

## ТАУТОМЕРИЯ В РЯДУ АЦИЛГИДРАЗОНОВ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5-ДИМЕТИЛ-2,4-ДИОКСОГЕКСАНОВЫХ КИСЛОТ

**Турсунов Мурод Амонович**

докторант Бухарский государственный университет,  
 200117, Узбекистан, г. Бухара, ул. М. Икбол 11  
 E-mail: [tursunovma@mail.ru](mailto:tursunovma@mail.ru)

**Умаров Бако Бафоевич**

д-р хим. наук, профессор, Бухарский государственный университет,  
 200117, Узбекистан, г. Бухара, ул. М. Икбол 11  
 E-mail: [umarovbako@mail.ru](mailto:umarovbako@mail.ru)

## TAUTOMERISM IN THE SERIES OF ACYLHYDRAZONES OF ETHYL ESTER OF 5,5-DIMETHYL-2,4-DIOXOHEXOIC ACIDS

**Murod Tursunov**

Doctorant of Bukhara State University  
 200117, Uzbekistan, Bukhara, M. Ikbol 11

**Bako Umarov**

Doctor of Chemistry, Professor of Bukhara State University  
 200117, Uzbekistan, Bukhara, M. Ikbol 11

### АННОТАЦИЯ

Методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектроскопии установлено состав и строение бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Полученные монокристаллы лиганда изучены методом РСА.

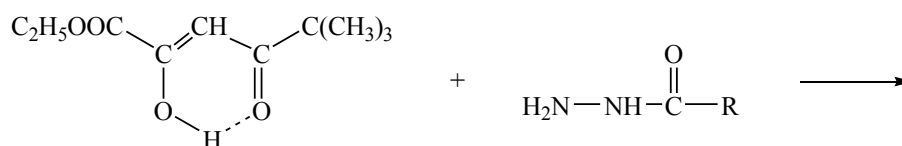
### ABSTRACT

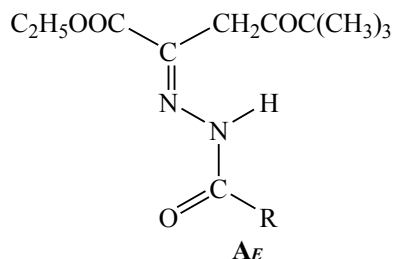
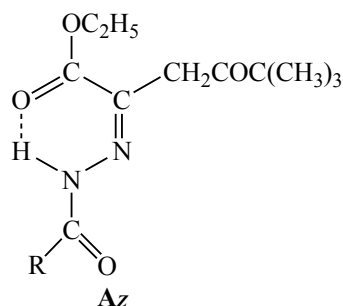
The composition and structure of benzoylhydrazone of the ethyl ester of 5,5-dimethyl-2,4-dioxohexanoic acid was established by elemental analysis, IR and PMR spectroscopy. The single crystals of the ligand obtained were studied by the X-ray diffraction method.

**Ключевые слова:** бензоилгидразон, этиловый эфир, кристаллическая структура.

**Keywords:** benzoylhydrazone, ethyl ester, crystalline structure.

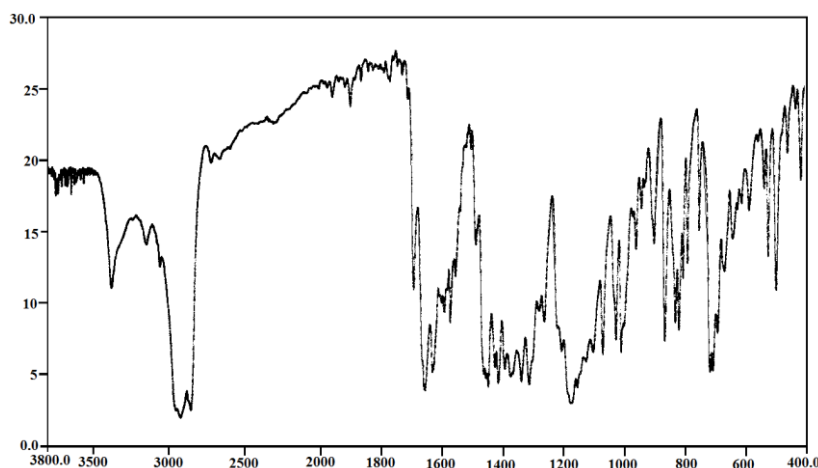
В настоящей работе нами обсуждается строение бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Для него потенциально возможны смесь гидразонной и 5-оксипиразолиновой форм, что позволяет выявить связь между положением кольчато-цепного равновесия. Можно с уверенностью сказать, что полученное соединение является продуктом конденсации по карбонильной группе, смежной сложноэфирной группировкой, что было установлено ранее. Атаке по альтернативной карбонильной группе не позволяет большой эффективный объем соседнего *трет*-бутильного радикала. При исследовании ИК-спектра соединения  $H_2L$  в прессованной таблетке KBr, в области валентных колебаний кратных связей наблюдается целый ряд полос, в том числе и поглощение около  $1740\text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Это означает, что полученное соединение  $H_2L$  в твердом состоянии имеет именно линейное гидразонное ( $A_E$ ) строение и конденсация нуклеофила идет по карбонилу сложноэфирной группы [1-2]:





Такой вывод подтверждают также отсутствие полос поглощений валентных колебаний  $\nu_{(O-H)}$  в области  $\sim 3400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  и  $1660\text{ см}^{-1}$ , отнесенные нами к валентным колебаниям амидной группы  $\nu_{(C=O)}$ . В спектре имеется интенсивная полоса поглощения в области  $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о содержании свободной кетонной группы в полученном продукте реакции. Отдельные полосы поглощения в области  $2950$  и  $3030\text{ см}^{-1}$  отнесены нами к валентным колебаниям  $\nu_{(C-H)}$   $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}$ -групп. При наличии небольшого количества смешанных конфигурационных изомеров циклической формы в твердом состоянии зафиксированы в ИК спектре полосы поглощения в области  $3500\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\nu_{(O-H)}$  гидроксильных групп и удвоение сигналов карбонильных групп вследствие их стерической неравновесности. В области валентных колебаний двойных

связей наблюдаются интенсивные полосы поглощения около  $3200\text{--}3290$ ,  $1738\text{--}1750$ ,  $1660\text{--}1680$ ,  $1620\text{--}1630$ ,  $1535\text{--}1560$  и  $1260\text{--}1290\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $1633\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии связи  $\text{C}=\text{N}$ , остальные полосы поглощения принадлежат колебаниям полуторных связей ароматического кольца и деформационным колебаниям связи  $\text{NH}$ . Очевидно, если и устанавливается таутомерное равновесие, то гидразонная форма (A) остается преобладающей. Однако ИК-спектроскопия не позволяет указать на регионаправленность протекания реакции конденсации по карбонильной группе соседствующей  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  или  $-\text{COOC}_2\text{H}_5$  фрагменту молекулы  $\beta$ -кетоефира и результаты носят несколько противоречивый характер.

