

AMALIY VA FUNDAMENTAL TADQIQOTLAR JURNALI

Jild: 03 Nashr: 12 (2024)

www.mudarrisziyo.uz

Aroiltrifloratsetilmetanlar Atsilgidrazonlari Tautomeriyasi

Muhiddinova Nigora Muhiddinovna

Osiyo Xalqaro Universiteti kimyo fani o'qituvchisi

Annotatsiya: Ftorlangan b-diketonlar bilan benzoilgidrazidlarning ekvimolyar nisbatdagi reaksiyasi xona harorati va etanol muhitida olib borilganda, kondensatlanish aroiltrifloratsetilmetan turkumidagi b-dikarbonil birikma molekulasining aroil fragmentiga qo'shni bo'lgan karbonil guruhi hisobidan borishi aniqlandi.

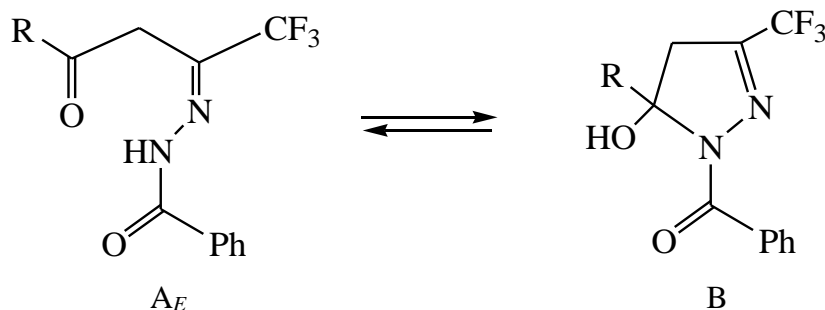
IQ- va YaMR spektroskopik tadqiqotlar yordamida reaksiya mahsulotlari asosan halqali oksipirazolin tuzilishga ega ekanligi isbotlandi.

Kalit so'zlar: Aroil(getaril) trifloratseton, 5-gidroksi-2-pirazolin, CDCl_3 , Perftoralkil, 5-gidroksi-2-pirazolin, DMSO- d_6 , Z-konfiguratsiya.

Tadqiqot maqsadi: Ftor tutgan birikmalarning bevosita yangi tayyorlangan eritmalarining PMR spektrlarini va vaqt o'tishidan keyingi PMR spektrlarini olib tahlil qilish.

Tadqiqot materiallari va usullari:

Aroil(getaril) trifloratsetonlarning benzoilgidrazonli hosilalari 1a(II)–5 a(II), 6a(II)–6a(II) trifloratsetil guruhga qo'shni karbonil guruh bilan kondensatlanish mahsuloti kristall holda gidrazon (A_E) yoki 5-gidroksi-2-pirazolin (V) tuzilishga ega. Bu tautomerlar (A_E va V) ning CDCl_3 dagi eritmaları o'rganilganda, ular orasida halqa-chiziqli muvozanat hosil bo'lgani aniqlandi (20-sxema)



1a (II)–4a (II), 6a (II), 7a (II) R= 4- ClC_6H_4 (2), Ph (3), 4- MeC_6H_4 (4),



4-MeOC₆H₄ (5), 2-furil (6), 2-tienil (7)

20-sxema

Bu birikmalarning tautomer shakllar orasidagi muvozanat nisbatlari qiymatlari PMR spektrlaridagi signallarning integral intensivliklarini hisoblash bilan isbotlandi. Tenoiltrifloratseton hosilalari N-atsil fragmentidagi o‘rinbosar-lar elektron tabiatining o‘zgarishi muvozanat holatiga deyarli ta’sir ko‘rsatmaydi. Perftoralkil o‘rinbosarga nisbatan uzoqdagi karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari, odatda, chiziqli engidrazin (B) yoki halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (V) tuzilishga ega bo‘ladi. Ularning eritmasida bu ikki tautomer shakl orasida muvozanat vujudga kelishi mumkin. Bunga misol tariqasida formiltrifloratseton analogi bo‘lgan enonning (13) bir qator gidrazidlar bilan olingan hosilalarini misol qilib keltirish mumkin.

Bu turkum birikmalarning CDCl₃ eritmalarida halqali V 5-gidroksi-2-pirazolin shakl saqlanib qoladi, DMSO-d₆ eritmaları uchun ikki tautomer B va V shakl orasida muvozanat vujudga keladi. Ilgari kuzatilgan halqa-chiziqli tautomeriyada asosan yengidrazin tautomerining Z-konfiguratsiyasi qayd qilingan. Molekulaning gidrazin fragmentidagi elektrondonor o‘rinbosardan electron-akseptor o‘rinbosar tomoniga o‘tish chiziqli B shakl ulushi ortishiga olib keladi.

