

ӘОЖ 547.497:661.221

И. Н. ӘНУАРБЕКОВА¹, Н. О. ӘКІМБАЕВА², Қ. Б. ЕРЖАНОВ², Б. Г. СУХОВ³

ТҮЙЫҚТАЛҒАН ГИДРАЗОНДАР ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ДИТИОКАРБАМАТТАРЫНЫҢ СИНТЕЗІ

¹Қазақстан-Британ техникалық университеті, Алматы, Қазақстан,

²«А. Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан,

³Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского, Иркутск, Россия

Аннотация. Циклогексанон, 1-метилпиперидин-4-он, 1-этоксипиперидин-4-онның гидразингидратпен әрекеттесуі нәтижесінде сәйкес гидразондар және олардың дитиокарбамат туындылары синтезделген.

Тірек сөздер: циклогексанон, пиперидин-4-он, гидразон, пиперидон, дитиокарбамат, ЯМР спектроскопия.

Көптеген онжылдықтар бойы гидразон химиясы жүйесіз дамыған еді, себебі гидразондар ұзақ уақыт бойы карбонилді қосылыстардың аналитикалық формасы немесе туындысы ретінде ғана қарастырылып келді [1].

Гидразондар туралы біздің біліміміздің заманауи дәрежесі Фишер Э., Кижнер Н.М. және Арбузов А.Е. сияқты көптеген ғалымдардың жұмыстары негізінде қолжетімді болып дамыды. Жалпы қолжетімді гидразондар синтетикалық және аналитикалық химияда кеңінен қолданылады. Сондай-ақ олардың полимер пластификаторы мен тұрақтандырғышы полимеризация инициаторлары ретінде қолданылғандылығы белгілі. Алайда гидразон қатары қосылыстарының ең маңызды қасиеті олардың жоғары физиологиялық белсенділігінде, себебі, олардың ішінен гербицидтер, нематоцидтер және өсімдік өсуін реттеушілер және т.б. табылған [2].

Гидразондардың физикалық және химиялық қасиеттерінің өзгешелігі молекуласында химиялық байланысқан, бірақ құрылысы жағынан әртүрлі азот атомы және көміртегі-азот қос байланысының барымен сипатталады [3].

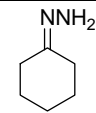
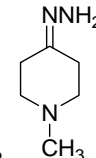
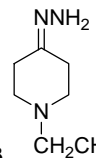
Дитиокарбонилді туындылар қатарынан жаңа қосылыстар синтездеу мақсатында бастапқы заттар ретінде циклогексанон, 1-метилпиперидин-4-он, 1-этоксипиперидин-4-онның гидразингидратпен эквимолекулалық

қатынаста бензолды ортада әрекеттесуі [4-5] жұмыстарда көрсетілген. Онда реакция нәтижесінде майтәріздес циклогексанон, 1-метилпиперидин-4-он, 1-этоксипиперидин-4-онның гидразондары сәйкес 71, 85, 67% шығыммен алынды. Алынған қосылыстардың құрамы - элементтік талдау, құрылысы - ИҚ-, ЯМР ^1H және ^{13}C спектроскопиялары арқылы анықталып дәлелденді (1–3-кесте).

Синтезделген қосылыстар: циклогексанон, 1-метилпиперидин-4-он, 1-этоксипиперидин-4-он гидразондарының **1-3** ИҚ спектрлерінде $\text{C}=\text{N}$ валенттік толқынының жұтылу жолағы $1639, 1647, 1649 \text{ cm}^{-1}$ аймақтарында көрініп, $3376, 3371, 3362 \text{ cm}^{-1}$ аймақтарында NH_2 байланысының жұтылу жолақтарының бар болуы гидразондар құрылысының барын дәлелдейді.

