

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
TABIIY FANLAR FAKULTETI**

KIMYO KAFEDRASI
5140500-kimyo ta'lim yo'nalishi

JO'RAYEV AZIZ TUROB O'G'LI

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

**BENZOILSIRKA AL'DEGID
AROILGIDRAZONLARI SINTEZI VA
ULARNING TUZILISHINI O'RGANISH**

Ilmiy rahbar

k.f.n., dots. N.G. Sevinchov

Himoya qilishga ruxsat etildi.

“ ____ ” ____ 2020 yil

Kafedra mudiri

k.f.n., dots. H.T. Avezov

Fakultet dekani

dots. H.T. Artiqova

Buxoro – 2020

MUNDARIJA

	KIRISH	4
	ADABIYOTLAR TAHLILI	
1.1.	Ketoaldegidlar va ketoefirlarning atsil- va aroilgidrazonlari qatorida tautomeriya	8
1.2.	para-[bis-1,4-(4,4,4-triflor butandion-1,3)]-benzol tuzilishini spektral tadqiqotlari.....	14
1.3.	Aroilsirka aldegidlari bilan benzoilgidrazin kondensatlanish mahsulotlari tautomeriyasi	15
1.4.	β -ketoal'degidlarning N,N-dialmashingan gidrozinlar bilan o'zaro kondensatlanishi va mahsulotlarini tuzilishi.....	17
1.5.	Ketoal'degid atsilgidrazonlari asosidagi kompleks birikmalar.....	22
1.6.	Salitsil al'degid hosilalarini Cu(II), Co(II) va Ni(II) ionlari asosida kompleks birikmalari tuzilishi va katalitik xossalari.....	23
	EKSPERIMENTAL QISM	
2.1.	Reaktivlarni tozalash va tadqiqot usullari.....	31
2.2.	Ketoefir aroilgidrazonlari sintezi	33
2.2.1.	Benzoilsirka alidegid (3-fenil-3-oksoopropanal) aroilgidrazonlari sintezi.	33
	a) Benzoilsirka al'degid (3-fenil-3oksopropanal) benzoilgidrazoni sintezi.	33
	b) Benzoilsirka (3-fenil-3oksopropanal) para-metilbenzoilgidrazoni sintezi.....	33
	OLINGAN NATIJALAR TAHLILI	
3.1.	Ketoal'degid aroilgidrazonlarining tuzilishi	35
3.2.	Aromatik ketoaldegidlar (benzoilsirka aldegid) aroilgidrazonlari qatorida tautomeriya	35
	XULOSA.....	44
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	45

«TASDIQLAYMAN»

Kafedra mudiri _____

«__»__2019_yil

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
BITIRUV MALAKAVIY ISHI BO'YICHA TOPSHIRIQ

1. Kafedra Kimyo
 2. Ish mavzusi Benzoilsirka al'degid aroilgidrazonlari sintezi va ularning tuzilishini o'rganish
 3. Bajaruvchi Jo'rayev Aziz Turob o'g'li
 4. Ilmiy rahbar k.f.n., dots. N.G. Sevinchov
- Universitetning 2019 yil №_____ sonli buyrug'i asosida tasdiqlangan.
5. Yakunlangan ishning topshirish muddati 2020 yil
 6. Bitiruv malakaviy ishni bajarish uchun talabaga berilgan topshiriqlarning qisqacha mazmuni va bajarish muddati
 - a) Mavzuga oid adabiyotlar yig'ish va ularni tahlil etish oktyabr 2019 yil
 - b) Ish uchun zarur reaktivlarni topish va ularni tozalash dekabr 2019 yil
 - s) Benzoilsirka al'degidini sintez qilish, uni tozalash va tuzilishini o'rganish fevral 2020 yil
 - d) Benzoilsirka al'degid aroilgidrazonlarini sintez qilish mart 2020 yil
 - e) Sintez qilingan ligandlarning tuzilishini o'rganish aprel 2020 yil
 - j) Bitiruv malakaviy ishini himoyga tayyorlash may 2020 yil
 7. Chizmalar miqdori 6 ta jadval, 4 ta rasm, 9 ta sxema
 8. Topshiriq berilgan vaqt 2019 yil
 9. Bitiruv malakaviy ishi himoya qilingan kun _____
- va davlat Attestasiya Komissiyasi tomonidan qo'yilgan baho _____

Bakalavr imzosi _____

KIRISH

Kimyo sanoatining tez sur'atlar bilan rivojlanishi, havo va tuproq ekologiyasini buzilishi, shuningdek, yer maydoni va suv resurslari kabi tabiiy manbalarining cheklanganligi insoniyatning oziq-ovqat, qishloq xo'jaligi mahsulotlariga bo'lgan talablarini yildan-yilga ortib borayotganligi yerdan oqilona foydalanish, yerlarning meliorativ holatini va tuproq unumdorligini oshirish orqali ekinlar hosildorligini ko'paytirishga katta ahamiyat berilmoqda. Yerlari hosildorligini pasayib borishini bartaraf etadigan, hamda qishloq xo'jalikda yetishtiriladigan o'simliklar hosildorligini oshirishga xizmat qiladigan, arzon, resurs tejamkor, mahalliy xom ashyolardan, chetdan olib kelmay o'zimizda sintez qilinib, valyutani tejaydigan, nisbatan sodda tarkibli hamda atrof-muhit va iste'molchilarga salbiy ta'sir ko'rsatmaydigan stimulyatorlar yaratish bugungi kunning dolzarb masalalaridan hisoblanadi.

Dunyoda o'simliklar o'sishini tezlashtiruvchi va hosildorlikni oshiruvchi kimyoviy vositalar sintez qilishda kompleks birikmalar kimyosi yo'nalishining hissasiga to'g'ri keladi. Shu tufayli tridentat ligandlar va 3d-metall ionlari asosida yangi biologik faol moddalar (stimulyator) yaratishni nazariy va amaliy masalalarini yechish uchun ma'lum tarkib va tuzilishli metallokomplekslarni yo'naltirilgan sintez qilish yo'llarini izlashga katta ahamiyat kasb etadi. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasining uchinchi yo'nalishida «tarkibiy o'zgartirishlarni chuqurlashtirish va qishloq xo'jaligi ishlab chiqarishini izchil rivojlantirish, mamlakat oziq-ovqat xavfsizligini yanada mustahkamlash, ekologik toza mahsulotlar ishlab chiqarishni kengaytirish, agrar sektorning eksport salohiyatini sezilarli darajada oshirish» ga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada mamlakatimizda mavjud xom-ashyolar asosida paxta, g'alla, sabzavot va poliz ekinlari uchun yuqori samarali, ekologik toza, polifunksional ta'sirli o'simliklarni o'stiruvchi stimulyatorlarni yaratish muhim ahamiyat kasb etadi [1,2].

Ishning dolzarbligi. Kimyo sanoatida dikarbonil birikmalar hosilalari asosida kompleks birikmalarning maqsadli sintezini amalga oshirish muhim bo'lib, katalizatorlar, o'simliklarni o'stiruvchi moddalar, turli mikroorganizmlarga qarshi bakteritsid va fungitsidlar kabi yuqori samara beradigan preparatlarni olishda, yuqori samara beradigan mexanizmlarni ishlab chiqish zarur va turli sharoitlarda reaksiya selektivligini oshirish masalariga alohida e'tibor qaratmoq lozim. Shu maqsad bilan oraliq metallarning kompleks birikmalarini olish uchun keng ko'lamdagi turli terminal o'rinbosarlar saqlagan ko'pfunksional polidentat ketoal'degid ligandlarni sintez qilishning samarali usullarini yaratish dolzarb hisoblanadi.

