

## КЕТОЭФИР ПАРА-АЛМАШИНГАН АРОИЛГИДРАЗОНЛАРИ СИНТЕЗИ ВА ТУЗИЛИШИ

ОТАМУРОДОВА ШАХНОЗА ТУРАЕВНА  
БИТТУ умумталим ва фундаментал фанлар  
кафедраси асиссенти

**Аннотатция:** кетоэфир пара-алмашинган арил гидрозонлар синтези тузулишидаги муоммолар-бу кетоэфир пара алмашинган арилгидразонлар синтези ва тузулишини ўрганишда юзага келадиган асосий муоммоларни тахлил қилишга бағишланган таҳлилий иш. Мақолада ушбу бирикмаларни синтез қилишнинг асосий усуллари кўриб чиқилади, шунингдек уларнинг тузулиши ва хусусиятларига таъсир қилувчи омиллар тахлил қилинади. Кето эфир билан алмашинган арилгидрозонлар барқарорлиги ва реактивлиги муоммоларига, шунингдек улрани кимёвий ва тиббиётнинг турли сохаларида қўллаш имкониятларига алоҳида этибор қаратилган. Мақолада ушбу сохадаги кейинги тадқиқот ва ишланмалар истиқболлари ҳам муҳокама қилинади.

**Таянч сўзлар:** оксокислота этил эфири ацилгидразонлари, бензой кислота гидразони,  $\beta$ -дикетон, таутомерия, гидразон шакл, енгидразин шакл, пиразолин шакл.

Олимларнинг илмий ишлари таҳлиliga кўра, оксоальдегид ва оксокислота эфирларнинг гидразидлари, улар синтез йўналиши, тузулиши ва комплекс бирикма ҳосил қилиш қобилияти ҳақидаги маълумотлар етарли эмас, айрим ҳолларда уларнинг координацион бирикмалари тузулиши мавҳумлигича қолиб кетмоқда. Бу муаммо эса алоҳида диққатни талаб этади. Натижада комплекс бирикма молекуласининг электрон ва стерек тузулишларини ўрганиш оқибатида анча мураккаб тузулишдаги кимёвий бирикмаларнинг “таркиб-тузулиш-хосса” боғлиқлиги ҳамда сабабларини аниқлашга имкон беради. Ушбу ишда диоксопентан кислота этил эфирининг пара-алмашинган ацилгидразонлари синтези, унинг турли эритувчилардаги тузулиши ва таутомерияси ўрганилган.

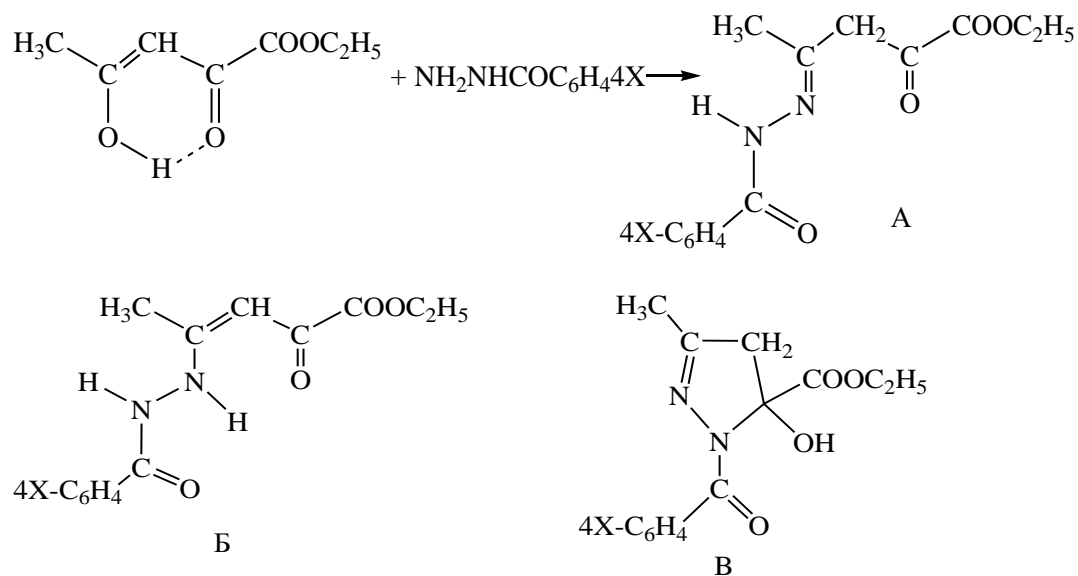
Кетоэфирлардан 1,3-дикарбонил бирикмаларнинг ацилгидразонлари ҳосилалари прототроп, ҳалқа-занжир ва ҳалқа-ҳалқа мувозанатларни ўрганиш нуқтаи назаридан истиқболли объектлар ҳисобланади. Бу ҳолат мазкур ишда нуклеофиллар сифатида ацилгидразинларни танлашга сабаб бўлди.