Синтезделген қосылыстардың **1-3** құрылысын ЯМР ^1H және ^{13}C спектрлерінен көруге болады. CDCl_3 -та түсірілген қосылыстардың ЯМР ^1H және ^{13}C спектрлерінде келесідей сигналдар тән: 7,28, 4,97 және 6,85 м.ү. аймақтарда NH_2 байланысының синглет түрінде жұтылу жолағы, 1,60-2,37 м.ү. аймақта дуплет түрінде циклогексан сақинасы протондарының жұтылу жолағы, 2,40-2,60 м.ү. аймағында 1-метилпиперидин сақинасы протондарының және 1,97-3,47 м.ү. аймағында 1-этоксипиперидин сақинасы протондарының жұтылу жолақтары көрінді. Сондай-ақ $>\text{N}-\text{CH}_3$ байланысының протондары 3,30 м.ү. аймағында синглет түрінде жұтылатыны байқалды.

1-кесте – Синтезделген **1-3** қосылыстардың физика-химиялық және ИҚ спектрлері

№ қосылыс	Шығымы	Т, °C	R _f	ИҚ спектр, ν, cm^{-1} , (CDCl_3)		
				NH_2	$\text{C}=\text{N}$	CH_2
 1	71	Май	0,20	3376	1639	2926 2855
 2	85	Май	0,19	3371	1647	2949 2852 2801 ($\text{N}-\text{CH}_3$)
 3	67	Май	0,23	3362	1649	2970 2948 2867 2805 ($\text{N}-\text{CH}_2$)

Тәжірибелік алынған спектрлердің химиялық ығысулар шамасының дұрыстығы «Chem Drow Ultra 9.0» программасы бойынша есептелінген спектрлер бойынша салыстырылып дәлелденді (2, 3-кесте).

2-кесте – Синтезделген **1-3** қосылыстардың ЯМР ^1H спектрлері көрсеткіштері

№ қосылыс	Спектр типі	NH_2	$-\text{CH}_2-$	$>\text{N}-\text{CH}_3$ ($-\text{N}-\text{CH}_2$)	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)
1	т.	7,28	1,60- C_2 , 1,61- C_6 2,29- C_3 , 2,30- C_4 , 2,31- C_5	–	–
	е.	5,98	1,3- C_2, C_6 , 1,67- $\text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_5$	–	–
2	т.	4,97	2,40- C_2 , 2,49- C_6 2,50- C_3 , 2,57- C_4 , 2,60- C_5	3,30	–
	е.	5,98	1,40- C_2, C_6 ; 2,40- C_3, C_4	2,27	–
3	т.	6,85	1,97- C_2 , 2,00- C_6 3,01- C_3 , 3,15- C_4 , 3,47- C_5	(3,58)	4,31 (4,40)
	е.	5,98	1,40- C_2, C_6 ; 2,40- C_3, C_4	(2,53)	3,47 (3,41)

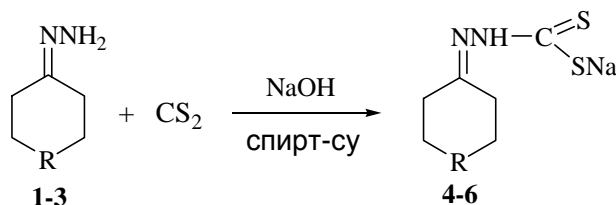
Ескерту: т – тәжірибелік спектр, е – «Chem Drow Ultra 9.0» бағдарламасы бойынша есептелген спектр).

3-кесте – Синтезделген **1-3** қосылыстардың ЯМР ^{13}C спектрлері көрсеткіштері

№ қос.	Спектр түрі	$\text{C}=\text{N}$	C_2, C_6	$\text{C}_3, \text{C}_4, \text{C}_5$	$\text{N}-\text{CH}_3$ ($\text{N}-\text{CH}_2$)	$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$
1	т	165,2	27,83, 35,49	25,93, 27,54, 26,35	–	–
	е	161,6	28,10, 34,10	24,70, 26,90, 24,70	–	–
2	т	163,3	27,81, 34,40	55,01- C_3 , 56,20- C_5	45,84	–
	е	161,6	25,20, 19,2	55,60 (C_3, C_5)	43,10	–
3	т	167,1	25,3, 27,7	56,70 (C_3, C_5)	(56,01)	68,90
	е	161,6	19,5, 25,5	53,40 (C_3, C_5)	(54,80)	67,30

Ескерту: т – тәжірибелік спектр, е – «Chem Drow Ultra 9.0» бағдарламасы бойынша есептелген спектр).