Bugungi kunda Respublikamizda kimyo sanoati mahsulotlarini ishlab chiqarish va ularni iqtisodiyotning tarmoqlariga joriy etishga katta e'tibor qaratildi. Mazkur yo'nalishda amalga oshirilgan chora-tadbirlar asosida muayyan natijalarga, ayniqsa qishloq xo'jaligi ekinlarini himoyalash va o'sishini tezlashtiruvchi yangi preparatlarni yaratishning ilmiy asoslarini yaratishga erishildi. Ta'kidlash joizki, respublikamizda qishloq xo'jaligi ekinlarini himoyalash va o'sishini tezlashtiruvchi preparatlarni ishlab chiqarish etarli darajada emas. O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning Harakatlar strategiyasida «yuqori texnologiyali qayta ishlash tarmoqlarini, eng avvalo, mahalliy xom ashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni jadal rivojlantirishga qaratilgan sifat jihatidan yangi bosqichga o'tkazish orqali sanoatni yanada modernizatsiya va diversifikatsiya qilish», «prinsipial jihatdan yangi mahsulot va texnologiya turlarini o'zlashtirish» va «mamlakat oziq-ovqat havfsizligini yanada mustahkamlash, ekologik toza mahsulotlar ishlab chiqarishni kengaytirish» ga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada milliy iqtisodiyotning etakchi tarmoqlarini, jumladan, kimyo sanoatini rivojlantirishda, yo'naltirilgan organik sintez asosida yangi ligandlar olish va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarini qo'llash dolzarb vazifalardan bo'lib, muhim ahamiyat kasb etadi[1-3].

Ilmiy tadqiqot ishining asosiy mazmuni: Sintez qilingan erkin ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolligi, kimyoviy va katalitik xossalari butunlay boshqa yo'nalishlarda o'zgarishini ta'minlaydi. Chunki markaziy atom ligandlarning donor atomlari bilan mustahkam donor-akseptor bog'lar tizimi bo'ylab elektron almashinuv sodir bo'ladi. Natijada butun kompleks birikma molekulasi ichida yaxlit koordinasion sfera hosil bo'ladi va bu hodisa "koordinasion birikmalarning elektron effekti" deyiladi. Elektron effekt ta'sirida olingan kompleks birikmalarning termodinamik va kinetik xossalari o'zgaradi. Metall aralashmalaridan ayrim ionlarni ajratib olish, bundagi ligandlarning selektivligini oshirish, tirik organizmlarni uchraydigan murakkab tuzilishdagi moddalar modellarini yaratish, ulardagi bioelementlarning ta'sirchanligini turli yo'nalishlarda o'zgartirish bu kundagi kimyogarlar oldiga qo'yilgan muhim muammolarning biri hisoblanadi. Shuning uchun ham bu xildagi polifunksional ko'p dentatli ligandlar bilan oraliq metallar koordinasion birikmalari tadqiqoti sintetik kimyoning o'ta dolzarb muammosi hisoblanadi [4-7].

Ishning maqsadi:

- benzoy kislota metil efiri va sirka al'degid o'zaro Klyayzen kondensatlanishidan benzoilsirka al'degidni sintez qilish;
- benzoilsirka al'degidining benzoy kislota gidrazidlari bilan o'zaro kondensatlanishini amalga oshirish;
- olingan yangi organik polifunksional tridentat ligandlarning tarkibi va tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullar yordamida tahlil qilash;
- olingan organik ligandlarning kristall holatda va eritmadagi tautomer shakllarini isbotlash.

Asosiy tadqiqot usullari: element analiz, IQ-, YaMR-¹H va rentgenstruktur analiz (RSA) tadqiqotlar.

Ishning ilmiy yangiligi: benzoilsirka al'degidi (3-fenil-3-oksipropan al'degid) ning benzoy kislota gidrazidlari bilan kondensatlanishi amalga oshirildi, olingan birikmalarning qattiq holatda va eritmadagi tautomer tuzilishlari IQ-,

YaMR- ^1H va RSA analiz usullari yordamida o'rganildi. Sintez qilingan tridentat ligandlarning kompleks hosil qilish imkoniyatlari aniqlandi.

Ishning ilmiy va amaliy ahamiyati shundan iboratki, benzoilsirka al'degid (3-fenil-3-oksiopropan al'degid) bilan aroilgidrazidlarning o'zaro kondensatlanish mahsulotlarining geometrik tuzilishi gidrazon, chiziqli yengidrazin va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda bo'lishi isbotlandi. Ketoal'degidlarning aroilgidrazonlari kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi (CDCl_3) eritmasida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer muvozanatda, qutbli erituvchilar DMSO- d_6 dagi eritmasida esa tautomer shakllar yanada murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo'lishini IQ- va YaMR- ^1H spektroskopiya usullari yordamida aniqlandi.

Ishning hajmi va tuzilishi. Bitiruv malakaviy ishi 51 betdan iborat bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan. Ishda 9 ta sxema, 6 ta jadval, 4 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 54 nomdagi adabiyotlardan foydalanildi.

ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. Ketoal'degidlar va ketoefirlarning atsil- va aroilgidrazonlari qatorida tautomeriya

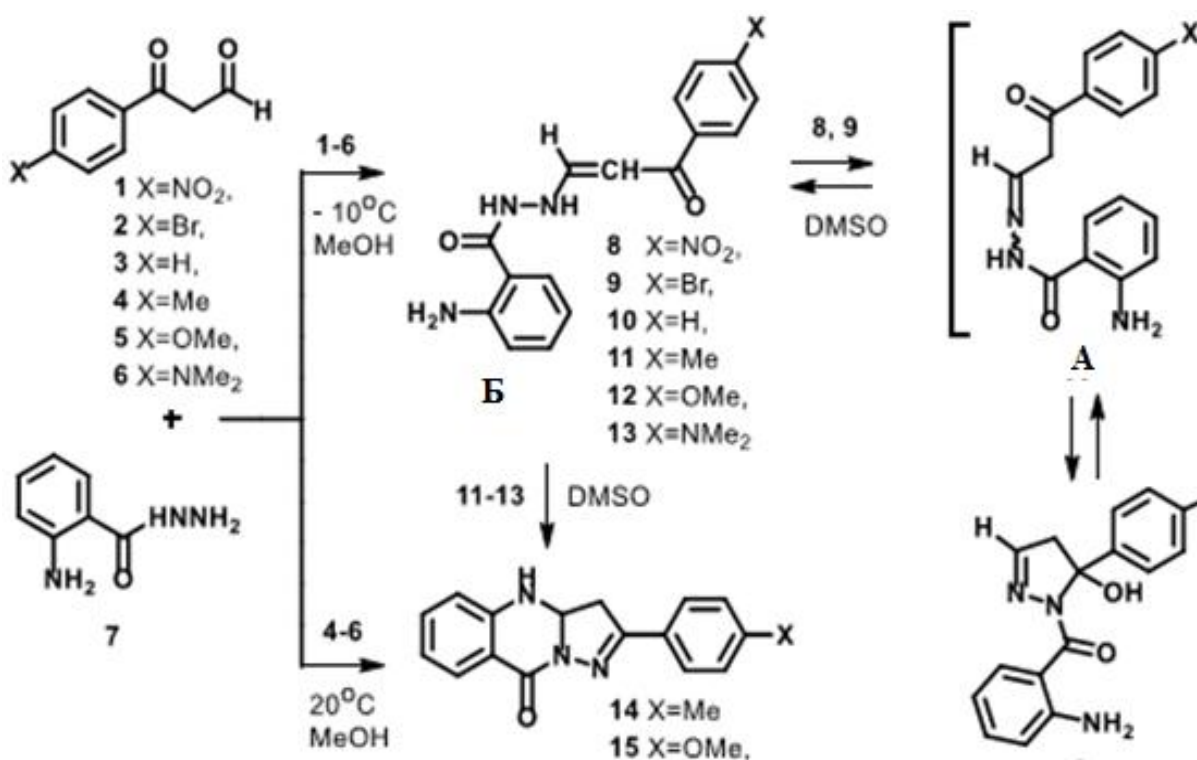
β -dikarbonil birikmalar keto-yenol tautomer muvozanatga ega bo'lgan sistemalar hisoblanadi. Oxirgi yillarda olimlarning diqqati *trans*-yenol shaklning paydo bo'lishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatga, yenol shakllarning *o*-atsil hosilalari allotropiyasi muammolariga qaratilmoqda. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan metilen ($-\text{CH}_2-$) guruhi, boshqa organik ligandlardan farqli o'laroq, H-atomlarining yuqori harakatchanligi va CH-kislota xossalariga ega bo'ladi. Aralash β -dikarbonil birikmalarning atsilgidrazonlari $\text{RCOCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$ uchun halqa-zanjir muvozanatning mavjud bo'lishi xarakterlidir, unda 5-gidroksi-pirazolin halqa shaklda, gidrazon yoki yengidrazin shakl esa ochiq tautomer ko'rinishida namoyon bo'ladi. Bunday o'zgarishlar qonuniyatlarining o'rganilishi ularning fizik-kimyoviy xossalarini talqin qilish uchun zarurdir [4-5].

