



4,4-DIMETIL-3-OKSOPENTANALNING AROMATIK KARBON KISLOTA GIDRAZONLARI

*Amonov M.M., Adizova Sh.T., To‘xtayev S.A.
Buxoro innovatsion ta’lim va tibbiyot universiteti*

Annotatsiya. Ushbu maqolada 4,4-dimetil-3-oksopentalning aromatik karbon kislota gidrazonlari tautomeriyasini o‘rganildi. Element tahlili, IQ, YaMR spektroskopiyasi va rentgen nurlari difraksiyasi usullaridan foydalanib, ushbu H2L1-H2L2 ligandlar asosida hosil bo‘lgan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi aniqlandi.

Kalit so‘zlar: 4,4-dimetil-3-oksopental, YaMR, IQ, benzoilgidrazon, formilpinakolin, spektr, konformatsiya, valent tebranish.

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ГИДРАЗОНЫ 4,4-ДИМЕТИЛ-3-ОКСОПЕНТАНА

Аннотация. В статье изучено таутомерия гидразонов ароматических карбоновых кислот 4,4-диметил-3-оксопентаналь. Состав и структура комплексных соединений, образованных на основе лигандов H2L1-H2L2, были определены с использованием методов элементного анализа, ИК, ЯМР-спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Ключевые слова: 4,4-диметил-3-оксопенталь, ЯМР, ИК, бензоилгидразон, формилпинаколин, спектр, конформация, валентные колебания.

AROMATIC CARBONIC ACID HYDRAZONES OF 4,4-DIMETHYL-3-OXOPENTANAL

Abstract. In this article, the tautomerism of aromatic carboxylic acid hydrazones of 4,4-dimethyl-3-oxopental was studied. The composition and structure of the complex compounds formed based on these H2L1-H2L2 ligands were determined using elemental analysis, IR, NMR spectroscopy, and X-ray diffraction methods.

Key words: 4,4-dimethyl-3-oxopental, YaMR, IR, benzoylhydrazone, formylpinacolone, spectrum, conformation, valence vibration.

KIRISH.

So‘nggi yillarda koordinatsion birikmalar kimyosi sohasidagi tadqiqotlar oddiy monoyadroli birikmalardan murakkabroq tizimdagi barqaror yangi molekulyar organik birikmalar sintez qilish ahamiyatli hisoblanadi. Ularning geometrik va elektron tuzilishini

hisobga olgan holda tegishli xulosalar chiqarish va taqdim etilgan xossalarga ko‘ra kompleks birikmalarni maqsadli sintez qilish usullarini taxmin qilish imkonini beradi.[1-4]. Biz 4,4-dimetil-3-oksopental benzoilgidrazonning H2L1-H2L2 aroilgidrazonlar asosida murakkab birikmalarini sintez qilindik. Olingan kompleks birikmalar xloroform, benzol, piridinda eriydi va suvda deyarli erimasligini aniqladik.

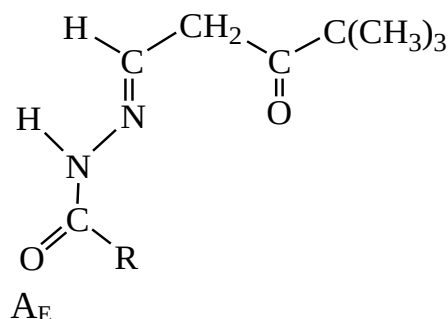
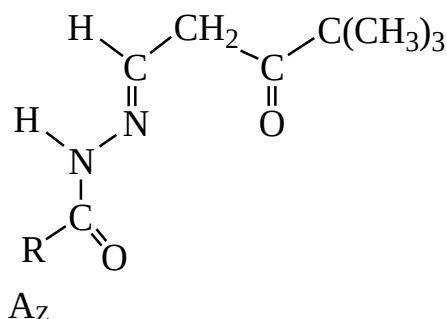
NATIJALAR VA MUHOKAMALAR. Biz sintez qilish uchun H2L1-H2L2 ligandlar, ammiak (kimyoviy toza), piridin (analiz uchun toza), shuningdek, EtOH, dietil efir (kimyoviy toza, haydalgan) kabi erituvchilardan foydalandik.