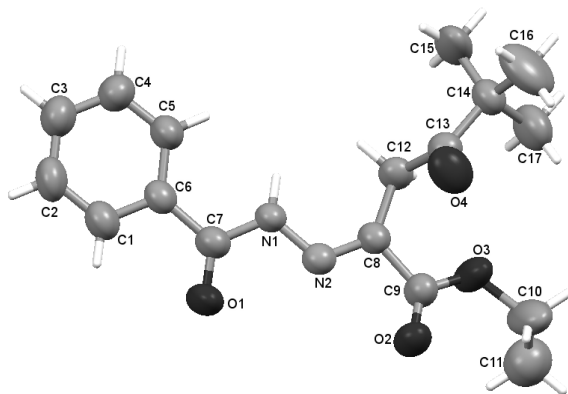


**Рисунок 1.** ИК-спектр бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ( $\text{H}_2\text{L}$ ).

Для однозначного доказательства выводов ИК-спектроскопии о гидразонном строении (A) лигандов нами перекристаллизацией  $\text{H}_2\text{L}$  выращены монокристаллы  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$  и проведена расшифровка структуры методом PCA (CCDC № 1508722). Кристаллы лиганда принадлежат к тетрагональной сингонии. Параметры ячейки:  $a=9,6114(10)$ ,  $b=9,6114(10)$ ,  $c=18,1664(6)\text{ \AA}$ ,  $V=1718,2(4)\text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ , пр. гр.  $P4_3$ ,  $R_{\text{int}}=0,035$ . Судя по длинам связей,  $\text{O}(1)\text{--C}(7)$  ( $1,224\text{ \AA}$ ),  $\text{O}(2)\text{--C}(9)$  ( $1,203\text{ \AA}$ )  $\text{O}(4)\text{--C}(13)$  ( $1,207\text{ \AA}$ )  $\text{N}(2)\text{--C}(8)$  ( $1,290\text{ \AA}$ ) являются двойными, хотя длина связи  $\text{O}(1)\text{--C}(7)$  ( $1,224\text{ \AA}$ ) несколько выпадает из этого ансамбля. Такая разница в значениях двойных связей, на наш взгляд, объясняется тем, что  $\pi$ -связь  $\text{C}=\text{O}$ -фрагмента ацильной части молекулы частично

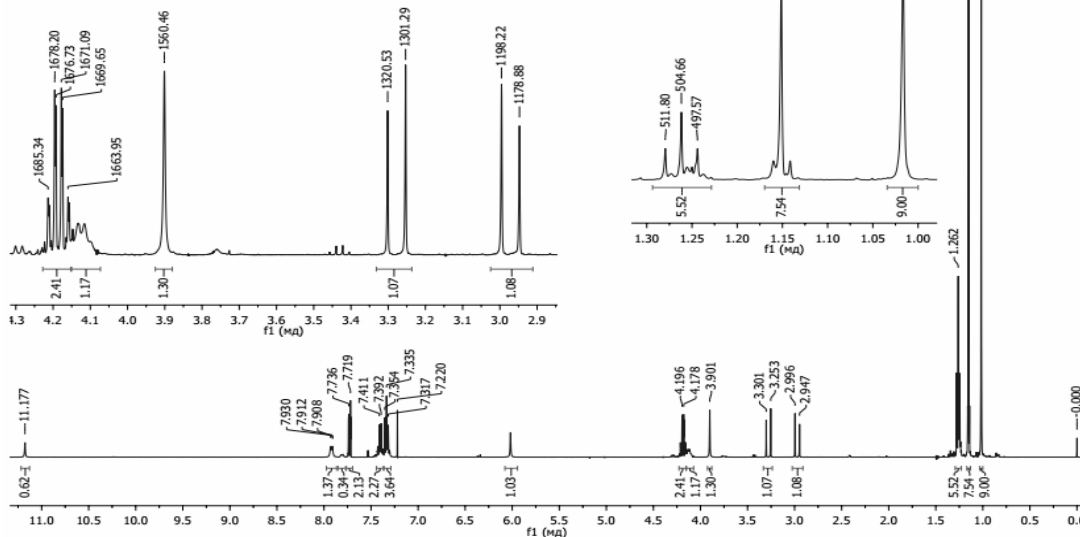
ослаблена, так как она вступает в  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение с единой  $\pi$ -орбиталью ароматического ядра. Атом  $\text{C}(7)$  имеет плоско-тригональную конфигурацию ( $\text{sp}^2$ -гибридное состояние), вследствие чего наблюдается копланарное расположение атомов этого фрагмента молекулы в пространстве (рис. 2). Однозначно об этом свидетельствуют и величины торсионных углов  $\text{N}(2)\text{--N}(1)\text{--C}(7)\text{--O}(1)$ ;  $\text{O}(1)\text{--C}(7)\text{--C}(6)\text{--C}(5)$ ;  $\text{N}(1)\text{--C}(7)\text{--C}(6)\text{--C}(1)$  и  $\text{N}(2)\text{--N}(1)\text{--C}(7)\text{--C}(6)$  значения которых равны  $-3,3(8)$ ;  $-172,7(6)$ ;  $-174,5(5)$  и  $177,3(4)^\circ$ , соответственно. Такие же локальные сопряженные системы образуются вокруг плоско-тригональных атомов  $\text{C}(9)$  и  $\text{C}(13)$ , что обеспечивает копланарное расположение связанных с ними атомов по отдельности в  $\beta$ -кетоефирной части молекулы. Как видно из