Ushbu halqa-zanjir muvozanatning holatini aniqlovchi omillarni aniqlash maqsadida olimlar tomonidan atsilgidrazonlarning turli formil- va aroilsirka al'degidlar bilan kondensatlanish mahsulotlari o'rganildi. Masalan, [5] prof. S.I. Yakimovich boshchiligidagi SP(b)DU xodimlari aroilsirka aldegidlarning 2-aminobenzoy kislota gidrazidi bilan ta'sirlanishini o'rgandilar. Aroilsirka aldegidlarining (1-6) *orto*-aminobenzoy kislota (7) bilan kondensatlanish mahsulotlari chiziqli (gidrazon **A** va engidrazin **B**) hamda halqali – besh a'zoli (5-gidroksi-2-pirazolin **C**) va yetti a'zoli (1,2,4-triazipin) shakllarda mavjud bo'la oladigan birikmalar hisoblanadi (1-sxema).

Mualliflarning ta'kidlashicha, reaksiya metil spirtida -10°C haroratda olib borilganda, 1:1 molyar nisbatdagi aroilsirka aldegidlarning (1-6) gidrazid (7) bilan o'zaro ta'sirlanishi formil karbonili ($\text{C}=\text{O}$) hisobiga 100%-li regiosektivlik bilan kondensatlanish boradi.

Hosilalar esa (8-13) **B** engidrazin shaklda ajralib chiqishi kuzatildi. Kondensatlanish mahsulotlarining (8 – $\text{X} = \text{NO}_2$, 9 – Br) DMSO- d_6 da xona haro-

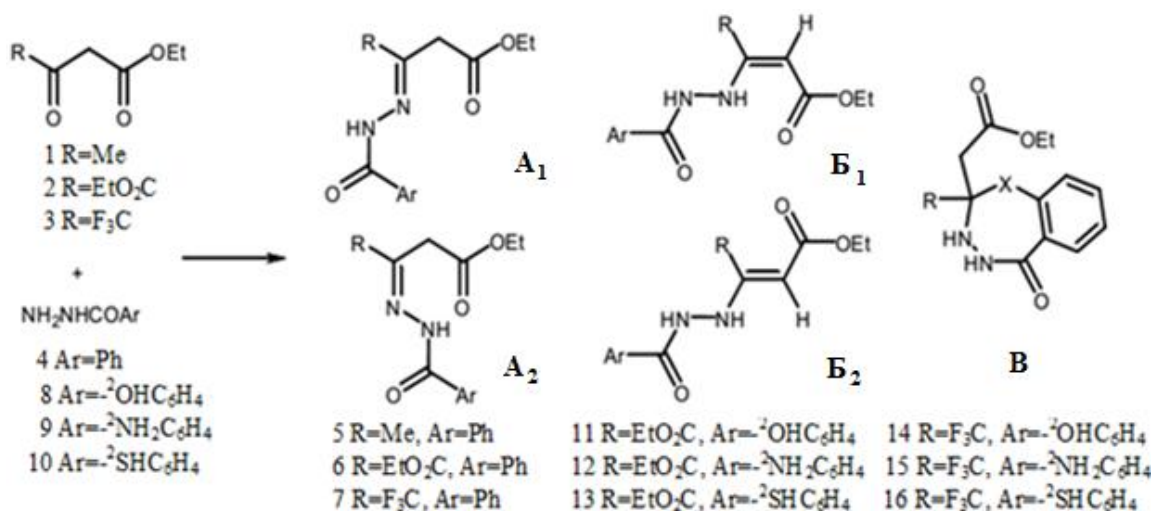
ratida saqlanishi natijasida engidrazin **B** va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin **S** shakllar ishtirokida halqa-zanjir muvozanati qaror topgan. Elektrondonor o‘rinbosarli hosilalarda (11-13) esa uchta kondensirlangan halqali birikmalarga (14-16) to‘liq yoki qisman tautomer muvozonat o‘tishlar sodir bo‘ladi. Bunday tautomer o‘tishlar jarayoni bir qator chiziqli va halqali tuzilishlarni hosil bo‘lishi orqali amalga oshadi [5].



Sankt-Peterburg Harbiy-tibbiyot akademiyasining prof. V.V. Alekseev boshchiligidagi tadqiqotchilari [6] ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiya usuli bilan quyidagi ilmiy izlanishlarni amalga oshirishdilar, ya'ni atsetosirka efirining aroilgidrazinlari (5) DMSO- d_6 da to‘rt komponentli muvozanatni ko‘rsatib, ularda gidrazon shaklning A_1 , A_2 va engidrazin shaklning B_1 , B_2 geometrik tuzilish izomerlari mavjud bo‘ladi (2-sxema).

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 aromatik kislotalar gidrazidlarining ($X=\text{O}$, NH , S) reaksiyalarida etti

aʼzoli halqali geterotsikl uglerodi ishtirokida halqa-zanjir muvozanat mavjud boʻlishi mumkin. 2-Gidroksi- (11) va 2-aminobenzoy (12) kislotalar gidrazidlari



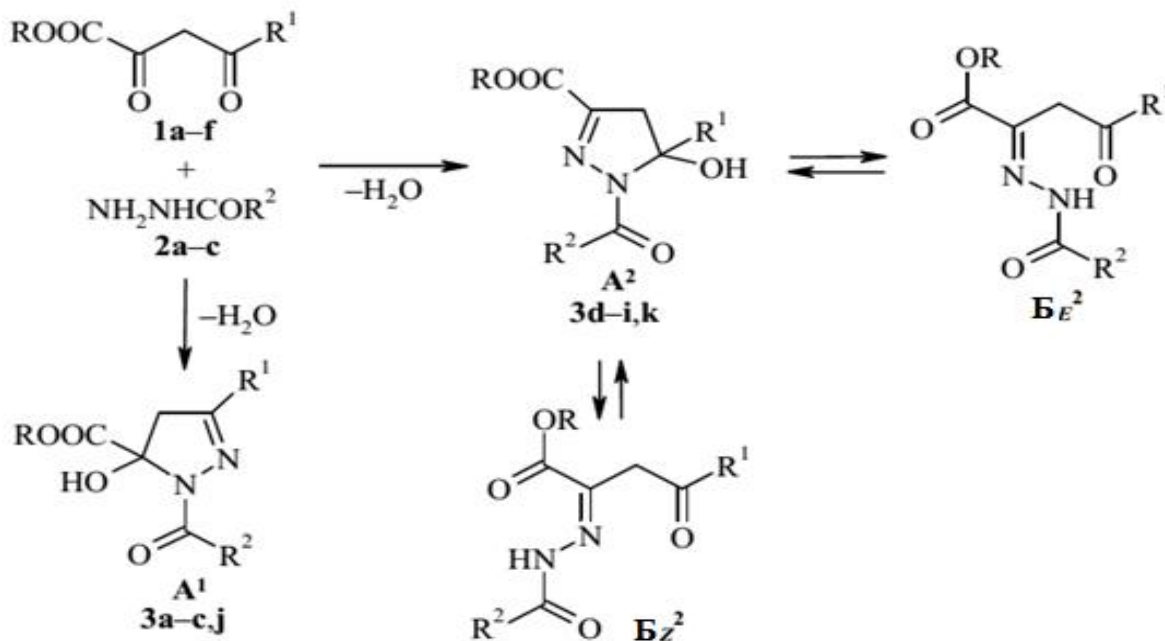
2-sxema

bilan (2) birikmaning kondensatlanish mahsulotlari DMSO-d₆ erituvchida A₁ va A₂ gidrazon shakllari diastereomerlarning aralashmasi sifatida mavjud boʻladi, 2-merkaptobenzoy kislota ning gidrazidi (13) bilan kondensatlanish mahsulotida esa halqali etti aʼzoli shakl C toʻliq ustun turadi. Trifloratsetosirka efirining tegishli hosilalarida (14-16) ham oxirgi mahsulotlarda A₂ gidrazon shakldan A₂ va C shakllar orasidagi halqa-zanjir muvozanatgi oʻtilishi kuzatiladi; 2-merkaptobenzoy kislota gidrazid (16) bilan kondensatlanish mahsuloti uchun yana halqali shaklning (C) toʻliq ustunligi kuzatiladi.