Диалкилоксалатлар ва тегишли метилкетонларнинг ўзаро таъсиридан 2,4-диоксокарбон кислотанинг этил эфири олинди. ПМР спектроскопия маълумотларига мувофиқ, олинган намуна – 2,4-диоксопентан кислота этил эфири кето-енол таутомер шаклда бўлади. Бу ҳақда мураккаб эфир фрагментидаги этил радикали метил ( $\text{CH}_3$ -) ва метилен ( $\text{CH}_2$ -) гуруҳлари протонларининг  $\delta$  2,27 ва 4,34 м.х. да триплет ҳамда квадруплет кўринишдаги сигналлари маълумот беради, карбонил гуруҳдаги метил радикалининг учта протон сигнали  $\delta$  1,32 м.х. да қайд қилинди. Винил ва ОН-гуруҳлар протонларининг сигнали  $\delta$  6,33 ва 7,30 м.х.да кузатилиб, улар ҳелат ички молекуляр водород боғининг ҳосил бўлишини кўрсатади [1]:

1,3-Дикетонлар ацил-, ароил- ва тиоацилгидразонлари таутомер имкониятлари жуда аҳамиятли бирикмалар синфини ташкил қилиб, уларга кимёгар олимлар орасида қизиқиш ортиб борапти [2-4]. 2,4-Диоксопентан кислота этил эфири ацилгидразонларининг тузилишига бўлган қизиқиш, шу билан белгиланадики, улар турли таутомер шаклларда мавжуд бўлиш қобилиятига эга. Дикарбонил компонентнинг тузилиш хусусиятларига боғлиқ ҳолда 1,3-дикетонлар ацилгидразонларининг қаторида чизиқли (гидразон, енгидразин) ва ҳалқали таутомер шакллар орасида ҳалқали пиразолин шаклини кутиш мумкин. Айтиш мумкинки, жуфт прототроп мувозанат 1,3-кетоэфирлар ацил- ва ароилгидразонлари ҳосилалари учун кузатилади [2-5].

Биз томондан 2,4-диоксопентан кислота этил эфирининг *пара*-алмашинган ароматик кислоталар гидразидлари билан конденсатланиш маҳсулотларининг тузилиши ўрганилди [1-5]. ПМР спектроскопия маълумотларига кўра, эркин 1,3-кетоэфир, айнан 2,4-диоксопентан

кислотанинг этил эфери кето-енол шаклда мавжуд бўлади (1-жадвал, 1-схема). Кетоэфир (I) асосида олинган ацилгидразонларнинг ( $H_2L^1 - H_2L^3$ ) (I) таркиби ва тузилиши элемент анализ, ИҚ- ва ПМР спектроскопия усуллари билан аниқланди:



(I)

$X = H (H_2L^1), NO_2 (H_2L^2), (CH_3)_2N (H_2L^3).$

1-схема

$H_2L^1 - H_2L^3$  бирикмалар молекуласи  $\beta$ -дикетон қисмининг мураккаб эфир фрагментидаги этил гуруҳнинг  $C=O$  боғ валент тебранишлари чизиқлари  $1750-1765 \text{ см}^{-1}$  да кузатилади. Бу бирикмаларнинг ИҚ спектрлари учун  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$   $\nu_{(O-H)}$  соҳада валент тебранишларнинг кенг чизиғи характерли ҳисобланади, амидли фрагментнинг валент тебранишлари ютилиш чизиғи  $1660-1680 \text{ см}^{-1}$  да қайд қилинади. Бирикмаларнинг ИҚ спектрларида каррали боғларнинг валент тебранишлари соҳасида интенсив ютилиш чизиқлари  $1633, 1595, 1574, 1558$  ва  $1490 \text{ см}^{-1}$  да мавжуд.  $1633 \text{ см}^{-1}$  даги ютилиш чизиғи  $C=N$  боғнинг мавжудлигини кўрсатади, қолган ютилиш чизиқлари ароматик халқанинг боғларига ва  $N-H$  боғнинг деформацион тебранишларига тегишли. ИҚ спектрларнинг таҳлили шундан далолат

берадики, синтез қилинган  $H_2L^1-H_2L^3$  бирикмалар қаттиқ ҳолатда халқали 5-гидрокси-2-пиразолин таутомер (B) шаклда мавжуд бўлади.