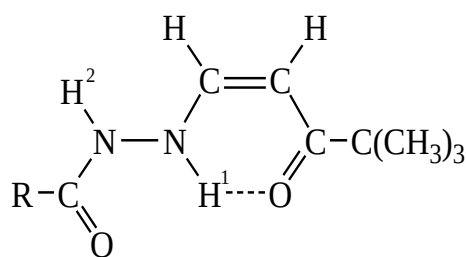
β -dikarbonil birikmalar uchun keto-yenol tautomer muvozanat xos bo‘lib, oxirgi yillarda izlanuvchilarning diqqat e‘tibori β -dikarbonil birikmalarda *trans*-yenol shaklning paydo bo‘lishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatga, yenol shakl hosilalarining O-atsilotropiya muammolariga qaratilgan. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan ($-\text{CH}_2-$) metilen guruh H-atomlarining yuqori harakatchanligiga va CH- kislota xossasini namoyon qiladi.

Halqa-zanjir muvozanatning holatini aniqlovchi omillarni o‘rganishda biz aromatik karbon kislota gidrazidlarining formilpinakolin bilan o‘zaro kondensatlanish mahsulotlari barpo qilindi. 4,4-dimetil-3-oksopental fazoviy tuzilishi jihatidan no o‘rin bo‘lgan *uchlamchi*-butil radikali mavjudligi oqibatida, bizning taxminimiz bo‘yicha, aldegid karbonili hisobidan kondensatlanish borishi kutiladi. Chindan ham kondensatlanish reaksiyasi $\text{C}=\text{O}$ -guruh bo‘yicha borib, ular YaMR spektroskopiya ma‘lumotlariga ko‘ra uchta (A, B, B) tautomer shakllar aralashmasi ko‘rinishida mavjud ekanligini ko‘rsatadi.

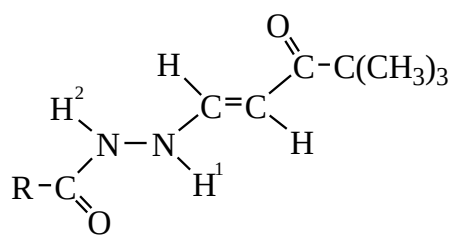
β -Ketoaldegidlarning hosilalari eritmada tautomerlar aralashmasi ko‘rinishida mavjud bo‘lib, ularning tarkibi atsil- qismdagi o‘rinbosarning tuzilishi va qo‘llaniladigan erituvchining tabiatiga bog‘liqdir.

β -Ketoaldegidlar almashingan aroilgidrazonlarining aniq tautomer o‘zgarishlarga uchrash qobiliyatini aniqlash maqsadida mazkur ishda biz formilpinakolinning *para*-almashingan aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi tadbiq etildi. Kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi qattiq holatda IQ- va eritmada tuzilishi YaMR spektroskopiyalari yordamida aniqlandi.

