



AROMATIK KETOALDEGIDLAR VA KETOEFIRLARNING ATSILGIDRAZONLARI QATORIDA TAUTOMERIYA

Sardor Aminovich Karomatov

O`qituvchi, Buxoro davlat universiteti

Raxmonbek O`tkirjonovich Boltayev

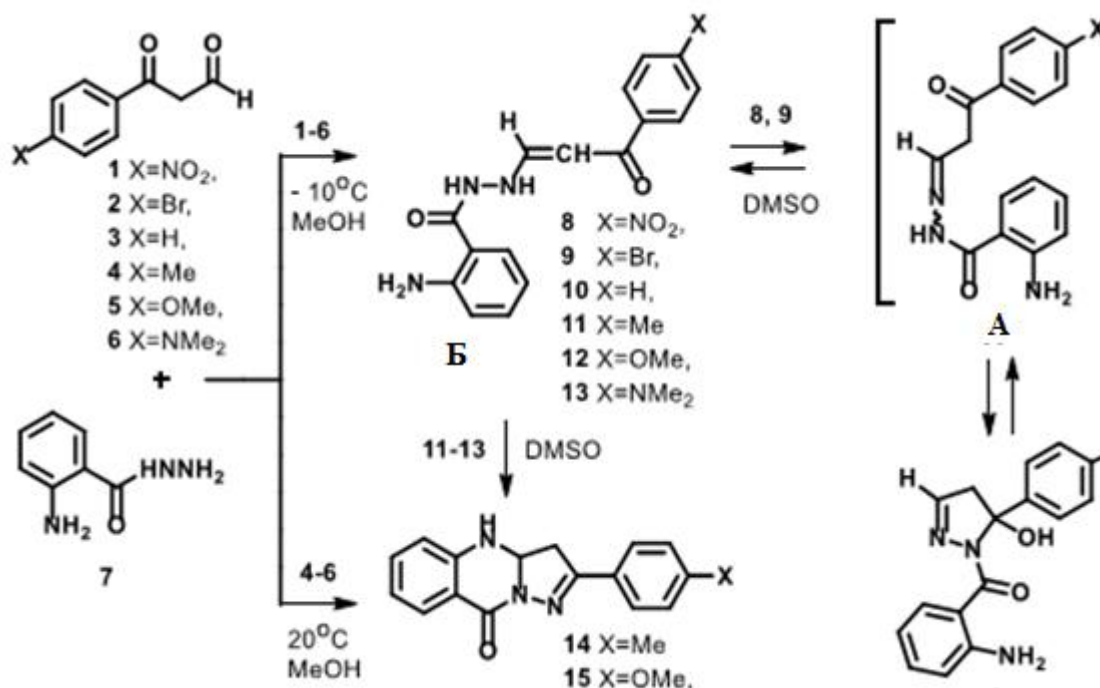
Talaba, Buxoro davlat universiteti

Annotatsiya: Ushbu maqolada benzoy kislota hosilalari asosida turli 3d-metallardan Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining aralash ligandli kompleks birikmalarining tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik kimyoviy tadqiqot usullari yordamida tadqiq qilingan. Olingan turli xil mono- va bidentat ligandlarning kompleks hosil qilishi xususiyati, geometriyasi va fizik-kimyoviy xossalari o`rganilgan.

Kalit soʻzlar: benzoy kislota, benzoy kislota hosilalari, aralash ligand, monodentat ligand, bidentat ligand, kompleks birikma, infraqizil spektroskopiya, simmetrik va asimmetrik tebranish chastotasi, valent tebranish, kvant-kimyoviy hisoblash, molekulyar orbital, boʻshastiruvchi molekulyar orbital energiyasi.

