

УДК.547.574.3.

РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТАНОЛГИДРАЗОНОВ ПРОПИОНОВОГО АЛЬДЕГИДА И ДИПРОПИЛКЕТОНА С БОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Ю.Г.Гаджиев, И.Дж.Алвердиев, М.Т.Велиев, Г.Б.Гурбанов, С.И.Ибрагимли

Гянджинский государственный университет

AZ 8787 г.Гянджа, пр. Г.Алиева 187; e-mail: alverdiyev isfendiyar @ mail.ru.

В результате реакций взаимодействия гидразонов карбонильных соединений с борной кислотой получены 5-и и 6-членные циклические соединения – боролидины. Строение полученных продуктов изучено ЯМР спектральным анализом.

Ключевые слова: *β-этанолгидразин, карбонильные соединения, гидразоны, борная кислота, борорганические соединения, спектральный анализ*

Широкие синтетические возможности и ценные свойства продуктов реакций конденсации карбонильных соединений с различными дипроизводными моно- и несимметрических гидразинов постоянно привлекают внимание химиков-экспериментаторов.

Гидразоны и их производные широко используются в синтетической и аналитической химии. Они применяются в качестве исходных веществ для синтеза полимеров со специальными свойствами, инициаторов и ингибиторов полимеризации, пенообразователей, антиоксидантов и стабилизаторов, присадок к моторным маслам, компонентов смесевых ракетных топлив, красителей, добавок, вызывающих коагуляцию растворов, и т.п. Пожалуй, самым ценным свойством соединений гидразонового ряда является их высокая физиологическая активность. Их используют в качестве различных гербицидов, стимуляторов роста растений, лекарств против таких болезней как туберкулёз, сахарный диабет, лейкемия, саркома и т.п.

Гидразоны представляют интерес при решении многих проблем теоретической химии, в особенности, связанных с таутомерией, геометрической изомерией, внутри- и межмолекулярной

водородной связью и др.

Наличие в молекулах гидразонов активных центров и двойной связи позволяет вести различные превращения и, в особенности, синтеза гетероциклических соединений.

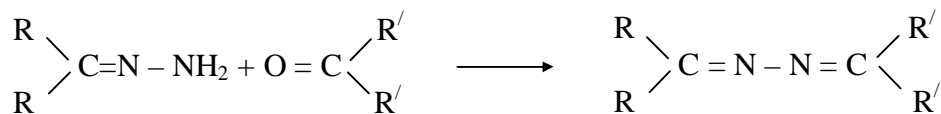
Для синтеза гидразонов используется много методов и методик. Различия, в основном касаются использования растворителей, катализаторов, температурных условий, продолжительности реакции. Выбор условий диктуется свойствами исходных соединений и образующегося гидразона. Некоторые гидразоны получают уже при непосредственном смешении растворов карбонильных соединений и гидразинов, для синтеза других нужны температура, катализаторы, время и т.п. В качестве растворителей обычно используют воду, спирт, бензол, эфир и др. В качестве катализатора было предложено, например, использовать диэтилфосфит. Различные альдегиды и кетоны по-разному реагируют с гидразинами. При взаимодействии, например, формальдегида и гидразина образуется полимер, который при нагревании в вакууме в атмосфере азота даёт формальдазин, отличающийся весьма высокой реакционной способностью:



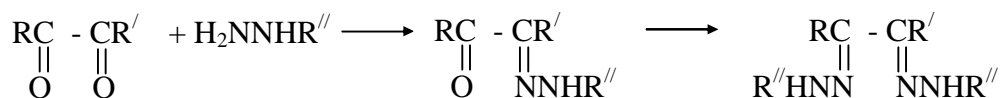
При избытке альдегида или кетона сначала образуется гидразон, который может превращаться в азин:



Это позволяет получать как симметричные, так и несимметричные азины:



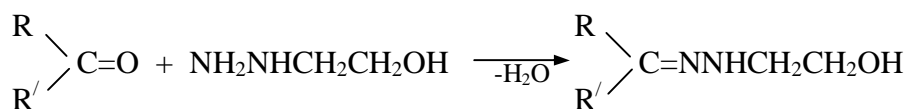
Дикарбонильные соединения реагируют ступенчато: сначала по одной (диальдегиды, diketоны, кетоальдегиды) с карбонильной группе, затем по другой: гидразином и его производными



1,3-, 1,4 – или 1,5-дикарбонильные соединения могут реагировать с гидразинами: а) с образованием полимеров, б) с образованием циклических соединений из двух молекул гидразина и двух молекул дикарбонильного соединения, в) с образованием циклического соединения из одной молекулы гидразина и одной молекулы дикарбонильного соединения. Направление реакции карбонильных соединений с гидразинами и строение

образующихся продуктов зависят от условий проведения конденсации: соотношения исходных веществ, концентрации реагентов, наличия и природы катализатора, кислотности среды, температуры и времени реакции [1,2,3].

Ранее, в наших исследованиях мы излагали свой препаративный метод получения гидразонов на основе β-этанолгидразина и карбонильного соединения [4,5,6].

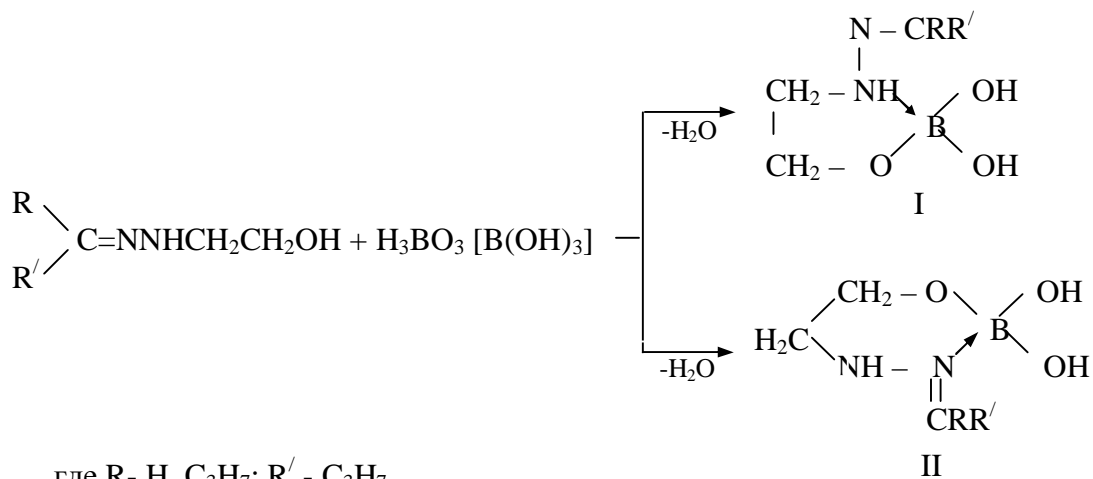


где R и R' - H, алкил, арил

В настоящей работе, в продолжение нашим исследованиям реакций гидразинов и гидразонов с борной кислотой, мы изучали реакции взаимодействия гидразонов пропионового альдегида и дипропилкетона с борной кислотой. Указанные гидразоны получены нами в предыдущих исследованиях по вышеуказанному методу.