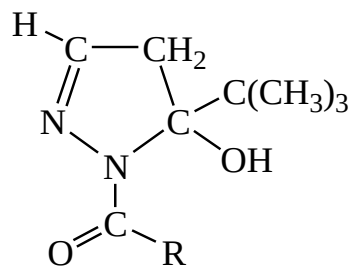




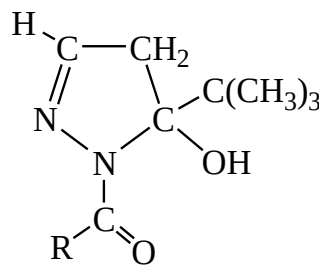
B_Z



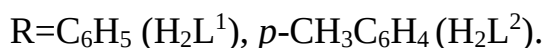
B_E



V_Z

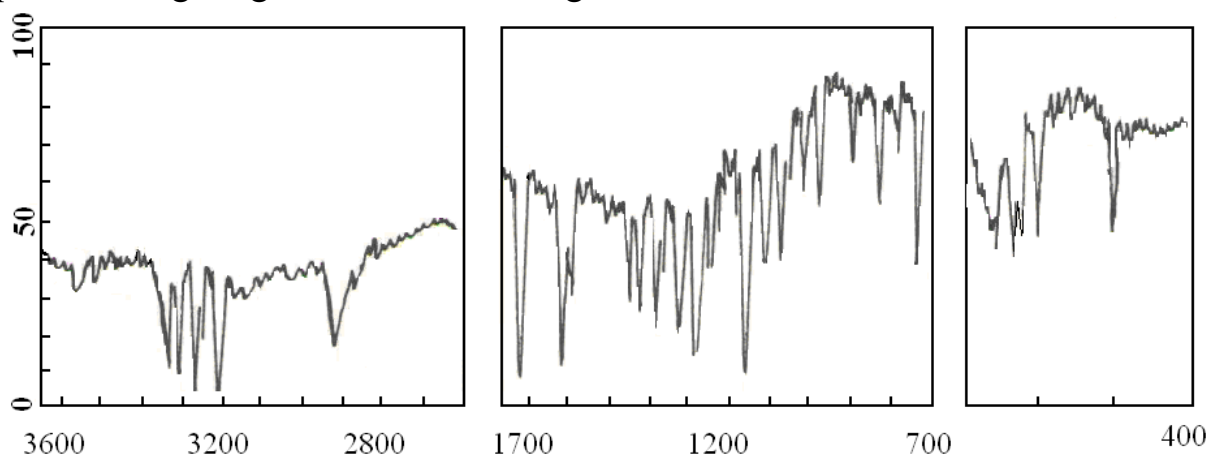


V_E



4,4-dimetil-3-oksopental benzoilgidrazoni birikmasi (H₂L¹) gidrazon (A), yengidrazin (B) va 5-gidroksipirazolin (V) tautomer yoki ushbu tautomer shakllarning aralashmasi sifatida eritmada bo‘ladi. Biz H₂L¹ birikmaning tuzilishi IQ- va YaMR spektroskopiya usullari yordamida tadbiq etildi. H₂L¹ ligandning IQ spektrida karrali (qo‘sh) bog‘larning valent tebranish 1560, 1595, 1615, 1638, 1660 va 1720 sm⁻¹ sohasida yutilish chiziqlari kuzatildi. (1-rasm, 1-jadval).

Spektrning ko‘rinishi kristall holatdagi gidrazon tuzilishga to‘g‘ri keladi. Masalan, 1720 sm⁻¹ sohadagi yutilish chizig‘i tutash bo‘lmagan C=O bog‘ning mavjudligini ko‘rsatadi, qolgan chiziqlar C=O bog‘ning valent tebranishlariga,



1-rasm. Presslangan KBr tabletkasida olingan 4,4-dimetil-3-oksopental benzoilgidrazonining (H₂L¹) IQ spektri