Umumiy formulasi MeOOCOCH₂COC₆H₄X boʻlgan aroilpirovino kislota efirlari bilan gidrazidlarning reaksiyasi murakkab efir guruhiga qoʻshni turgan C=O bogʻ boʻyicha, aromatik yadroning elektron xossalariidan qatʼiy nazar 100%-li regioselektivlik bilan amalga oshadi [6-9].

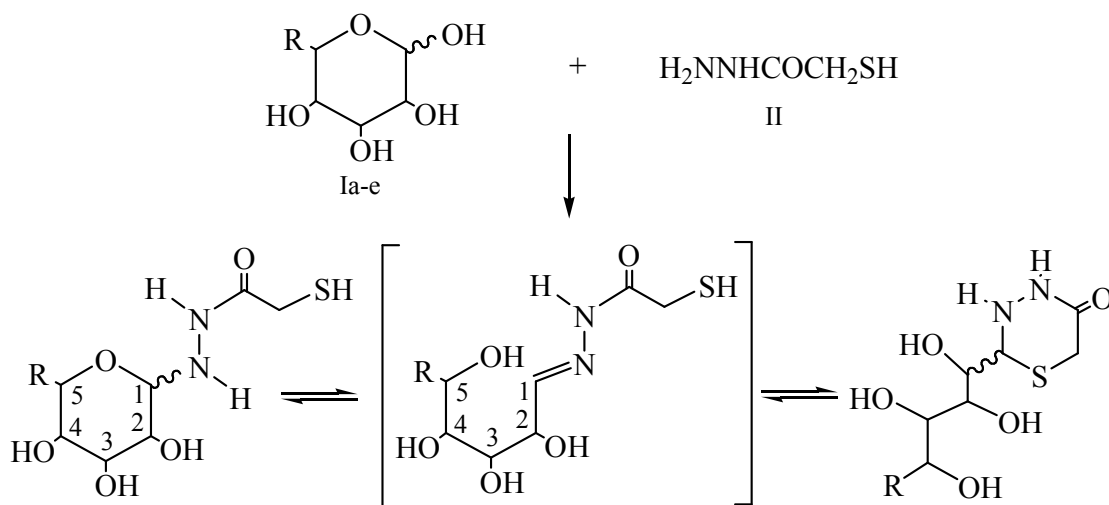
Alifatik kislotalar efirlari (1a-f) bilan gidrazidlarning (2a-s) reaksiyasi [6] ish mualliflari tomonidan oʻrganildi. Asosiy nukleofil reagent sifatida ular benzoilgidrazinni (2b) qoʻlladilar. Reaksiya yumshoq sharoitda oʻtkazildi, reagentlarning ekvimolyar miqdorlari metil spirtida aralashtirildi. Reaksiyaning oxiriga etganligi yupqa qatlamli xromotografiya (YuQX) usuli yordamida nazorat qilindi. Erituvchi yoʻqotilgandan keyin reaksiya mahsuloti ¹H va ¹³C YaMR spektroskopiya yordamida tahlil qilindi. Tadqiqotlar koʻrsatdiki, azotli

nukleofillarga ega bo'lgan ikkita turli tabiatli karbonil guruh C=O bog'larni saqlovchi nosimmetrik 1,3-dikarbonil birikmalar reaksiyasining regioyo'naluvchanligi, ahamiyatsiz deb hisoblangan strukturali tafovutlarda, keskin o'zgarishi mumkin.



3-sxema

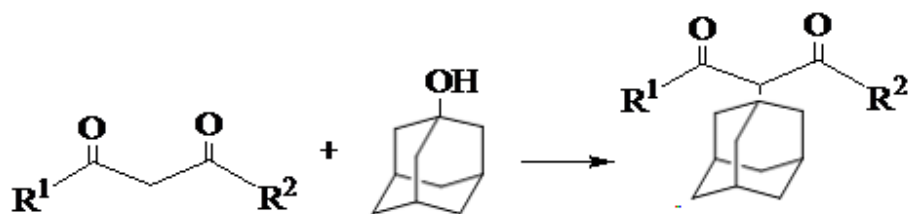
Tioglikol kislota gidrazidlarining bir qator aldozalar bilan ilgari ma'lum bo'lmagan kondenslanish mahsulotlarining tuzilishini o'rganish maqsadida [5] ish mualliflari ularning konfiguratsion izomeriyaga uchrash qobiliyatini hamda tetragidropiran va 1,3,4-tiadiazolin tautomer shakllarda mavjud bo'lish imkoniyatlarini aniqladilar (4-sxema):



4-sxema

Tioglikol kislota gidrazidining aldozalar bilan D₂O da kondensatlanish mahsulotlarining deyarli hammasida “tetragidropirantiadiazin” 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 [5-10].

Organik sintezda adamantil saqlovchi β -dikarbonil birikmalarning qo’llanilishi, ayniqsa ular asosida geterotsiklik biologik faol moddalarni olish nuqtai nazaridan ancha istiqbolli yo’nalish hisoblanadi [11]. Shu maqsadda A. Turmasova va V. Konshin β -diketonlar, ketoefirlar yoki malon kislotaning hosilalarini adamantanning brom- va gidroksi-hosilalari bilan alkillash reaksiyasini o’tkazdilar. Ular tomonidan metallarning triflatlari (Se(OTf)₃, Ga(OTf)₃, In(OTf)₃, Cu(OTf)₂) ishtirokida 1,2-dixloreten muhitida 1-adamantol bilan β -dikarbonil birikmalarni adamantillash usuli taklif qilindi (5-sxema):



$R^1=CH_3, R^2=CH_3$; $R^1=CH_3, R^2=OC_2H_5$; $R^1=C_6H_5, R^2=C_6H_5$; $R^1=C_6H_5, R^2=OC_2H_5$; $R^1=OC_2H_5, R^2=OC_2H_5$.

5-sxema

Oxirgi mahsulotlar dastlabki gidrolizdan va erituvchini yo’qotishdan keyin kolonkali xromatografiya bilan ajratib olindi.

Boshqa maqolada [14] mualliflar adamantan yadrosini saqlovchi ketoefirlar va ketokislotalar sintezi bo’yicha adabiyotlarda keltirilgan ma’lumotlarni umumlashtirdilar va uning tahlilini o’tkazdilar hamda bunday sinf birikmalarining biologik faolligini qayd etib o’tdilar. Taqdim etilgan ma’lumotlar tahlili adamantil

saqlovchi ketokarbon kislotalar va efirlarning qo'llanilishi, ayniqsa ular asosida biologik faol birikmalarni sintez qilish istiqbollari haqida dalolat beradi. Adamantil saqlovchi α -ketokislotalar sintezining muhim yo'nalishi sifatida mualliflar CH-kislotalarni atsillash uchun triforsirka kislota triformetansulfokislota sistemasi-ning qo'llanilishini ko'rsatdilar. Bizga ma'lumki, kislotali muhitda RCH_2COOH karbon kislotalardan β -ketokislotalarning selektiv olinishi to'g'risidagi ma'lumotlar adabiyotlarda mavjud emas.

Mualliflar [12-14] tomonidan etil-3-okso-poliftoralkil-2-etoksimetiliden-propionatlar bilan etoksimetiliden o'rinbosar bo'yicha etilendiaminni kondensatlash orqali yangi tetradentat ligandlar olindi va ular asosida metallokompleks birikmalar olindi. Bitta diamin molekulasi ikkita efir molekulasini bilan etoksimetiliden qoldiq bo'yicha kondensatlanishi natijasida efirlar (I a, b)etilendiamin bilan dietil-2,2¹-[etan-1,2-diilbis(aminometiliden)]-bis(3-poliftoralkil-3-oksipropion) kislotalari (II a, b) hosil qiladi. IQ- va YaMR spektrlari (II a, b) efirlarning termodinamik barqaror E,E- va E,Z-izomerlar ko'rinishida mavjud bo'lishini ko'rsatdi. Olingan efirlar (II a, b) Cu(II), Ni(II), Co(II) ionlari bilan LM tarkibli kompleks hosil qilish xossalarini namoyon qildilar, bu yerda L –ikki marta deprotonlangan ligand qoldig'i.