Синтез қилиб олинган  $H_2L^1 - H_2L^3$  бирикмаларнинг тузилиши ҳақидаги хулосаларни батамом тасдиқлаш мақсадида уларнинг  $CDCl_3$  эритмасида ПМР спектрлари олинди. Спектр параметрлари пара-алмашинган ҳосилаларда халқали таутомер (B) шаклнинг сақланиб қолинишини тасдиқлади.

$H_2L^1$  нинг ПМР спектрини кўриб чиқамиз. Муҳим маълумотни пиразолин халқасидаги метилен гуруҳи протонларининг  $\delta$  2,98-3,03 ва 3,17-3,28 м.х. да носимметрик дублет сигналларини намоён қилиб, КССВ  $J_{AB}=21$  Гц бўлган типик АВ-система ни ҳосил қилади (1-расм, 1-жадвал). Бу молекула таркибида хирал марказнинг мавжудлиги билан тушинтирилади, бу марказ 5-гидрокси-2-пиразолин халқанинг тўртинчи ҳолатидаги углерод атоми ҳисобланади [1].  $H_2L^3$  нинг  $\beta$ -дикарбонил қисмидаги этил гуруҳи протонлари  $\delta$  1,28 м.х.да ва гидразон фрагментидаги  $(CH_3)_2N$  ўринбосари  $\delta$  4,34 м.х.да 3:2 нисбатда триплет ва квадруплет сигналларни беради, фенил халқанинг протонлари (5H) эса,  $\delta$  7,46 ва 7,93 м.х.да кенгайган мультиплет сигналлар кўринишида резонанцияланади. Бирча лигандлар учун 5-гидрокси-2-пиразолин халқанинг бешинчи углерод атоми билан боғланган гидроксил гуруҳининг яқка протоннинг сигнали  $\delta$  7,28 м.х.да кузатилади (1-жадвал).

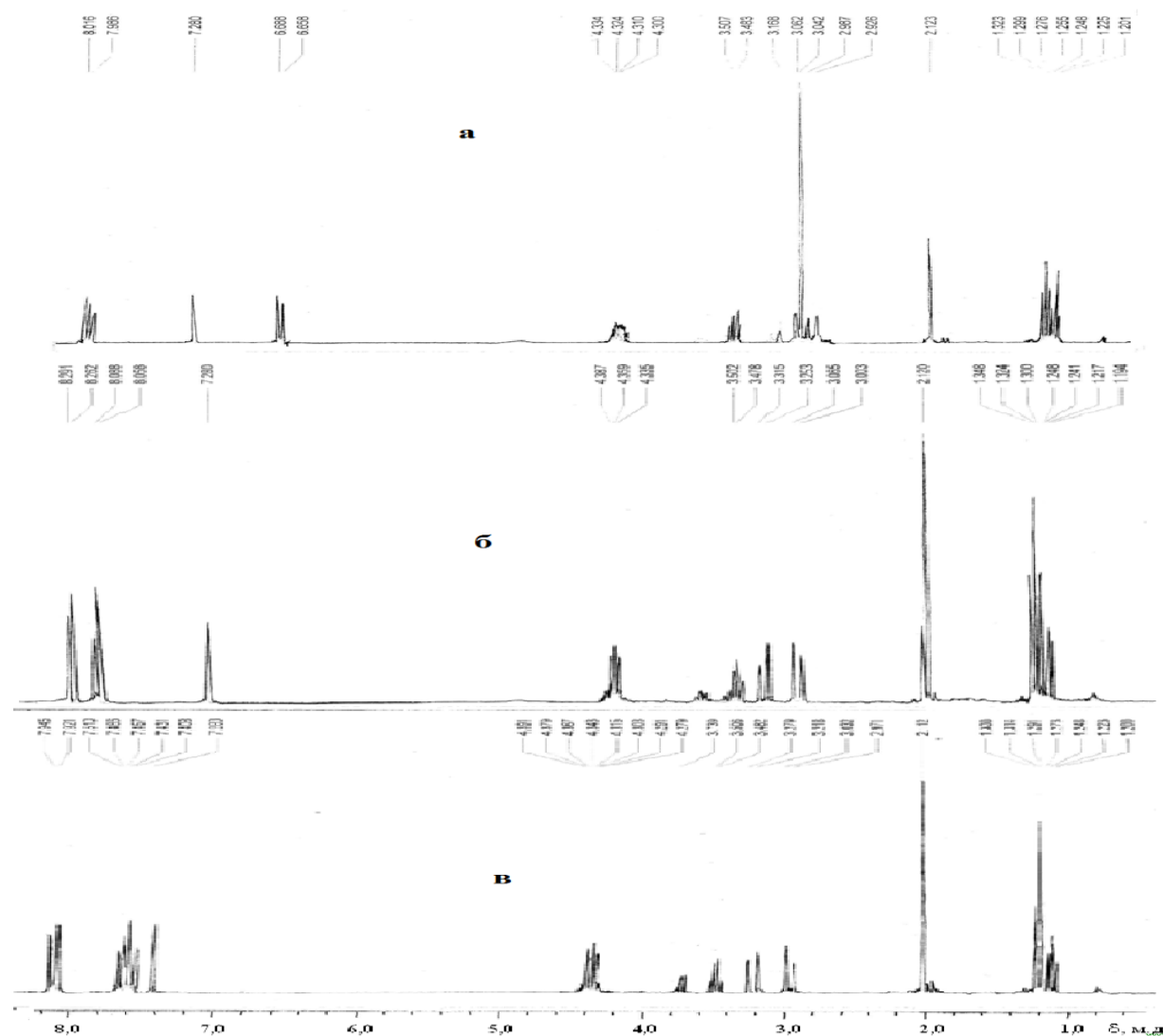
### 1-жадвал.