Keto-yenol muvozanatga ega boʻlgan β -dikarbonil birikmalar tautomer sistemalar orasida azalgi yetakchilardan biri hisoblanadi. Oxirgi yillarda olimlarning diqqati *trans*-yenol shaklning paydo boʻlishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatga, yenol shakllarning *o*-atsil hosilalari allotropiyasi muammolariga qaratilmoqda. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan –CH₂- guruhi, boshqa organik ligandlardan farqli oʻlaroq, N-atomlarining yuqori harakatchanligi va CH-kislolaning xossalari ega boʻladi. Aralash β -dikarbonil birikmalarning atsilgidrazonlari RCOCH₂COC₆H₄X uchun halqa-zanjir muvozanatning mavjud boʻlishi xarakterlidir, unda 5-gidroksipirazolin halqa shaklda, gidrazon yoki yengidrazin shakl esa ochiq tautomer koʻrinishida namoyon boʻladi. Bunday oʻzgarishlar qonuniyatlarining oʻrganilishi ularning fizik-kimyoviy xossalari talqin qilish uchun zarurdir [12, 13].

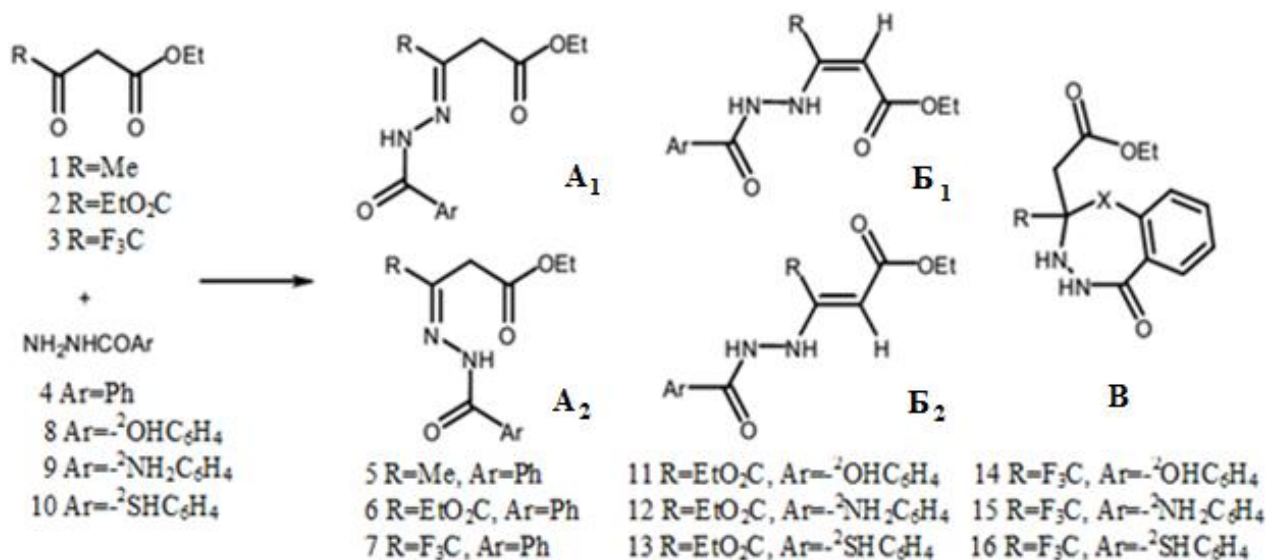
Mualliflar taʼkidlashicha, reaksiya metanolda -10°C da oʻtkazilganda, 1:1 molyar nisbatdagi aroil sirka aldegidlarning (1-6) gidrazid (7) bilan oʻzaro taʼsirlanishi C=O formil bogʻi boʻyicha 100%-li regiosektivlik bilan boradi, hosilalar esa (8-13) V yengidrazin shaklda ajralib chiqadi. Kondensatlanish mahsulotlarining (8 – X = NO₂,



5-sxema

9 – Br) DMSO-d₆da xona haroratida saqlanishi natijasida yengidrazin V va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin S shakllar ishtirokida halqa-zanjir muvozanati qaror topadi. Elektron donor o‘rinbosarli hosilalarda (11-13) esa uchta kondensirlangan halqali birikmalarga (14-16) to‘liq yoki qisman aylanishi sodir bo‘ladi. Bunday aylanish jarayoni bir qator chiziqli va halqali strukturalarning hosil bo‘lishi orqali amalga oshadi.