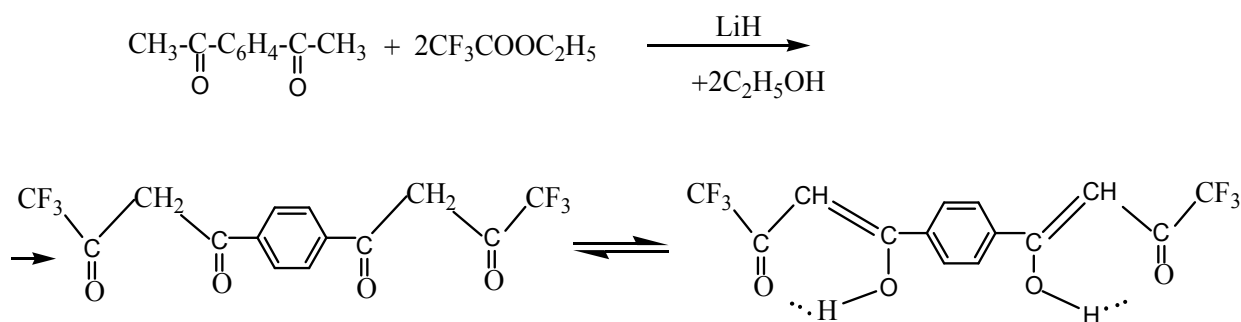
Mualliflarning fikriga ko'ra, koordinatsiyalanish uchta har xil yo'llar bilan amalga oshishi mumkin. Lekin ular rentgenstruktur analiz bilan nikel (II) dietil-N,N¹-[etilenbis-2-aminometiliden-4,4,5,5,6,6,6-heptaftor-3-oksoheksanoat]molekulasida (III b) koordanitsion bog'lanish metall ioni va etilendiamin ko'pri-chasining azot atomlari hamda ftoratsil guruhning kislorod atomlari orasida hosil bo'lishini isbotlab berdilar.

1.2. *para*-[bis-1,4-(4,4,4-triflor butandion-1,3)]-benzol tuzilishini spektral tadqiqotlari

So'ngi o'n yilliklar davomida tarkibida ftortutgan organik birikmalar sintezi ortib bormokda. Bunda tabiiy organik birikmalar tarkibiga trifloralkil yoki perftoralkil o'rinbosarlari ishtiroki ko'zda tutilgan [15-18].

Tarkibida ftorli o'rinbosarlar tutgan tetrakarbonil birikmalar sintezi odatda Klyayzen kondensatlanishi orqali amalga oshiriladi, ammo bu jarayon absolyut etanol muhitida olib borilishi bilan birmuncha qiyinchilik tug'diradi va ko'p vaqt talab etadi. Bundan tashqari reaksiya natriy metilati yoki natriy etilati ishtirokidagina amalga oshadi, hamda reaksiya unumi ancha past bo'ladi.

Bizning modifikatsiyalangan usulimiz Klyayzen kondensatlanishidan farqli ravishda *para*-diatsetilbenzolni triflorsirka kislota etil efiri bilan geksan muhitida litiy gidridi ishtirokida xona haroratida o'zaro 1:2 nisbatda ta'siri natijasida amalga oshirildi. Ajratib olingan modda sarg'ish rangli, aniq suyuqlanish harorati va organik qutbli erituvchilarda yaxshi erishi bilan ajralib turadi (6-sxema):



6-sxema

Olingan yangi modda eritmada keto-enol tautomer shakllarda bo'lishi mumkin. Uning qattiq holdagi namunasining KBr bilan presslangan tugmachasidan IQ spektri olinganda $2950\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ sohada aromatik halqa va -CH= guruhlariga mos bo'lgan $\gamma(\text{C-H})$ valent tebranish chastotalari kuzatiladi. Trifloratsetil guruhining karbonili erkin holda bo'lganda $1730\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ sohada intensiv yutilish chizig'i qayd qilinishi lozim edi.

Bizning namunamizda bu valent tebranish chastotasi 1680 cm^{-1} sohagacha siljigan va yuqori chastotali soha $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida kengaygan yutilish bis-tetraketon molekulasi enollashganini va uning kuchli ichki molekulyar

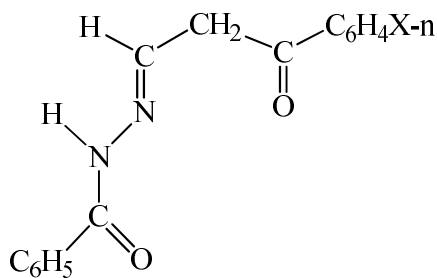
vodorod bogʻ (IMVB) hosil qilganini koʻrsatadi. Olingan moddaning PMR spektri DMSO- d_6 eritmasida oʻrganilganda uning toʻliq keto-enol shakldagi tautomer holatda ekanligiga ishonch hosil qildik. Birikmaning eritmada olingan PMR spektridagi δ 8,07 m.h maydonidagi umumiy intensivligi 4 ta H ga mos keluvchi multiplet signallar aromatik halqadagi protonlarga taʼluqli boʻlib, unga nisbatan kuchliroq maydonda (δ 11,6 m.h) 2 ta H ga teng intensivlikdagi singlet signal qayd qilindi. Bu signal enollashgan β -diketon fragmentidagi $-\text{CH}=\text{vinil}$ protonlariga toʻgʻri keladi. Odatda OH- guruh protonlari δ 5,6-6,8 m.h maydonida kuzatiladi. Ammo biz oʻrganaётgan namunaning PMR spektridagi δ 14 m.h maydonidagi umumiy intensivligi 2 ta H ga mos keluvchi birmuncha kengaygan signal benzol halqasi va kuchli elektron akseptor trifloratsetil guruhi taʼsirida enollashgan O-H guruh bogʻining qutblanganligini va IQ spektr xulosasiga koʻra IMVB mavjudligini koʻrsatadi.

Eksperimental olingan PMR spektrini nazariy jihatdan tuzilgan tetraketon shakl (A) va bis-keto-enol (B) tautomer shakllarning PMR spektrlari bilan solishtirilganda biz sintez qilgan yangi modda haqiqatdan ham enollashgan tautomer shaklda ekanligi haqidagi xulosamizni tasdiqladi. Bizning fikrimizcha va adabiyatlarda keltirilgan tadqiqotlar natijalariga qaraganda [17-18] olingan chiziqli *para*-[bis -1,4-(4,4,4- triflor butandion-1,3)]- benzol molekulasining eritmadagi enol shakli (B) IMVB hosil qilib, barqarorlashgani bis- β β^1 -diketon (A) tautomer shaklga nisbatan energetik qulayroq boʻlib chiqdi.

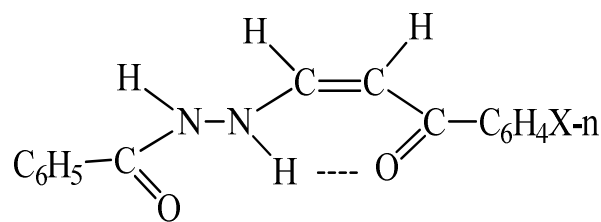
1.3. Aroilsirka alʼdegidlari bilan benzoilgidrazin kondensatlanish mahsulotlari tautomeriyasi

Ketoaldegidlarning azotli hosilalari selektiv kompleks hosil qiluvchi xususiyatlari bilan oraliq metallarning analitik reagenti sifatida qoʻllaniladi. Ular eritmada turli tautomer shakllarida boʻlish qobiliyatiga ega; imin va yenamin shakllar orasidagi tautomer muvozanati ancha yillar davomida oʻrganilgan. Bu ishda aroilsirka alʼdegidlari benzoilgidrazonlari (XI–XV) misolida ularning

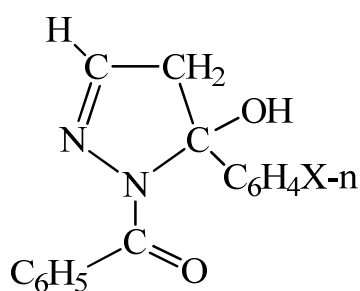
chiziqli tautomerlari bilan birga halqali 5-gidroksipirazolin shaklda bo'lishi mumkinligi muhokama qilinadi[19-24]:



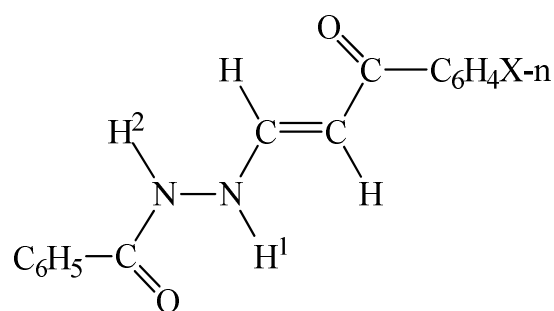
A



B¹



V



B²

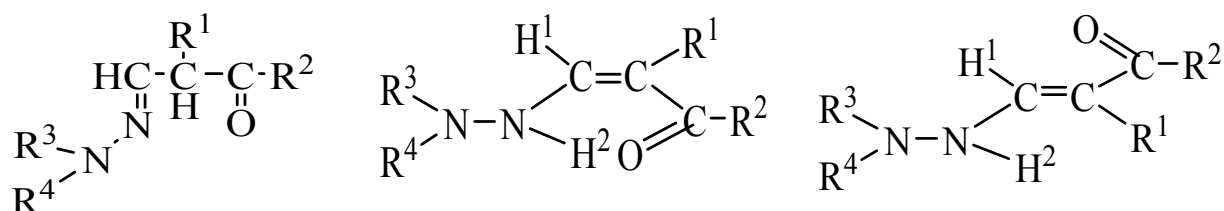
X = CH₃O (XI), CH₃ (XII), H (XIII), Br (XIV), NO₂ (XV).