2,4-Диоксопентан кислота этил эфири *para*-алмашинган ароилгидразонлари ( $H_2L^1-H_2L^3$ ) нинг  $CDCl_3$  эритмасида олинган ПМР спектрлари параметрлари,  $\delta$ , м.х.

№	$CH_3-CN$	$CH_3-CH_2O$	$CH_3-CH_2O$	$CH_2$	ОН	$C_6H_4-X$
$H_2L^1$	2,11	1,28	4,34	3,00; 3,28	7,28	7,46; 7,93
$H_2L^2$	2,12	1,30	4,36	3,03; 3,28	7,28	8,07; 8,28
$H_2L^3$	2,12	1,27	4,32	2,98; 3,17	7,28	6,68; 8,00

Электрон акцептор нитро-гуруҳининг таъсири остида бу протонларнинг сигналлари  $H_2L^2$  бирикма учун кучсиз майдонлар соҳасида  $\delta$  0,35-0,61 м.х. да

резонанцлашади, ароматик халқанинг *para*-ҳолатига электронодонор N,N-диметиламин гуруҳ киритилган бензол халқаси протонларининг сигналлари эса кучли майдон соҳасига ( $\delta$  0,75 м.х.) силжиганлигини кўришимиз мумкин (1-расм, 1-жадвал).



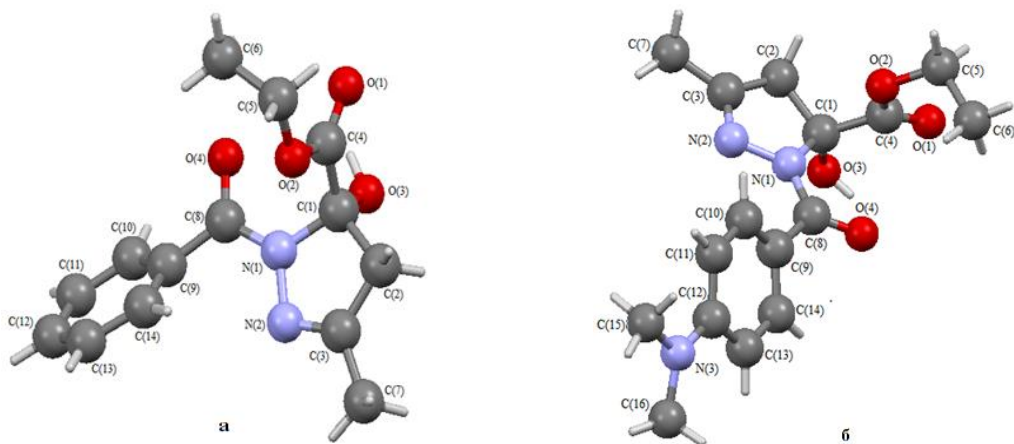
Молекуланинг амид қисмидаги бензол халқасида *para*-ҳолатда жойлашган ўринбосарлар ўзининг электрон донор ёки электрон акцептор табиати билан молекуланинг барча четки ўринбосарлар ва функционал гуруҳлардаги протонларнинг кимёвий силжишига кучли таъсир кўрсатади (1-расм, 1-жадвал) [1,2-5]. Айниқса бу ароматик ядро ва пиразолин халқада 4-ҳолатда жойлашган углерод атоми протонларидан чиқадиган сигналлар учун