В результате взаимодействия гидразонов с борной кислотой, в

зависимости от условий реакции и молярного соотношения взятых компонентов, могут получаться борорганические соединения различного строения. Установлено, что при соотношении гидразон–борная кислота 1:1 получают пяти- и шестичленные циклические соединения – так называемые боролидины: В,В-диокси-1,3,2-оксаазоборолидино-3-(ди)алкилиден (I) и В,В-диокси-1,3,2-оксаазоборолидино-3(ди)-алкилиденамин [II]:



где R- H, C₃H₇; R' - C₃H₇

Ниже приведены ПМР- и ИК-спектры образующихся боролидинов (рис. 1-4)

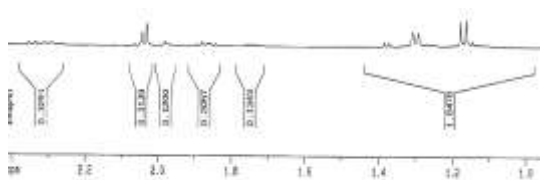


Рис.1. Спектр ПМР продукта реакции гидразона пропионового альдегида с борной кислотой

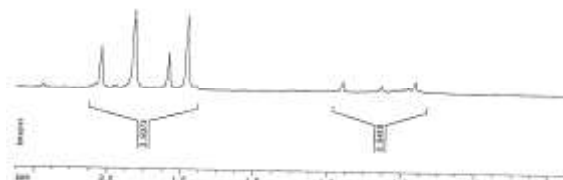


Рис. 2. Спектр ПМР продукта реакции гидразона дипропилкетона с борной кислотой

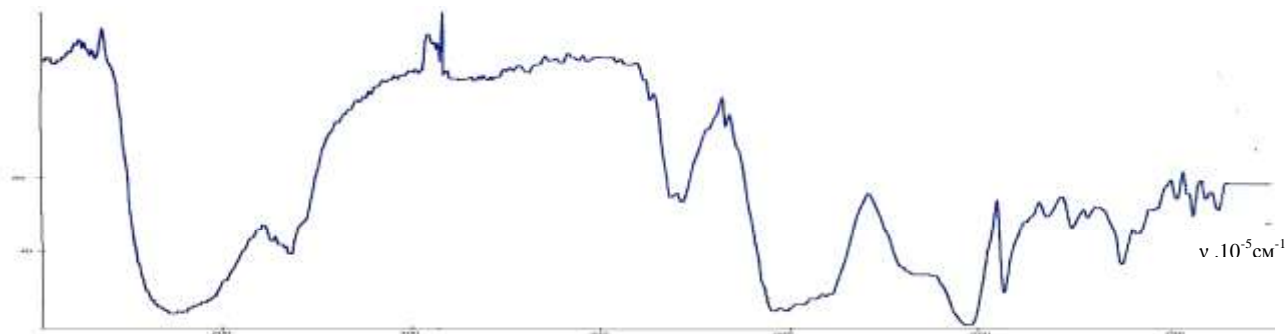


Рис. 3. ИК-спектр продукта реакции гидразона пропионового альдегида с борной кислотой

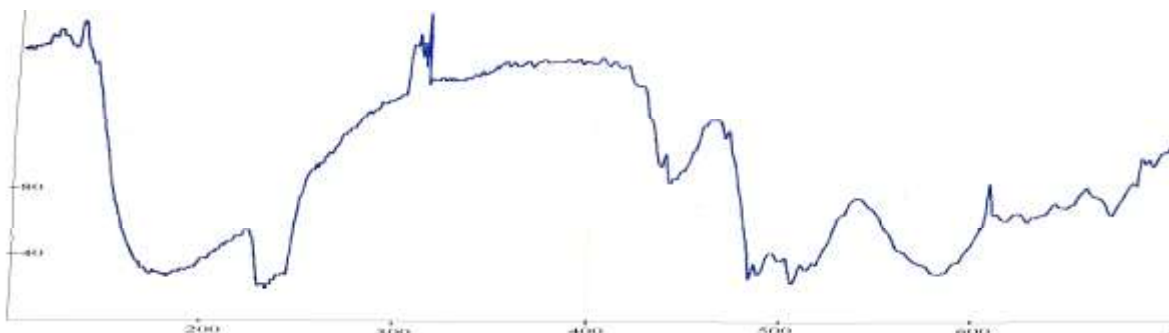
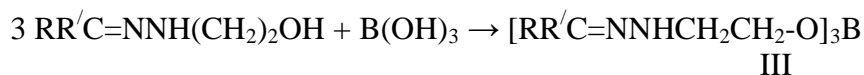


Рис. 4. ИК-спектр продукта реакции гидразона дипропилкетона с борной кислотой.