рис. 2, молекула лиганда действительно находится в линейной гидразонной ( $A_E$ ) форме. Упаковка структурных единиц в кристалле  $H_2L$  показана на рис. 3. Атом водорода связи N–H амидного фрагмента молекулы лиганда принимает участие в образовании межмолекулярной водородной связи  $N(1)–H(1) \cdots O(2)$  с атомом кислорода и  $C(12)–H(12A) \cdots N(1)$ , приводящих к образованию centrosymmetric димера:  $N(1)–H(1)$  0,86,  $H(1) \cdots O(2)$  2,56,  $N(1)–O(2)$  3,068 Å,



**Рисунок 2. Кристаллическая структура бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ( $H_2L$ )**

В спектре ПМР лиганда  $H_2L$  четко фиксированы сигналы АВ-системы с  $K_{AB}=19$  Гц (рис. 4) при  $\delta$  2,90 и 3,31 м.д. Эти сигналы свидетельствуют о

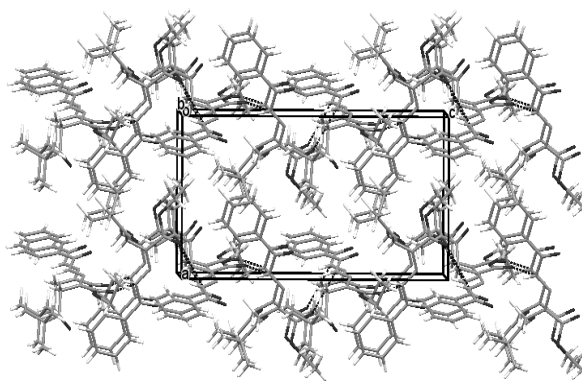


**Рисунок 4. Спектр ПМР бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты ( $H_2L$ ) в растворе  $CCl_4+DMCO-d_6$ .**

Синглетный сигнал от 9 протонов  $C(CH_3)_3$ -фрагмента резонирует при  $\delta$  1,03 м.д., сигнал протона OH-функции гетероцикла, связанной с 5 атомом углерода

угол  $N(1)H(1)O(2)$  118,66°;  $C(12)–H(12A)$  0,97,  $H(12A) \cdots N(1)$  2,56,  $C(12)–N(1)$  2,92 Å, угол  $C(12)H(12A)N(1)$  102,22°. Молекулы расположены по центрированному мотиву [3-4].

Таким образом, в результате исследований методами ИК-спектроскопии и РСА установлено, что лиганд в твердом состоянии находится в гидразонной ( $A_E$ ) форме.



**Рисунок 3. Кристаллическая упаковка молекул  $H_2L$  (проекция на плоскость ac)**

наличии  $CH_2$ -группы в четвертом положении пиразолинового кольца (В), соседствующий с ассиметрическим атомом углерода ( $C^*$ ) в 5-положении гетероцикла.

зафиксирован при  $\delta$  6,00 м.д. Протоны радикала  $C_2H_5$   $\beta$ -кетоэфирного остатка проявляются в виде три-

плета и квадруплета при  $\delta$  1,26; 3,84 м.д. с соотношением интенсивностей как 3:2. Фенильные протоны ацильной части молекулы обнаружены в виде сложного мультиплета при  $\delta$  7,34; 7,40 и 7,91 м.д. При всем этом, наличие сигнала в спектре ПМР лиганда  $H_2L$  от одиночного протона при  $\delta$  11,18 м.д. указывает на существование лиганда в гидразонной ( $A_Z$ ) таутомерной форме.

Обсужденный материал показывает, что в случае бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты применение такого полярного растворителя как ДМСО- $d_6$  не способствует к появлению энгидразинной таутомерной формы (Б). Равновесие включает геометрические изомеры линейной (А) и циклической (В) форм со своими пространственными изомерами [2].

#### Список литературы:

1. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров. Раздел монографии. Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки". Глава 8.– 11-13.01.2013.– М.: РАН.– 2013.– С. 158 – 178.
2. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.– Ташкент.– Нишон–ношир.– 2016.– 350 с.
3. Dolomanov O. V., Bourhis L. J., Gildea R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. // J. Appl. Cryst.– 2009. – V. 42.– P. 339 – 341.
4. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. //Acta Crystallogr.– 2008.– V. A64.– P. 112 – 122.