маълумот беради. Муҳокама қилинаётган тадқиқот натижалари шундай бирикмалар синфи учун олдинроқ олинган натижаларга мос келади [1]. Тахминан шундай ўзгаришлар хирал марказ ва оксипиразолинли гетероциклнинг 5-ҳолатидаги ассиметрик  $C^*$  атоми таъсири остида АВ-системани ҳосил қилувчи иккита стерик ноэквивалент протонлар сигналларининг кимёвий силжишида ҳам кузатилади

1-расм. 2,4-Диоксопентан кислота этил эфири бензоил гидразони ( $H_2L^1$ ) – (а), 2,4-диоксо- пентан кислота этил эфири *para*-нитробензоилгидразони ( $H_2L^2$ ) – (б), 2,4-диоксо- пентан кислота этил эфири *para*-диметиламинобензоилгидразонининг ( $H_2L^3$ ) – (в)  $CDCl_3$  эритмасида олинган ПМР спектрлари (II) тузилишли бирикмаларнинг қаттиқ ҳолатдаги тузилишини тасдиқлаш мақсадида иккита  $H_2L^1$  ва  $H_2L^3$  лигандлар этил спиртидаги тўйинган эритмасинидан қайта кристаллаш орқали олинган монокристаллар ўстирилди. Улар монокристаллари учун РСА усули қўлланилди. Рентгеноструктур анализ “*Xcalibur, Oxford Diffraction*” автоматик дифрактометрда ўтказилди ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ,  $CuK\alpha$ -нурланиш, графит монохроматор,  $\omega$ -сканлаш).

$H_2L^1$  лиганднинг  $C_{14}H_{16}N_2O_4$  кристаллари моноклин ҳисобланади ва элементар ячейканинг қуйидаги параметрларига эга бўлади [6,7]:  $a=14,1683(5)$ ,  $b=8,28854(18)$ ,  $c=25,5886(9)$ ,  $\alpha=90,0$ ,  $\beta=111,457(4)$ ,  $\gamma=90,0^\circ$ ,  $V=2796,71(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ , пр.гр.  $C2/c$ .

$H_2L^3$  лиганднинг  $C_{16}H_{21}N_3O_4$  кристаллари моноклин ҳисобланади ва элементар ячейканинг қуйидаги параметрларига эга бўлади [1, 6,7]:  $a=7,9240(11)$ ,  $b=8,2192(9)$ ,  $c=13,987(2)$ ,  $\alpha=81,081(12)$ ,  $\beta=81,939(12)$ ,  $\gamma=62,199(13)^\circ$ ,  $V=1715,2(15) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=2$ , пр.гр.  $P-1$ .

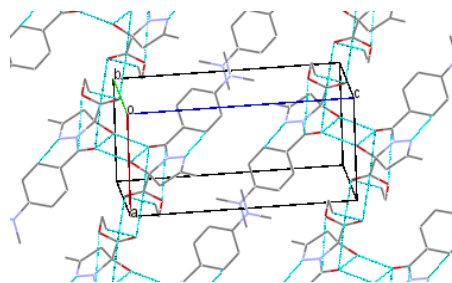
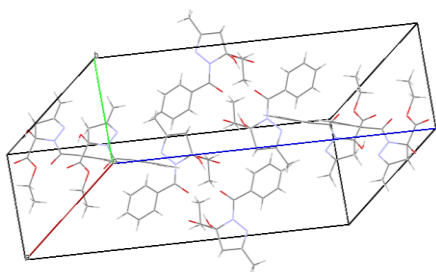


-расм. 2,4-Диоксопентан кислота этил эфири бензоилгидразони ( $H_2L^1$ ) – (а),  
 ,4-диоксо-

пентан кислота этил эфири *para*-диметиламинобензоилгидразонининг  
 $H_2L^{13}$ ) – (б)

молекуляр структуралари.