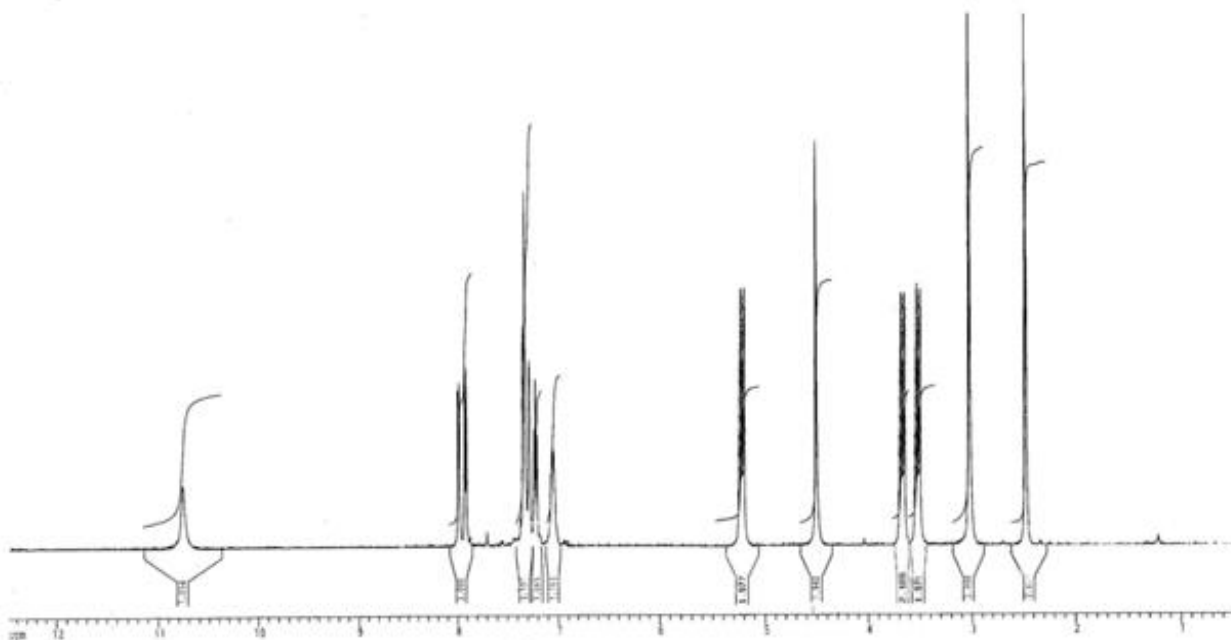
benzoil (C_6H_5-CO-) o‘rinbosariga, $C=N$ gidrazon fragmentiga, aromatik halqadagi $C-C$ va $C-H$ bog‘lariga, $N-H$ bog‘ning deformatsion tebranishlariga taluqli bo‘ladi. 3215, 3255 va 3280 cm^{-1} sohadagi intensiv chiziqlar esa $\nu_{(N-H)}$ valent tebranishlarga tegishli bo‘ladi.

1-jadval.

4,4-dimetil-3-oksopental aroilgidrazonlari ($H_2L^1-H_2L^2$) ning IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (ν , cm^{-1})

Birikmalar	$NC=O$	$C=O$	$C=N$	$C-N$	$N-N$	$N-H$	$C-H$
H_2L^1	1730	1660	1590	1290	1070	3245	2975
H_2L^2	1740	1650	1560	1275	1045	3250	2955

Formilpinakolinning *para*-almashingan aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari ($H_2L^1-H_2L^2$) $CDCl_3$ da olingan YaMR spektrlarida gidrazon (A) va yengidrazin (B) tautomer shakllarning aralashmasi holatida mavjud bo‘lib, ularning har biri bitta fazoviy izomer bilan ifodalanadi. Gidrazon shakl uchun *Z*-konformatsiyaga (A_Z), yengidrazin shakl uchun ichki molekulyar vodorod bog‘ saqlagan funksional guruhning *sis*-konfiguratsiya (B_Z) ga tegishli bo‘ladi. YaMR spektrlari, shuningdek IQ spektridan kelib chiqadigan xulosalarni tasdiqlaydi. H_2L^1 ning $CDCl_3$ dagi eritmasining YaMR spektrida gidrazin shaklga tegishli signallar to‘plami kuzatilib, $C=N$ bog‘iga nisbatan *sin*-konfiguratsiyani (A^1) ko‘rinishda ekanligini ko‘rsatadi (2-rasm)



2-rasm. 4,4-dimetil-3-oksopental benzoilgidrazonning (H_2L^1) $CDCl_3$ dagi eritmasida olingan YaMR spektri.

Eritmada namunani ma’lum vaqt saqlab turilsa yana 2 ta qo‘shimcha rezonans signallar paydo bo‘ladi. Ulardan biri ikkinchi gidrazon shaklning, ikkinchisi sis-yengidrazin (B^1) shaklning yuzaga kelishini ko‘rsatadi. Uning sis-izomeriyasi to‘g‘risida $C=C$ bog‘ protonlarining signallari dalolat beradi, uning spin-spin ta’sirlanish konstantasi kattaligi δ 5,21 m.h. da $J = 8,0$ ga teng. Ikkita gidrazon shakllardagi metilen protonlari signallarining holati bir-biridan keskin farq qiladi, chunki molekulalar fragmenti bir-biriga nisbatan turli fazoviy holatda joylashgan bo‘ladi.