Bu hodisa aminoguruh protonlari bilan asosli erituvchi DMSO-d₆ molekulari orasidagi molekulararo vodorod bog‘lanish (MAVB) vujudga kelishi bilan izohlanadi, bu hodisa oqibatida amid guruhi protonlarining PMR spektridagi signallar o‘rni kuchsiz maydonga siljishidan ham aniqlanishi mumkin.

Enon birikma (8) hosilalari trifloratsetilatseton hosilalari bilan solishtirganda 1,3-dikarbonil qoldig‘idagi vodorod atomining metil guruhi bilan almashtirilishi halqali 5-gidroksi-2-pirazolin shakl barqarorligini oshiradi. β-diketon qoldig‘idagi terminal alkil o‘rinbosarining 5-gidroksi-2-pirazolin halqasi 3-holatidagi aromatik yadro yoki geterotsikl halqasining o‘rinbosarlari o‘zgarsa, muvozanat holatidagi engidrazin tautomer shaklning eritmadan butunlay yo‘qolishiga olib keladi.

Ma’lumki, aroiltrifloratsetilmetanlar eritmada tutash tizim hosil qilgan enollar shaklida bo‘ladi [4, 65], uning PMR spektrida diketon tautomer shaklga xos signallar kuzatilmaydi. Nukleofil agentlar ta’sirida aroiltrifloratsetilmetanlar faqatgina diketon shaklda reaksiyaga kirishadi. Juda oz miqdorda uchraydigan diketon shaklning miqdori reaksiya unumiga ta’sir etmaydi, chunki *sis*-enolga nisbatan uning yuqori reaksiya qobiliyati nukleofil o‘rin olish jarayonini to‘liq amalga oshirishini ta’minlaydi. 1,3-dikarbonil birikmalarning bunday reaksiya qobiliyati alohida o‘rganilmangani uchun mualliflar e’tiborini shu reaksiyalarning borish shart-sharoitlarini o‘rganishga qaratishdi.

Ftorlangan β-diketonlar bilan benzoilgidrazidlarning ekvimolyar nisbatdagi reaksiyasi xona harorati va etanol muhitida olib borilganda, kondensatlanish aroiltrifloratsetilmetan turkumidagi β-dikarbonil birikma molekulasining aroil fragmentiga qo‘shni bo‘lgan karbonil guruhi hisobidan borishi aniqlandi.

IQ- va YaMR spektroskopik tadqiqotlar yordamida reaksiya mahsulotlari asosan halqali oksipirazolin tuzilishga ega ekanligi isbotlandi. H₂L¹⁰ ligandining KBr bilan presslangan tabletkasidan olingan IQ spektri o‘rganilganda karrali bog‘lar valent tebranishlari chegarasida, shu jumladan 1730 sm⁻¹ sohasida ham tebranish chastotalari kuzatiladi. Bu natijalar olingan H₂L¹⁰ organik birikmaning kristall holatda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklida ekanligini va kondensatlanish yo‘nalishi aroil karbonili hisobidan kechganini anglatadi. Bu xulosalarning to‘g‘riligini molekulaning IQ spektrdagi amid fragmentining ν_(C=O) valent tebranish chastotasi (1660 sm⁻¹) va oksipirazolin halqa 5-uglerod atomi bilan bog‘langan gidroksil guruhining ~3400–3500 sm⁻¹ bo‘lgan sohadagi valent tebranishlari ham tasdiqlaydi.

Ko'rilayotgan H_2L^{10} ligandning IQ spektridagi bir qator valent tebranish chastotalari (1633, 1594, 1574, 1558 va 1490 cm^{-1}) karrali bog'larga xos kattaliklardir. 1633 cm^{-1} sohasidagi katta intensivlikdagi yutilish $C=N$ guruh mavjudligini anglatadi, qolgan tebranish chastotalari benzol halqasidagi aromatik xarakterdagi yaxlit π -bog' va $N-H$ bog'iniing deformatsion tebranishlariga tegishlidir. 1238–1277, 1119–1131 va $1039-1059\text{ cm}^{-1}$ sohasida qayd qilingan o'rta va kuchli intensivlikdagi yutilish maksimumlari $C-F$ -bog'ining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos keladi. O'rtacha intensivlikdagi 755 cm^{-1} sohasida tebranish chastotasi elpig'ichsimon, 528 cm^{-1} sohasidagi tebranish – deformatsion va, nihoyat, 541 cm^{-1} atrofidagi tebranish esa aylanma tebranish chastotalariga taalluqlidi. Qolgan organik ligandlarning IQ spektrlari muhokama qilingan H_2L^{10} ligandning spektriga o'xshash bo'lib, adabiyotlardagi ma'lumotlardan uncha katta farq qilmaydi [66-67].