2-расм (а)да халқали 5-гидрокси-2-пиразолин (В) шаклга эга бўлган лигандлар молекуласининг тузилиш схемаси кўрсатилган. Ҳар бир лиганднинг кристалл панжарасида иккита мустақил А ва Б молекулалар бор. C(1)C(2)C(3)N(2)N(1) атомларидан тшкил топган беш аъзоли гетероциклик пиразолин халқалар ва молекуланинг ацил қисмидаги бензол халқалари деярли ясси бўлади. Гетероцикллар текислигидан атомларнинг максимал четланиши  $H_2L^1$  ва  $H_2L^3$  учун тегишлича 0,0022-0,011 Å ва 0,0036-



0,0067 Å га тенг, фенил халқалар учун эса бу четланиш 0.0095 ва 0,0067 Å ни ташкил қилади. Боғлар узунлигининг тахлили шуни кўрсатадики, молекулада бир нечта қўшбоғлар мавжуд бўлади: N(2)=C(3) 1,28 Å, O(1)=C(4) 1,20 Å ва O(4)=C(8) 1,28 Å. O(1)=C(4) ва O(4)=C(8) қўшбоғлар орасидаги боғ узунлигининг фарқини қуйидагича тушунтириш мумкин, яъни O(4) кислород атоми ўзининг бўлинмаган р-электрони билан фенил халқанинг ягона π-орбитали р-π-туташ боғланишда иштирок қилади. O(1)C(4)O(2) 125,57°, N(2)C(3)C(7) 121,8° ва O(4)C(8)C(9) 122,04° валент бурчакларнинг катталиклари шундан далолат берадики, C(4), C(3) ва C(8) атомлари sp<sup>2</sup>-гибрид ҳолатда бўлади ва ясси-тригонал конфигурацияни ҳосил қилади. Атом бурчакларнинг катталиклари ва атомлараро боғларнинг узунлиги Хюккельнинг ароматлик қоидаси талабларининг бажарилишини кўрсатади. Молекуланинг ўзига хос хусусиятларидан бири шундан иборатки, пиразолин халқада жойлашган C(2) углерод атоми sp<sup>3</sup>-гибрид ҳолатда бўлади ва шунга мувофиқ, C(1)–C(4) ва C(3)–C(7) боғлар гетероциклнинг турли томонларига тетраэдрик бурчакларга тенг катталиқда четга чиқади.

H<sub>2</sub>L<sup>3</sup> молекуласида бензоилгидразид қолдиқнинг фенил халқаси пиразолин халқага нисбатан фазода 45,66° га буралган бўлади. Молекуладаги β-дикетон қисмининг мураккаб эфир гуруҳи ва оксипиразолин халқа орасидаги бурчак 136,42° га тенг ва улар битта текисликнинг чегарасида ётмайди (3-расм).

**Хулоса.** 2,4-диоксопентан кислота билан пара-алмашинган ароилгидразинларнинг ўзаро конденсатланишидан 3 та янги органик тридентат лигандлар синтез қилинди. Уларнинг геометрик тузилиши чизиқли гидразон ва енгидразин, шунингдек халқали 5-оксипиразолин таутомер шаклларда бўлиши физик кимёвий тадқиқот усулларида тадқиқ қилинди. Синтез қилинган полифункционал тридентат органик лигандлар эритмадаги тузилиш ЯМР-<sup>1</sup>H спектроскопияси маълумотларига кўра АВ-система ҳосил бўлиши, халқали 5-гидрокси-2-пиразолин тузилишда эканлигини



исботлайди. Кристалл ҳолатда  $H_2L^1$  va  $H_2L^3$  лигандларнинг монокристаллари РСА усулда ўрганилганда, хулосаларимизни тасдиқлади.

### ФЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. - Бухара.- БухГУ.- 2019.- 120 с.

2. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.– Ташкент.– Нишон-ношир.– 2016.– 350 с.

3. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование *пара*-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // Современные технологии и инновации горно–металлургической отрасли.- НавГГИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.

4. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Худоёрова Э.А. Таутомерия ряду бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Т.: УзМУ.- 102-105 бетлар.

5. 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.

6. CrysAlisPro. Oxford Diffraction. – 2007. –Version 1.171.33.40.

7. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / ActaCrystallogr. – 2008. – V.A64. – P.112 – 122.