Molekulaning 1,3-dikarbonil qismidagi chetki metil guruhning murakkab efirli (6) yoki triftoimetil (7) kabi elektron akseptor guruhga almashtirilishi A gidrazon shaklning to‘liq ustunligiga olib keladi. Qo‘shimcha nukleofillarni saqlovchi aroil kislotalar gidrazidlarining (X = O, NH, S) reaksiyalarida yetti a‘zoli halqali geterosikl S ishtirokida halqa-zanjir muvozanat mavjud bo‘lishi mumkin. 2-Gidroksi- (11) va 2-aminobenzoy (12) kislotalar gidrazidlari bilan (2) birikmaning kondensatlanish mahsulotlari DMSO-d₆ erituvchida A₁ va A₂ gidrazon shakllari diastereomerlarning aralashmasi sifatida mavjud bo‘ladi, 2-merkaptobenzoy kislotaning gidrazidi (13) bilan kondensatlanish mahsulotida esa halqali yetti a‘zoli shakl B to‘liq ustun turadi. (6-sxema).

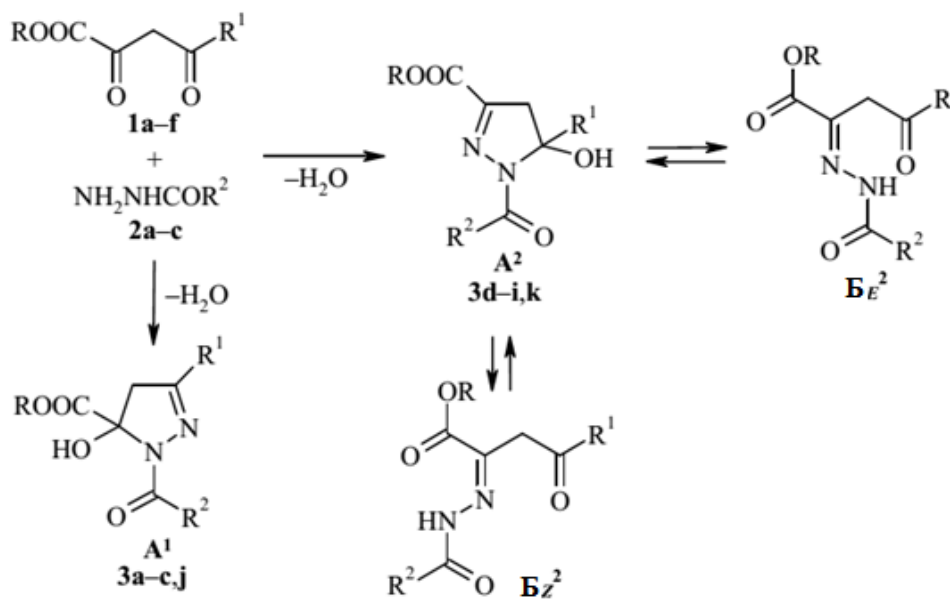


6-sxema

Triflorasetosirka efirining tegishli hosilalarida (14-16) ham oxirgi mahsulotlarda A₂ gidrazon shakldan A₂ va B shakllar orasidagi halqa-zanjir muvozanatgi o'tilishi kuzatiladi; 2-merkaptobenzoy kislotaga gidrazid (16) bilan kondensatlanish mahsuloti uchun yana halqali shaklning (B) to'liq ustunligi kuzatiladi.