При соотношении гидразон – борная кислота 3:1 было установлено, что получается комплекс:



Изучение свойств полученных продуктов продолжается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектральный анализ соединений был проведён в Российском Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского (Москва). Спектры ЯМР ^{11}B , 1H , ^{13}C зарегистрированы на приборе «BRUKER A-200» с рабочей частотой 64.21 МГц. Сигналы в спектре ЯМР ^{11}B приведены относительно внешнего стандарта – $BF_3 \cdot Et_2O$. ИК-спектры синтезированных соединений сняты на спектрометре UR-20 в диапазоне $400-3600\text{ см}^{-1}$ в тонком слое.

Синтез соединений I и II. Синтез

проводится на приборе Дино-Старка. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 0.1 моль соответствующего гидразона и 0.1 моль борной кислоты. Растворитель – бензол, 20-30 мл. Смесь нагревают при перемешивании до кипения в течение 1-1.5 часов. Продукт высушивают над поташом и перегоняют.

Соединение III синтезируется аналогичным образом, только на 0.1 моль кислоты берётся ~0.33 моля гидразона.

ВЫВОДЫ:

1. Взаимодействием гидразонов с борной кислотой в соотношении 1:1 получены 5-и 6-членные борорганические соединения – боролидины.
2. При избытке гидразона получается комплекс.
3. Строение полученных соединений изучено ЯМР-спектральным анализом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М.: Наука. 1974. 415 с.
2. Гаджиев Г.Ю. Дисс... докт.хим.наук. Баку: ИХП АН Аз.Р., 1990. 295 с.
3. Иоффе Б.В., Кузнецов М.А., Потехин А.А. Химия органических производных гидразина. Л.:Химия. 1979. 224 с.
4. Гаджиев Ю.Г. //6-я респ.науч.конф. аспирантов и молодых исследователей. Баку. 2000. С.112.
5. Гаджиев Ю.Г., Гаджиев Г.Ю., Велиев М.Т. // 3-я Междунар.конф. «Тонкий органический синтез и катализ». Баку. 2005. С. 118.
6. Гаджиев Ю.Г. // 2-я респ.конф. «Молодой химик» Баку. 2006. С.120.

PROPİON ALDEHİDİ VƏ DİPROPİLKETON HİDRAZONLARININ BORAT TURŞUSU İLƏ QARŞILIQLI TƏSİR REAKSİYALARI

Y.H.Nasıyev, İ.C.Alverdiyev, M.T.Vəliyev, Q.B.Qurbanov, S.İ.Ibrahimli

Hidrazonların karbonilli birləşmələrinin borat turşusu ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları nəticəsində 5- və 6-üzlü tsiklik birləşmələr – borolodinlər alınmışdır. Sintez edilmiş məhsulların quruluşu spektral analiz üsulu ilə təyin edilmişdir.

Açar sözlər: *β-etanolhidrazin, karbonilli birləşmələr, hidrazonlar, borat turşusu, borüzvi birləşmələr, spektral analiz.*

**RECIPROCAL ACTION REACTIONS OF PROPYL ALDEHYDE AND
DIPROPILKETONE HYDRAZONES WITH BORAT ACID**

Y.H.Hadjiyev, I.J.Alverdiyev, M.T.Veliyev, Q.B.Qurbanov, S.I.Ibrahimli

As a result of reciprocal action reactions of hydrazones carbonyl compounds with borat acid there have been obtained 5 and 6-member cyclical combinations - borolydins. The structure of synthesized products has been specified through spectral analysis method.

Keywords: *β -ethanolhydrazine, carbonyl compounds, hydrazones, bororganic compounds, spectral analysis*

Поступила в редакцию 19.07.2011