Ftortutgan birikmalarning bevosita yangi tayyorlangan eritmalarining PMR spektrlarini va vaqt o'tishidan keyingi PMR spektrlarini olib tahlil qilindi. Masalan, H_2L^8 ligandining kristall holiday tuzilishini ifodalovchi yangi tayyorlangan deyteriylangan xloroformdagi eritmasidan olingan PMR spektrida 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklga xos bo'lgan signallar majmuasi kuzatiladi. Umumiy intensivligi ikkita protonga mos keluvchi spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) 20 Gs bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AV-sistema ko'rinishidagi δ 3,57 va 3,73 m.h. da qayd etilgan signallar 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining metilen guruhi protonlariga, intensivligi uchta protonga teng bo'lgan δ 3.87 m.h. dagi singlet signal molekulaning β -dikarbonil qismidagi aromatik halqa bilan bog'langan CF_3 -guruhi protonlariga, δ 6,82 m.h. sohadagi intensivligi bitta protonga teng bo'lgan signal OH-guruhiga, δ 6.91-8.03 m.h. dagi signallar esa aromatik halqalarning 9 ta protoniga tegishlidir.

H_2L^8 ligandning YaMR ^{13}C spektri tahlil qilinganda 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining triftoimetil guruhi bilan bog'langan 5-uglerod atomiga taalluqli bo'lgan kvartet signal δ 93,58 m.h. (SSTK 32 Gs) sohada kuzatildi (8-rasm). Aromatik halqaning *para*-holatida joylashgan metoksi ($-OCH_3$) guruhi uglerodi signali δ 153,36 m.h., $C=N$ - bog'i δ 162,33 m.h., $C=O$ esa δ 171,36 m.h. maydonida qayd etildi. Bu usul keltirilgan birikmalarning kondensatlanishi atsetil karbonilidan borganligini va olingan modda 5-gidroksi-2-pirazolin shaklda ekanligini ko'rsatadi. (CH_3 -guruhi protonlari signali δ 2,06 m.h. da, metilen guruhi protonlarining SSTK 19 Gs bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AV-sistema shaklidagi signali δ 3,09 va 3,25 m.h. da, pirazolin halqasining 5-uglerod atomi bilan bog'langan OH-guruhi protoni signali δ 6,70 m.h. sohada qayd etiladi.

Birikmaning YaMR ^{13}C spektrida esa halqaning 5-uglerod atomi signali δ 94,80 m.h. maydonda fayd etildi va SSTK 32 Gs ga teng bo'lgan kvartet signal ko'rinishga ega bo'ldi [63-70]. H_2L^8 ligandiga va tuzilishi rentgenstruktur analiz usulida o'rganilgan triftoiratsetilatsetonning benzoilgidrazin bilan kondensatlanish mahsulotiga tegishli bo'lgan spektroskopik ma'lumotlar H_2L^8 birikmaning aroil karbonili kondensatlanish mahsuloti ekanligini va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin V^1 tautomer shaklda bo'ladi. Bu haqdagi ma'lumotlarning ilmiy muhokamasiga va xulosalariga hech qanday o'rin qoldirmaslik maqsadida etalon model sifatida geksaforatsetilatseton bilan benzoy kislotaga gidrazidining kondensatlanish mahsuloti ajratib olindi va uning tuzilishi YaMR spektroskopiyasi bilan o'rganildi. Bu birikmaning deyteriylangan xloroformdagi eritmasidan olingan YaMR 1H va ^{13}C spektrlari uning 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishiga ega ekanligini isbotladi.

PMR spektrida oksipirazolin halqasidagi 4-uglerod atomi bilan bog'langan diastereotop protonlardan SSTK 20 Gs dan iborat AV-sistema shaklidagi signallar δ 3,37 va 3,65 m.h. maydonida qayd etildi, 5-uglerod bilan bog'langan OH-guruh protoni δ 6,43 m.h. maydonida rezonanslashadi. YaMR ^{13}C spektrida halqaning 5-uglerod atomi bilan bog'langan CF_3 -guruhining uglerod atomi SSTK 32 Gs bo'lgan kvartet signali δ 93,26 m.h., va $C=N$ -bog' uglerod atomining signali δ 143,16 m.h. (SSTK, $J=32$ Gs) maydonlarida kuzatildi.