Sintez qilingan birikmalarning piridin-d₅ dagi eritmasi gidrazon (A), *tsis* (B¹)- va *trans* (B²)-yengidrazin hamda halqali 5-gidroksipirazolin (V) shakllarda mavjud bo'lsa ham, yengidrazin shakl asosiy qismni tashkil etadi. DMSO-d₆ erituvchisida bu tautomeriya buzilib, XI–XV birikmalar asosan gidrazon (A) va yengidrazin (B) shaklning konfiguratsion izomerlari orasidagi muvozanatdan iborat, ammo halqali shakl (V) atigi bir necha foizdan iboratdir. Organik birikmalar tarkibidagi β-dikarbonil komponentining aromatik yadrosi *para*-holatidagi vodorod atomi o'rniga elektronakseptor o'rinbosarlarning kiritilishi yengidrazin (B) tautomer miqdorini oshiradi, biroq uning konfiguratsion (B¹ va B²) izomeriyasi orasidagi muvozanat ko'rsatilgan o'rinbosarlarning elektron va fazoviy tabiati bilan belgilanadi. Benzoilsirka aldegid benzoilgidrazoni (III) ning DMSO-d₆ dagi yangi tayyorlangan eritmasi PMR spektri olinganda gidrazon shakldagi CH₂-fragment protonlari δ 4,14 m.h. maydonida spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) J_{HH}

= 5,5 Gst. bo'lgan dublet shaklidagi signal namoyon qiladi, molekuladagi amid fragmentining (O=C-N-H) protonidan δ 11,71 m.h. sohasida singlet signal kuzatiladi. *Stis*-engidrazin (B^1) shaklga tegishli HC=CH protoni δ 5,90 m.h. hamda N^1H va N^2H protonlaridan tegishli ravishda δ 11,71 va 10,92 m.h. maydonlarida dublet ($J_{HH} = 7,5$ Gst.) signal qayd qilinsa, *trans*-engidrazin (B^2) shakl protonlari – δ 6,13 m.h. (NC=CH, $J_{HH} = 13,0$ Gst.), δ 9,57 m.h. (N^1H) va δ 10,92 m.h. (N^2H) maydonlarida rezonanslashadi. Shu birikmaning piridin-5 eritmasida olingan PMR spektrining o'ziga xosligi shundaki, halqali 5-gidroksi-pirazolin (V) shaklga xos 1-atilpirazolin fragmentning 4-uglerod atomi bilan bog'langan ikkita proton o'zaro fazoviy noekvivalent bo'lgani uchun ularning magnit qurshovi o'zgarib, kimyoviy ekvivalentligini ham yo'qotadi. Buning sababi pirazolin halqasidagi asimmetrik 5-uglerod atomining halqada borligi 4-metilen uglerod atomi protonlarinining diastereotopligini belgilaydi va bu signallar o'zida alohida informatsiya saqlaydi. Bir-biridan farqli ravishda tipik AV-sistema ko'rinishidagi signallar kuzatiladi; bu signallarning spektrdagi o'ri δ 2,98 va 3,30 m.h. maydoniga to'g'ri keladi, hamda ular orasidagi SSTK qiymati $J_{AV} = 20,0$ G kattalikka teng bo'ladi[24-25].

1.4. β -ketoal'degidlarning N,N-dialmashigan gidrozinlar bilan o'zaro kondensatlanishi va mahsulotlarini tuzilishi

β -ketoal'degidlarning azot saqlagan nukleofil reagentlar bilan kondensatlanishidan hosil bo'lgan mahsulotlarning tuzilish tutash yenamin shaklda bo'lish o'rganilgan [24-28].



Aroilsirka al'degid N,N-dialmashigan gidrazonlar (dimetilgidrazon) bilan alifatik va halqali β -ketoal'degidlarning kondensatlanish mahsulotlarini tuzilishi tadqiq qilingan.

β -dikarbonil birikma va azot saqlagan fragmentdagi o'rinbosarning fazoviy tuzilishi tautomer muvozanat holatiga ta'sir ko'rsatadi.

Dietilamin va izopropil guruhlari dimetilgidrazonlar va izopropilimin tautomer shakllarga o'tishga ta'sir qiladi.

Aroilsirka al'degid N,N-dialmashingan gidrazonlari kristall holatda va eritmada faqat enamin shaklda mavjud bo'ladi. Ularning KBr bilan presslangan tabletkasidan olingan IQ spektrida $1645-1585\text{ cm}^{-1}$ sohaga tegishli bo'lgan intensiv yutilish chiziqlari tutash C=O va C=C (Z) enamin shaklni qo'shbog'li valent tebranishlariga xos ekanligini ko'rsatadi [29-30].

Markazlari $3180-3270\text{ cm}^{-1}$ sohada bo'lgan keng ikkita yutilish chiziqlari N-H bog'ining valent tebranishlariga tegishli. Spektrlarning yupqa qatlamda olingan 3450 cm^{-1} sohada kuchsiz intensiv yutilish chiziqlarini kuzatilishi (E) izomer mavjud ekanligini ko'rsatadi.

Birikmaning CCl_4 eritmasi olingan PMR spektrida α -protonning $\delta\ 4,96$ (J-7,5 Gs) m.h. da dublet signal kuzatiladi. Qarama-qarshi holda joylashgan C=C bog'ining oxirgi H^1 proton signali $\delta\ 6,62$ m.h. da dubletlar dubletini (J-7,5 va 12,5 Gs) namoyon qildi.

Geteroatomning H^2 proton signali $\delta\ 9,8$ m.h. da kengaygan shaklda qayd qilinadi. Spektrning ko'rinishi to'liq (Z) enamin tuzilishga mos keladi. Ushbu birikmaning DMSO-d_6 eritmasidagi PMR spektrida α -protonning ikkita dublet signali $\delta\ 4,88$ (J - 7,00 Gs) va 5,3 m.h.da (J-12,00 Gs) kuzatiladi.

Ko'rinib turibdiki, bu erituvchida (Z) va (E) konfigurasion izomerlarida muvozanat enamin shakl tomonga siljiydi (Z) izomer (B_Z) proton signali $\delta\ 6,93$ m.h. sohada kvadruplet tuzilishga ega bo'ladi. Shu vaqtning o'zida (B_E) izomerdagi H^1 protonning signali $\delta\ 7,26$ m.h.da (J - 12,0 Gs) dublet ko'rinida bo'ladi. Bu N-H protonning molekulalararo almashinuvda ekanligini ko'rsatadi. Konfigurasion muvozanat Z enamin tomonga siljiydi. Vazelin moyida olingan qolgan birikmaning IQ spektrida C=O, C=C va N-H bog'lanishda. Valent tebranish chastotalari 1685 , 1645 va 3240 cm^{-1} da kuzatiladi. Birikmaning CCl_4 eritmasidagi PMR spektrida H^1 protoni ikkita dublet $\delta\ 6,80$ (J - 12,4 Gs) va 7,33 (J-13,6 Gs)

m.h.da: birinchisi enamin shakl (Z) izomer (B_Z), ikkinchisi E izomer B_E namoyon qiladi. Z izomerning xelat ichki molekulyar vodorod bog'i ta'sirida N-H bog'ining signallari δ 9,16 va 5,38 m.h. da kuzatiladi.