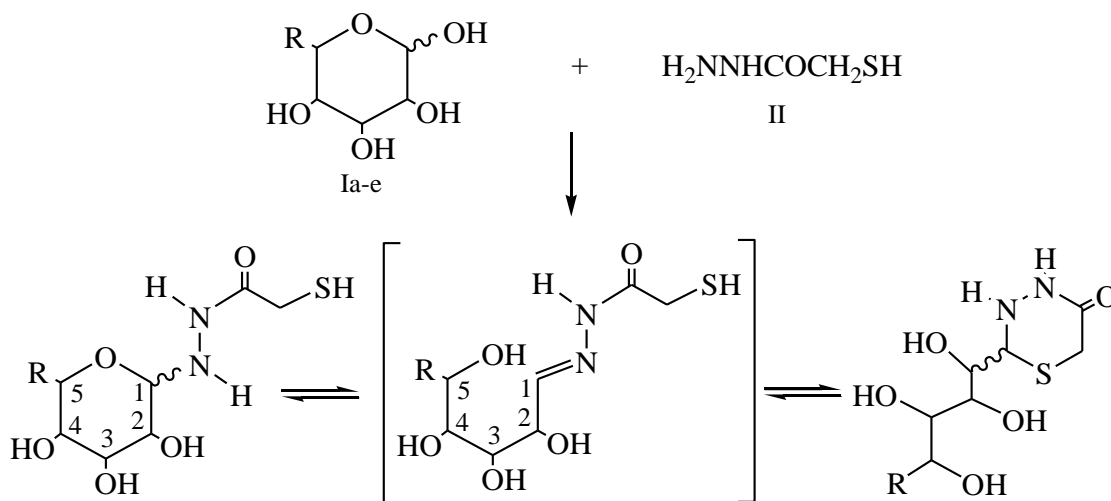
Umumiy formulasi MeOOCCH₂COC₆H₄X bo'lgan aroilpirovino kislotasi efirlari bilan gidrazidlarning reaksiyasi murakkab efir guruhiga qo'shni turgan C=O bog' bo'yicha, aromatik yadroning elektron xossaligidan qat'iy nazar 100%-li regiosektivlik bilan amalga oshadi. Alifatik qator kislotalar efirlari (1a-f) bilan gidrazidlarning (2a-s) reaksiyasi [18] ish mualliflari tomonidan o'rganildi. Asosiy nukleofil reagent sifatida ular benzoilgidrazinni (2b) qo'lladilar.

Reaksiya yumshoq sharoitda o'tkazildi, reagentlarning ekvimolyar miqdorlari metil spirtida aralastirildi. Reaksiyaning tugashi yuqqa qatlamli xromatografiya (YuQX) yordamida qayd qilindi. Erituvchi yo'qotilgandan keyin reaksiya mahsuloti YaMR ¹H va ¹³C spektroskopiyasi yordamida tahlil qilindi. Tadqiqotlar ko'rsatdiki, azotli nukleofilga ega bo'lgan ikkita turli C=O bog'larni saqlovchi nosimmetrik 1,3-dikarbonil birikmalar reaksiyasining regioyo'naluvchanligi, ahamiyatsiz deb hisoblangan strukturali tafovutlarda, keskin o'zgarishi mumkin (7-sxema).



7-sxema

Tioglikol kislota gidrazidlarining bir qator aldozalar bilan ilgari ma'lum bo'lmagan kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishini o'rganish maqsadida [19] ish mualliflari ularning konfiguratsion izomeriyaga uchrash qobiliyatini hamda tetragidropiran va 1,3,4-tiadiazolin tautomer shakllarda mavjud bo'lish imkoniyatlarini aniqladilar:



8-sxema

Tioglikol kislota gidrazidining aldozalar bilan D₂O da kondensatlanish mahsulotlarining deyarli hammasida "tetragidropiran-tiadiazin" murakkab tautomer muvozanat qaror topadi, bu esa eritmalarda bunday olti a'zoli tautomer shakllarning termodinamik barqarorligini ko'rsatadi, bundan faqat A tuzilishli ramnoza (III B) mustasno bo'lib, u eritmada ikkita α,β-stereoizomer shaklda uchraydi. Bu birikmalar radioprotektorli preparatlar va kompleks birikmalarning o'z-o'zidan hosil bo'lish jarayonini nazorat qiluvchi nanozarrachalar tuzilishini va o'lchamini boshqaradigan asl metallar kolloid zarrachalarining kompleksonlari sifatida qo'llaniladi [19].