Зерттеу жұмысын жалғастыру барысында гидразонның күкіртті көміртекпен әрекеттесу жағдайы жасалып, сәйкес дитиокарбамат натрий тұздарын **4-6** алуға мүмкіндік туды. Онда дитиокарбаматтарды алу реакциясын бөлме температурасында жүргізген жағдайда шығымы жоғарылайтыны зерттелді.



1, 4 R = H, **2, 5** R = N-CH₃, **3, 6** R = N-CH₂CH₂OCH₂CH₃

Реакция нәтижесінде ашық қоңыр түсті кристалды, суда жақсы еритін циклогексилиденгидразилдитиокарбамат натрий, N-метилпиперидин-4-онгидразилдитиокарбамат натрий, 1-этоксипиперидин-4-онгидразилдитиокарбамат натрий **4-6** алынды. Олардың шығымы реакция жүру жағдайына байланысты өзгертін анықталды.

Алынған қосылыстардың **4-6** құрамы мен құрылысы элементтік микроанализ мәліметтері және ИҚ спектроскопия әдістерінің көмегімен анықталып дәлелденді (4-кесте).

4-кесте – Синтезделген **4-6** қосылыстардың физика-химиялық және ИҚ спектрлері

№ р/р қос.	Т.еС балқу.	R _f	ИҚ спектр ν , см ⁻¹ , (CHCl ₃)				
			NH	C=N	CH ₂	C=S	C-S
4	40-42	0,35	3385	1606	2977, 2933, 2856	1163	676
5	45-46	0,27	3404	1643	2976, 2949, 2856, 2803 2801(N-CH ₃)	1104	768
6	49-51	0,29	3391	1674	2946, 2802, 2801(N-CH ₂)	1135	668

Синтезделген қосылыстардың **4-6** ИҚ спектрінде 3385, 3404, 3391 см⁻¹, аймақтарындағы жұтылу жолағы NH тобына сәйкес келсе, 1163, 1104, 1135 см⁻¹ аймақтарында C=S және 676, 768, 668 см⁻¹ аймақтарында C-S топтарының бар болуы дитиокарбамат түзілуін көрсетеді.

Синтезделген циклоқосылыстар **1-3** және олардың дитиокарбаматтардың **4-6** алдын ала сынаулар бойынша флотациялық, пестицидті, коррозияға қарсы және басқа да биологиялық белсенділікке ие екенін анықталды [3].

Әдебиет

- [1] Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. – М.: Наука, 1974. – 416 с.
- [2] Бырько В.М. Дитиокарбаматы. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
- [3] Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
- [4] Ануарбекова И.Н., Акимбаева Н.О. Получение дитиокарбаматов на основе циклогексилиденгидразина // Сб. тезисов междунар. науч. конф. – Ташкент, 2010. – С. 36.
- [5] Ануарбекова И.Н., Акимбаева Н.О., Пралиев К.Д. Синтез дитиокарбаматов на основе гидразон 1-этоксипиперидин-4-она // Сб. тезисов междунар. науч. конф. – Ташкент, 2013. – С. 20-21.

Резюме

И. Н. Ануарбекова, Н. О. Акимбаева, К. Б. Ержанов, Б. Г. Сухов

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ ГИДРАЗОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИОКАРБАМАТОВ

Взаимодействием циклогексанона, N-метилпиперидин-4-она и 1-этоксипиперидин-4-она с гидразингидратом синтезированы соответствующие гидразоны и получены их производные дитиокарбаматы.

Ключевые слова: циклогексанон, гидразон, пиперидон, дитиокарбамат, ЯМР спектроскопия.

Summary

I. N. Anuarbekova, N. O. Akimbaeva, K. B. Erzhanov, B. G. Suhov

SYNTHESIS OF CYCLIC HYDRAZONES AND DITHIOCARBAMATE DERIVATIVES

Corresponding hydrazones and dithiocarbamates derivatives were synthesized by the interaction of cyclohexanone, N-methylpiperidin-4-one and 1-ethoxyethylpiperidin-4-one with hydrazine hydrate.

Key words: cyclohexanone, hydrazone, piperidone, dithiocarbamate, NMR spectroscopy.