Alifatik β -ketoal'degidlarning dimetilgidrazonlari gidrazon (A) va engidrazin (B) tautomer shakllar aralashmasi holatidagi suyuq birikmalardir. Yupqa qatlamda olingan IQ spektrlarida 1710, 1650 va 1590 cm^{-1} sohada yutilish chiziqlari kuzatiladi. Birinchi chiziq gidrazon shakl (A) ning C=O bog'i valent tebranishlarga, ikkita keyingisi esa birikma spektriga o'xshash bo'lib, engidrazin (B_Z) shaklning qo'shbog' valent tebranishlarga taa'luqli. Dimetilgidrazonlar (III, V, VI) kristall moddalar bo'lib, (Z) engidrazin (B_Z) tuzilishda bo'ladi. Ularning vazelin moyida olingan IQ spektrida (XII-XIII) birikmalarning spektrlariga o'xshash bo'ladi.

E-konfiguratsiyaning gidrazon shakli C=N bog'i va ikkinchi azot atomining taqsimlanmagan jufti o'zaro p, π -tutash tizimini hosil qiladi. Dimetilgidrazonlari-ning (I-IV) PMR spektrida engidrazin shaklning α -protoni dublet xarakterdagi signal beradi. Spin-spin ta'sir konstantasi qiymatlari (J-7,5–7,75 Gs). B_Z – konfiguratsiyada bo'lishini isbotlaydi. H¹ protonning signali kengaygan dublet (J-7,5–7,75 Gs) shaklda bo'ladi. Shu signal aseton-d₆ eritmasida 60°C da olinganda, kutilgan kvadruplet xarakterda (J -7,5–7,75 va 10,0-11,0 Gs) bo'ladi. N-H signal bu holatda dublet (J-10,0–11,0 Gs) signalni namoyon qiladi.

Halqali β – ketoal'degid dimetilgidrazonlarining (V-VI) CCl₄ eritmasidagi PMR spektrida H¹ va H² protonlarining signali kengaygan shaklda: aseton-d₆ eritmasidagi PMR spektri past haroratda dublet ko'rinishida (J- 10,00 – 10,5 Gs) kuzatiladi (1-jadval) demak (XII, XIII) birikmalarni azot atomidagi izopropil o'rinbosari izosterik dimetil-aminoguruh bilan almashinishi va dimetilamino-guruhning kuchli p-elektroakseptor xossasi natijasida [(I-VI) birikma] imin shakl enamin shakl bilan erkin raqobatlasha oladi.

Birikmalarda β -dikarbonil qismidagi o'rinbosar hajmining ortishi tautomer muvozanat holatiga kam ta'sir ko'rsatadi: bularning hammasi gidrazon tautomer-ning ulushini bir oz oshiradi xolos.

β -ketoal'degidlar (I-VI)ning 10% li CDCl_3 eritmasida olingan PMR spektrlari
(30 °C, b. m.h.)

№	Gidrazon shakl			Engidrazin shakl				A_E	B_Z
	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\alpha\text{-CH}_2; \alpha\text{-CH}$	H-C=N	HC=C	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	C=CH	NH	%	%
I	2,67	3,10d	6,46t	6,68d	2,50	4,78d	10,04	43	57
II	2,65	3,12d	6,41t	6,70d	2,50	4,72d	10,03	40	60
III	2,65	3,22d	6,44t	6,74d	2,50	4,72d	10,04	33	67
IV	2,64	3,29d	6,47t	6,82d	2,50	4,90d	10,13	31	69
V	2,65	3,03d	6,41t	6,70d	2,48	-	9,31	39	61
VI	2,70	3,16d	6,60t	6,84d	2,55	-	0,33	42	58

Engidrazin shakldagi oxirgi o'rinbosarning fazoviy ta'siri natijasida imin shaklda $\text{Csp}^2\text{-sp}^2$ bog'i qisman qo'shbog' xarakterga ega bo'ladi. β -diketon tarkibga halqali o'rinbosar kiritish tautomer tarkibni o'zgartirmaydi. (II, VII-XI) birikmalar gidrazon tuzilishi E izomer shaklda bo'ladi, faqat (XI) izopropilfenilgidrazon ichki xelat molekulyar vodorod bog' hisobiga engidrazin (Z) izomer va 5-10 % gacha (E) izomer shakl uchraydi (1-jadval).

β -ketoal'degidlar birlamchi aminlar bilan kondensatlanish reaksiyalari qiyinchilik bilan ortiqcha amin ishtirokida olinadi [7]. Bu β -ketoal'degidlar alkil va arilaminlari faqat enamin shaklda bo'lishi bilan bog'liqdir.

Agar reagent sifatida N, N-dialmashigan gidrazinlar qo'llanilganda β -ketoal'degidlarning bis-kondensatlanish mahsulotlarini olish mumkin. Haqiqatdan ham β -ketoal'degidlarning bis-dimetilgidrazinlari sintez qilingan. Lekin bu yerda biz faqat digidrazin shaklning (V) to'rtta konfiguratsiyasi izomer (E, E va E, Z izomerlar) hosil qilishi va ikkinchidan tutash gidrazon-yengidrazin (G) va (D) shakllar hosil qilishini hisobga olishimiz lozim. Faqat (E, Z) va (Z, E) konfiguratsion izomer namoyon qiladi.

XV birikma (5-metil-2-oksogeksanal)ning CCl_4 dagi PMR spektrida

gidrazon shaklga tegishli bo'lgan ikkita signal yig'indisi va gidrazin shaklga tegishli bo'lgan signallar hosil bo'ladi. Digidrazon tautomer shakldagi N-metil guruh signallari δ -2,29 (ketogidrazon fragmenti) va 2,61 (al'dogidrazon fragmenti) m.h. da, α -metilen guruhining dublet signali δ -3,24 (J- 6,0 Gs) m.h. da azometin protonining triplet signali δ -6,37 m.h. da (J-6,0 Gs) joylashgan. Ikkinchi digidrazon izomer shakl signallari tegishli δ -2,26; 2,61; 2,97 (J - 6,0 Gs) va 6,41 m.h. (J - 6,0 Gs) sohada kuzatiladi.

Gidrazon-engidrazin shaklning PMR spektrida N-metil guruhining signallari δ 2,41 va 2,55 m.h.da, qo'shbog' tutgan uglerodning protonlarining signallari esa δ -4,17 va 6,96 m.h. da dublet shaklda (J-5,0 Gs) kuzatiladi. Bularning barchasi C=C qo'sh bog'iga nisbatan Z-konfiguratsiyada bo'lishini ta'minlaydi. XV birikmada muvozanat digidrazon shakl tomonga siljiydi.

(VEE) izomer 23 %, B(EZ) izomer 46 %, gidrazon engidrazin shakli (G) esa 25 % ni ko'rsatadi (2-jadval).

2-jadval

5-metil-3-oksogeksanal' N, N – dialmashigan gidrazonlarining 10 % li CCl₄ eritmasida olingan PMR spektrlari va tautomer tarkibi (30 °C, m.h.)

№	Gidrazon shakl (A _E)		Engidrazin shakl (B _Z)			A _E %	B _Z %
	-CH ₂	H-C=N	HC=C	C=CH	NH		
II	3,12d	6,41t	6,70d	4,72d	10,03	40	60
VII	3,09d	6,55t	6,75d	4,73d	9,85	12	88
VIII	-	-	6,68d	4,73d	10,12	-	100
IX	3,40d	-	-	5,00d	10,60	71	29
X	3,75d	-	-	4,92d	10,63	39	61
XI	-	-	-	5,00d	10,60	-	100

Bundan keyingi hollarda (Ez) konfigurasiya (BEz) ikkinchi izomer shakl (E, E) konfiguratsiya esa (VEE) deb yoziladi.

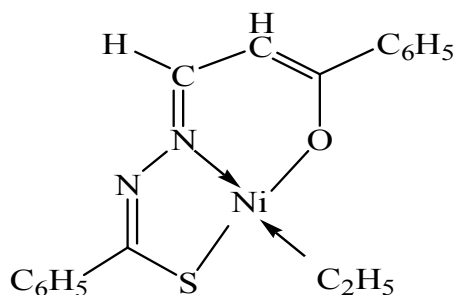
Xulosa qilib aytsak, azot saqlagan nukleofil' reagent sifatida dialmashigan

gidrazinlardan foydalanish β -ketoal'degidlarni azotli hosilalarida dimin (digidra-
zon) shakl deyarli tuliq ustunlik qilishi mumkinligi aniqlangan [28-31].