**Фойдаланилган адабиётлар рўйхати**

1. Tursunov, M. A., Umarov, B. B., Abdiyev, B. S., & Ganiyev, B. S. (2021). Synthesis, IR, ¹H NMR spectroscopy and X-RAY diffraction analysis of benzoylacetic aldehyde aroylhydrazones. *Elementary Education Online*, 20(5), 7246-7246.
2. Umarov, Baqo, et al. "Learning with EPR and IR-A structure of the copper (ii) in formylpinacoline and benzoylacetic aldehyde aroyilhidrazones." *Scientific Bulletin of Namangan State University* 1.1 (2019): 37-43.
3. Umarov, B. B., M. A. Tursunov, and V. V. Minin. "Kompleksy s proizvodnymi ketoal'degidov i ketoefirov." (2016).
4. Турсунов, М. А., & Умаров, Б. Б. (2018). Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот. *Universum: химия и биология*, (3 (45)), 41-44.
5. Tursunov, M. A., B. B. Umarov, and K. G. Avezov. "Copper (II) complexes with aroylhydrazones of ethyl ether 5, 5-dimethyl-2, 4-dioxohexanoic acid." *Development of science and technology. Scientific and technical journal* 2 (2018): 71-75.
6. Турсунов, М. А., et al. "Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с ароилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты." (2020): 78-90.
7. Umarov B. et al. Learning with EPR and IR-A structure of the copper (ii) in formylpinacoline and benzoylacetic aldehyde aroyilhidrazones //Scientific Bulletin of Namangan State University. – 2019. – Т. 1. – №. 1. – С. 37-43.
8. кароматов сардор аминович, and мурод амонович турсунов. "5, 5,-диметил-2, 4-диоксогексан кислота метил эфирина квант-кимёвий ҳисоблаш." *ta'lim va rivojlanish tahlili onlayn ilmiy jurnali* 2.3 (2022): 246-249.
9. Avezov, K. G., Umarov, B. B., Tursunov, M. A., Minin, V. V., & Parpiev, N. A. (2016). Copper (II) complexes based on 2-thenoyltrifluoroacetone aroyl hydrazones: Synthesis, spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 42(7), 470-475.
10. кароматов с. а., турсунов м. а. 5, 5,-диметил-2, 4-диоксогексан кислота метил эфирина квант-кимёвий ҳисоблаш //ta'lim va rivojlanish tahlili onlayn ilmiy jurnali. – 2022. – т. 2. – №. 3. – с. 246-249.
11. Ниёзов Э. Д., Кароматов С. А., Илхомов А. А. У. Модификаторы полимерной акриловой матрицы //Science and Education. – 2020. – Т. 1. – №. 9. – С. 118-128.
12. СА Кароматов, МА Турсунов 5,5-диметил-2, 4-диоксогексан кислота метил эфирина квант-кимёвий ҳисоблаш. Таълим ва ривожланиш таҳлили онлайн. 2022. Т.2. №3. –С. 246-249
13. Умаров Б. Б., Аvezov К. Г., Турсунов М. А. Структура и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина //Бухоро давлат университети илмий ахбороти. – 2015. – №. 1. – С. 22-28.
14. Amonovich, Tursunov Murod, Sevinchova Dilobar Nematovna, Avezov Kuvondik Giyasovich, Umarov Bako Bafayevich, Ganiyev Bakhtiyor Shukurullayevich, and Savriyeva Nigina Qahramon Qizi. "Synthesis and ESR Spectroscopy Complexes of Copper (II) with



- Acyl-and Aroylhydrazones of Methyl Ester of 5, 5-Dimethyl-2, 4-Dioxohexanoic Acid." *American Journal of Heterocyclic Chemistry* 6, no. 2 (2020): 24-29.
15. Umarov B. B. et al. Synthesis and crystal structure of nickel (II) complex based on 2-trifluoroacetylcycloalkanone benzoylhydrazones // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2014. – Т. 40. – №. 7. – С. 473-476.
 16. Tursunov, M. A., B. B. Umarov, and K. G. Avezov. "Copper (II) complexes with aroylhydrazones of ethyl ether 5, 5-dimethyl-2, 4-dioxohexanoic acid." *Development of science and technology. Scientific and technical journal* 2 (2018): 71-75.
 17. Аvezов К. Г., Умаров Б. Б. Комплексы меди (II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов: синтез, ИК, ЭПР спектроскопия и РСА // *Universum: химия и биология*. – 2017. – №. 2 (32). – С. 39-44.
 18. Умаров, Б. Б., Аvezов, К. Г., Турсунов, М. А., Севинчов, Н. Г., Парпиев, Н. А., & Александров, Г. Г. (2014). Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля (II) на основе бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов. *Координационная химия*, 40(7), 415-415.