Demak, aroiltrifloratsetilmetanlar benzoilgidrazonlari, RSA usuli bilan tuzilishi isbotlangan trifloratsetilatseton benzoil-gidrazoni va, nihoyat, geksaftrorasetilatseton benzoilgidrazonlarining YaMR spektral tadqiqot natijalarini solishtirish orqali sintez qilingan $H_2L^6-H_2L^{11}$ birikmalarida kondensatlanish yoʻnalishi aroil karbonili boʻyicha kechgani va ular 5-gidroksi-2-pirazolin (V^1) tuzilishga ega ekanligi haqidagi xulosalar toʻliq oʻz isbotini topgan.

Boshqa aroiltrifloratsetilmetanlarning kondensatlanish natijasida olingan mahsulotlari ($H_2L^6-H_2L^{11}$ birikmalar) uchun ham shunga oʻxshash kattaliklar qayd qilingan. β -diketonning aroil qismidagi aromatik halqaning *para*-holatida joylashgan xlor atomi tutgan birikmaning PMR spektrida halqali shakl hisobiga signallarning kuchsiz maydon sohasiga siljishi kuzatiladi, signallar intensivligi 95 % dan ortadi. Bu ligandning $CDCl_3$ dagi eritmasidan vaqt oʻtishi bilan olingan PMR spektrida engidrazin shaklga tegishli boʻlgan signallarning ikkinchi toʻplami namoyon boʻladi.

Shunday qilib, aroiltrifloratsetilmetanlarning benzoilgidrazin bilan yumshoq sharoitda oʻtkazilgan reaksiyasi aroil karbonili kondensatlanish mahsuloti hosil boʻlishi bilan boradi va ular kristall holatda 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilish V^1 ga ega boʻladi ($H_2L^6-H_2L^{11}$ birikmalar). $H_2L^6-H_2L^{10}$ ligandlarning $CDCl_3$ dagi eritmalarida 1,3-diketon molekulasida tarkibidagi aromatik yadro oʻrinbosarlariga bogʻliq boʻlmagan holda A^1 va B^1 tautomer shakllarga oʻtish sodir boʻlmaydi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Авезов К.Г., Якимович С.И., Умаров Б.Б., Пакальнис В.В., Александров Г.Г., Ниязханов Т., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Комплексные соединения никеля(II) на основе продуктов конденсации ароилперфторатсил-метанов с бензоилгидразином // Коорд. химия.- Москва.- 2011.- Т. 37.- № 3.- С. 273-277.
2. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Мардонов У.М., Убайдуллаева М.А., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура ацилгидразонов фторированных β -дикарбонильных соединений // IV Национальная конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования материалов "РСНЭ-2003" ИК РАН: Тез. докл.- 17–22 ноября 2003.– Москва, С. 171.
3. Умаров Б.Б., Авезов Қ.Ғ, Якимович С., Зерова И., Парпиев Н.А. Трифторацетилацетоннинг гетарилгидразинлар билан конденсатланиш маҳсулоти ва унинг таутомерияси. "Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари" Республика илмий-амалий конф. матер.- 1-қисм, Урганч, УрДУ, 2011 йил 6-7 апрель, 94–96 бетлар.
4. Севенард Д. В. Синтез и химические свойства 2-полифтор-ацетилциклоалканонов // Диссертация магистра химии.– Уральский государственный университет.- Екатеринбург.- 1998.
5. Пашкевич К. И., Севенард Д. В., Хомутов О. Г., Шишкин О. В., Соломович Е. В. Взаимодействие 2-полифторатсилциклоалканонов с 1,2-диаминоаренами // Изв. АН, Сер. хим.- 1999.-№2.-С. 361-365.
6. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук. – Ленинград, ЛГУ. 1988.
7. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе атсил-, тиоатсилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. ... докт. хим. наук.– Ташкент: ИХ АН РУз, 1990.– 407 с.
8. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент: ИУ АН РУз, 1996. – 350 с.



9. Гайбуллаев Х.С., Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Ларин Г.М., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Минин В.В. Синтез и строение комплексов Ni(II) и Cu(II) на основе ацилгидразонов фторированных β -дикетонов. // Межвузов. сборник научных трудов “Синтез и исследование новых органических соединений, перспективных для использования в текстильной промышленности в качестве вспомогательных веществ и красителей” Московского государственного текстильного университета.- Москва, 2001.- С. 41-48.
10. Singh S.P., Sehgal S., Tarar L.S., Dhawan S.N. Synthesis of 2-[3-Methyl or trifluoromethyl-5-(2-thienyl)-pyrazol-1-yl]thiazoles and Benzothiazoles // Indian J. Chem, Sect. B. - 1990. - V. 29.-P. 310-314.