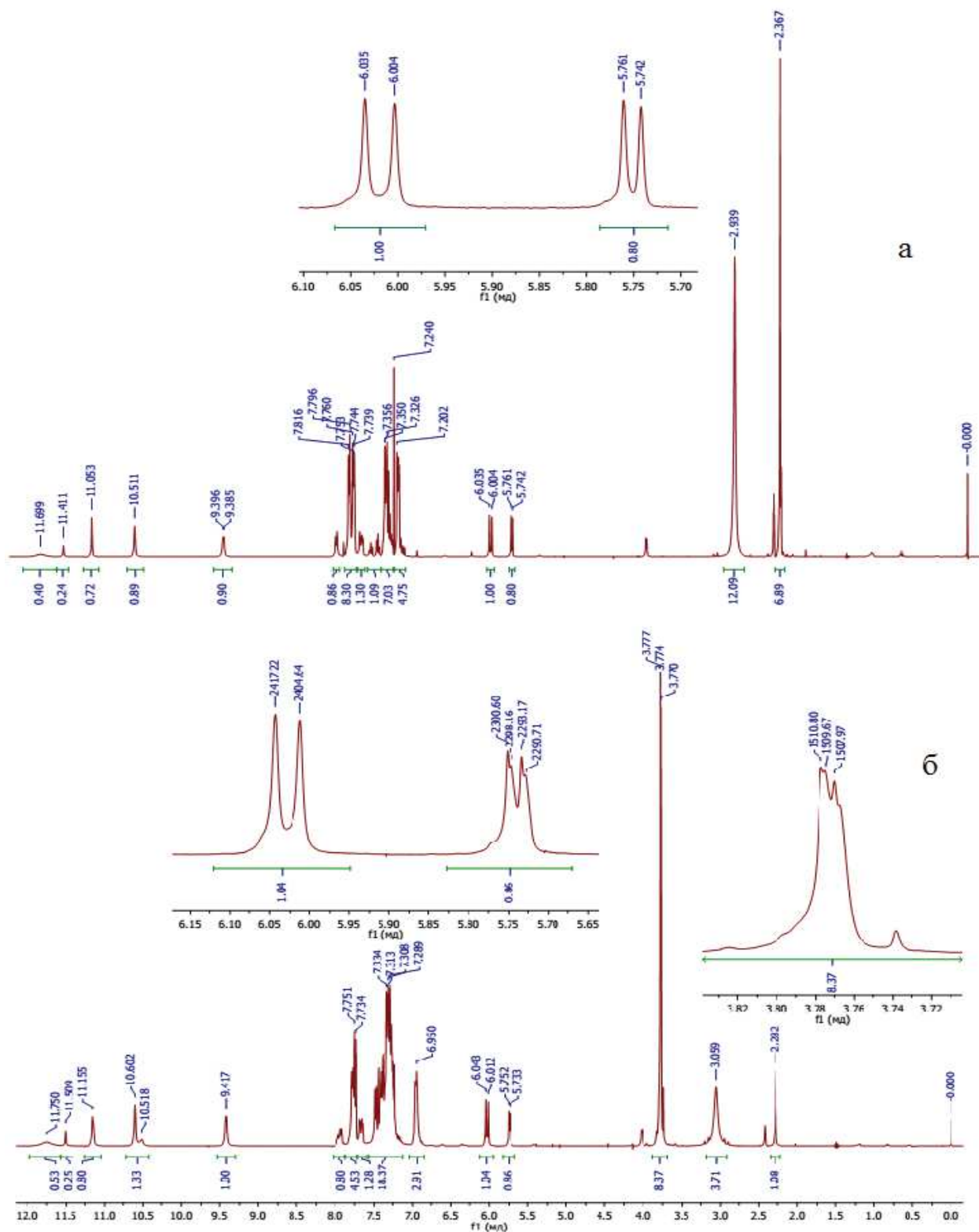


Рис.2. Спектр ^1H ЯМР *para*-метилбензоилгидразона 3-фенил-3-оксoproпионового альдегида (II) – а, *meta*-метоксибензоилгидразона 3-(4-метоксифенил)-3-оксopентанала (III)–б в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMSO-d}_6$.

δ 2,42 м.д., а протоны CH_3O -группы в *мета*-положении бензольного кольца соединения III – в более слабом поле (δ 3,06 м.д.), чего и следовало ожидать [7, 11]. Совокупность спектральных данных показывает, что варьируя строение β -кетоальдегидной части молекулы, природу применяемого растворителя в ряду ацилгидразонов β -кетоальдегидов, можно реализовать различные таутомерные формы. Некоторые из них могут иметь сложных, включающие до пяти, а иногда до шести, определяемых методом ^1H ЯМР, медленных в шкале времени этого метода, взаимно переходящихся друг в друга таутомерных форм.

Вне зависимости от вида равновесия, для производных замещенных ароилгидразонов I–IV наличие циклической (B) формы просто исключается и не фиксируется в шкале времени ^1H ЯМР спектров от этого таутомера; в твердом состоянии и в растворах они существуют только в виде Z, E-гидразонных таутомерных формах (A_Z и A_E) [1, 7, 11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Ершов А.Ю., Лагода И.В. Гетероциклы на основе ароилуксусных альдегидов и SH-содержащих гидразидов // Журн. орг. химии.- 2009.- Т.45.- № 2.- С. 295-300.
2. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина // Научный вестник Бухарского государственного университета.-2019.- №1(73).- С. 59-66.
3. Алексеев В.В., Зеров А.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И. Взаимо-действие ароилуксусных альдегидов с гидразидом 2-аминобензойной кислоты / Тез. докл. Третьей Всерос. научной конференции с международным участием “Успехи синтеза и комплексообразования”.- Москва, Россия.- РУДН.- 21-25 апреля 2014.- С.102.
4. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Анварова З.А. Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида // Республиканская научно-практическая конференция “Перспективы развития аналитической химии в Узбекистане”. 11 мая 2018 года.- Ташкент.- УзНУ.- С. 105-107.
5. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук.- Ленинград.- ЛГУ.- 1988.- 415 с.

6. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н. Взаимодействие ароилуксусного альдегида с гидразидами ароматических кислот // Проблемы биоорганической химии. Материалы IX-ой республиканской конференции молодых ученых. Том I.- НамГУ, Наманган. 26-27 апреля 2019 года. - С. 38-40.
7. Umarov B. B., Tursunov M. A., Minin V. V. Kompleksy s proizvodnymi ketoal'degidov i ketoefirov. – 2016.
8. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот //Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.
9. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических со-единений // М.: МГУ. – 2012. – 55 с.
10. Накамото К. ИК спектроскопия и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 506 с.
11. 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.