Elektronodonor o‘rinbosarlarni saqlovchi H_2L^2 aroilgidrazonda E-yengidrazin (B_E) tautomer shaklda mavjud bo‘ladi, $CDCl_3$ da eritilganda esa bu shakl to‘liq yo‘qoladi. Halqali shakl (V) kuzatilmadi.

2 -jadval.

4,4-dimetil-3-oksopental aroilgidrazonlarining $H_2L^1-H_2L^2$ DMSO- d_6 eritmasidagi YaMR spektri parametrlari (298 K) (δ , m.h.)

Birikmalar	(A _Z) Shakl		(B _Z) Shakl			(B _E) Shakl		
	CH ₂	NH	CH	NH ¹	NH ²	CH	NH ¹	NH ²
H_2L^1	3,52	10,79	5,21	11,89	11,09	5,69	9,12	10,25
H_2L^2	3,65	11,02	5,28	11,65	11,11	5,64	9,16	10,61

Shunday qilib, spektral ma’lumotlar shuni ko‘rsatadiki, molekulaning β -ketoaldegidli qismining tuzilishini, erituvchi tabiatini o‘zgartirgan holda, β -ketoaldegidlar atsilgidrazonlari qatorida turli tautomer muvozanatlarni amalga oshirish mumkin. Ularning ba’zilar murakkab bo‘lishi va bir-biriga o‘zaro aylanadigan 5 ta, ba’zan 6 ta tautomer, konfiguratsion va konformatsion shakllarni saqlashi mumkin.

XULOSA.

IQ va YaMR 1H spektroskopiyasidan foydalanib, olib borilgan tadqiqotlar natijasida, ligandlarning turli geometrik tuzilishi o‘rganildi. 4,4-dimetil-3-oksopental aroilgidrazonlari ($H_2L^1-H_2L^2$) ning IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari natijalari 1-jadvalda keltirildi. 4,4-dimetil-3-oksopental aroilgidrazonlarining $H_2L^1-H_2L^2$ DMSO- d_6 eritmasidagi YaMR spektri parametrlari natijalari 2-jadvalda keltirildi.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI.

1. Турсунов М.А., Севинчова Д.Н., Остонова Н. Синтез и исследование этилового эфира пара-диметиламинобензоилгидразона 2,4-диоксопентановой кислоты. *Universum: химия и биология: электрон. Научн. Журн.* - 2022.- №7 (97).- С. 26-30.
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. 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.
4. Tursunov M. A., Avezov K. G., Umarov B. B. and Parpiev N. A. ^1H NMR Spectra and Crystal Structure of the Nickel(II) Complex with Ethyl 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoate Aroylhydrazones // Russian J. of Coord. Chem. – 2017. – Vol. 43. – No 4. P. 93 – 96.
5. Турсунов М. А., Умаров Б. Б., Аvezов К. Г. Комплексы меди(II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Развитие науки и технологий. Научно-технический журнал. –2018. – №2. – С.71 – 75.
6. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г. Синтез и кристаллическая структура комплексов никеля(II) и цинка(II) с производными бензоилуксус-ного альдегида // Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – Москва. – 2019. – Т. 60. – № 3. – С. 184 – 189.
7. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г. Комплексы никеля(II) и цинка(II) с производными бензоилуксусного альдегида // Коорд. химия.- Москва.- 2019.- Т. 45.- № 7.- С. 399-403.
8. Tursunov M.A., Амруллоева С., Севинчова Д.Н., Остонова Н. Синтез и исследование пара-нитробензоилгидразона этилового эфира 2,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Universum: химия и биология: электрон. Научн. Журн.- 2023.- №2 (104). С. 49-53.
9. Mardonov S.Y., Tursunov M.A. Regional focus and tautomerism in the series of aroilhydrazones of β -dikarbonyl compounds. Jurnal of Rharmaceutical Results. Volume 13. Special Issue 6. 2022. pp. 279-287.
10. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров. – Ташкент. - Нишон ношир.- 2016. -350 с.