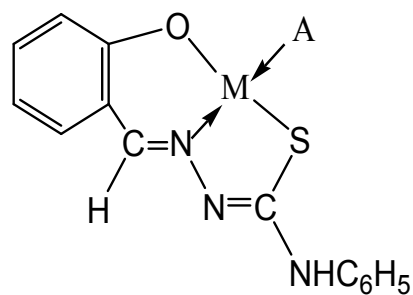
1.5. Ketoal'degid atsilgidrazonlari asosidagi kompleks birikmalar

Bugungi kunda sintetik koordinatsion birikmalar kimyosining jadal rivojla-
nishiga polidentatli va ko'pfunksional organik ligandlar hamda ularning kompleks
birikmalari katta hissasini qo'shmoqda. Ketoal'degidlar va ketoefirlar asosida
olinadigan organik ligandlar shular jumlasidandir.

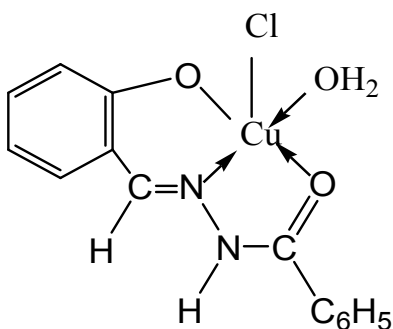
Olib borilgan izlanishlar natijasida β -ketoal'degidlarning atsildigidrazidlar
bilan kondensatlanishidan tri- va geksadentatli organik ligandlar olishga muvaffaq
bo'lingan. Bunday ligandlar eritmalarda gidrazon, engidrazin va 5-gidroksi-
pirazolin tautomer aralashmalar shaklida uchrashi aniqlangan. Bu ligandlarning
oraliq metallar ionlari bilan hosil qilingan biyadroli kompleks birikmalari sintez
qilingan va ular tuzilishi spektroskopik va RSA usullarida o'rganilgan.



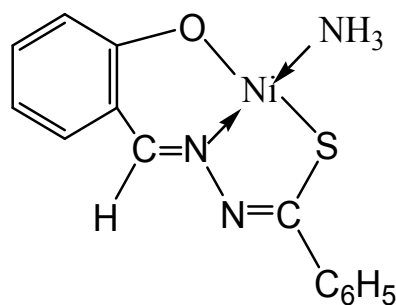
I



II



III



IV

Benzoilsirka al'degidi tiobenzoilgidrazoni (I), salitsil al'degidi 4-feniltio-
semikarbazoni(II) va benzoilgidrazoni(III) kabi ligandlarning nikel(II) va mis(II)
ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalari biofaolligi etazol bilan solishtiril-
ganda ayrim grammusbat mikroorganizmlarga nisbatan turlicha faollikni namoyon

qiladi, ammo barcha grammanfiy bakteriyalarga qarshi ta'siri etazoldan farqli ravishda 2–4 marta yuqori faollikni ko'rsatdi. Salitsil al'degidi tiobenzoilgidrazoni asosida olingan nikel(II) kompleksining (IV) ayrim biofaollik xossalari tetratsiklin-dan yuqori ekanligi aniqlandi [7, 32-37].

Ayni bir paytda ikki metall kationi bilan koordinatsion bog'lanib, qo'sh yadroli kompleks birikmalar hosil qiladigan ligandlar katta ahamiyatga ega. Chunki ularning paramagnit ionlar bilan hosil qilgan gomobiyadroli kompleks birikma-larining magnit va elektrokimyoviy xossalarini o'rganish koordinatsion markazlar orasidagi o'zaro elektron ta'sirlashuv tabiatini o'rganish uchun katta imkoniyat yaratadi. Ularning bir qator oraliq 3d-metallar bilan kompleks birikmalari olingan, tuzilishi, tarkibi va xossalari o'rganilgan [35-38].

1.6. Salitsil al'degid hosilalarini Cu(II), Co(II) va Ni(II) ionlari asosida kompleks birikmalari tuzilishi va katalitik xossalari

Asetilgidrazin hosilalari masalan, sianatsetilgidrazin kompleks birikmalar sintezi jarayonida hosil bo'lish sharoitiga bog'liq ravishda ichki sferada ikki xil tautomer holda ishtirok etadi. Salitsil al'degidining sianatsetilgidrazoni asosida yangi ligand bilan kompleks hosil qilishi olimlarda katta qiziqish uyg'otdi. [7] ishda salitsilal'degining gidrazoni Cu(II), Co(II) va Ni(II) bilan kompleks birikmalari sintezi va xossalari muhokama qilingan. Salitsil al'degidi sianatsetilgidrazoni dastlabki ikki moddaning kondensatlanishi bilan olinadi.

Olingan $M(H_2L)X_2 \cdot nH_2O$, $M(H_2L)_2X_2 \cdot nH_2O$ kompleks birikmalarning IQ spektrlari erkin holdagi H_2L ligandining elektroni bilan solishtirilganda shu narsa aniqlandiki, organik ligand molekulasida markaziy ion bilan karbonil va gidroksil guruhlari kislorod atomlari hamda azometin guruhining azot atomi yordamida tridentant-halqali bog' hosil qilgan. Mis, nikel atomlarining Sulfatli va nitratli kompleks birikmalarining IQ spektrlari tahlil qilinganda kislota qoldig'i anionlari-ni faqat tashqi sferada joylashganligi isbotlangan. Kompleks birikmalarning magnit xossalari o'rganilganda $Ni(H_2L)X_2 \cdot nH_2O$ kompleksi diamagnit, $Cu(H_2L)X_2 \cdot$

$n\text{H}_2\text{O}$ kompleksi paramagnit ($\mu_{\text{eff}}=1,8-2,4$ B.M.) zarracha ekanligi aniqlandi. Haqiqatdan ham ularning suvli eritmalaridagi molyar elektr o'tkazuvchanligini tekshirilganda 1:2 nisbatdagi uchta ioni bor elektrolit ekanligi qayd etildi.

Spektral tadqiqotlar va termogravimetrik tahlil natijalari hamda olingan kompleks birikmalarning tarkibiga ko'ra kobalt(II) va nikel(II) ionlarining $\text{M}(\text{H}_2\text{L})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ komplekslari oktaedrik, biroq $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$) birikmalari tekis-kvadrat tuzilishi bilan farqlanadi. Mis(II) va nikel(II) tuzlari bilan salitsilal'degidi tsianatsetilgidrazoni kuchsiz ishqoriy muhitda reaksiyaga kirishsa, qizg'ish-jigar rangli $\text{NiL}(\text{NH}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ va yashil rangli $\text{CuL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmalari ajratib olindi. Bu kompleks birikmalar suvda va oddiy organik erituvchilarda erimaydi. Yangi moddaning IQ spektrlari tahlil etildi, effektiv magnit moment qiymatlari mis(II) ioni uchun, ya'ni uning kompleksi uchun ($\mu_{\text{ef}}=1,87$ B.M.) Ni(II) kompleksi uchun 0 ga teng ekanligi isbotlandi.

Mono- va dikarbonil birikmalar atsil-, benzoil-, tenoil-, tioatsilgidrazonlari va semi-, tiosemikarbazonlari polidentatli organik ligandlar bo'lib, ular $\text{C}=\text{N}-\text{N}$ gidrazon fragmentining ikkinchi azot atomidagi turli funktsional $-\text{CXR}$ guruhlar bilan farqlanadi ($\text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{R} = \text{AlK}, \text{Ar}, \text{NH}_2$ va hokazo). Ularda halqa chiziqli tautomeriya uchraydi. Ular gidrazin (I), engidrazin (II), azo (III), oksiazin (V) va tiodiazolin tatomer holatlarda bo'lishi mumkin. So'nggi yillarda ularning amaliy qo'llanilishiga bo'lgan qiziqish ortib borishining sababi shundaki, bu sinf organik birikmalar xar xil tautomer shaklda bo'lgani uchun oraliq metallar bilan kompleks hosil qilish imkoniyati keskin ortadi. Ular orasida ketoefirlarning asilgidrazidlar va digidrazidlari asosida olingan ligandlar paramagnit ionlar bilan hosil qilgan mono va gomobiyadroli kompleks birikmalarining magnit va elektrokimyoviy xossalarini o'rganish koordinatsion markazlar orasidagi o'zaro elektron ta'sirlashuv tabiatini o'rganish uchun katta yo'l ochadi.

Bu ishda asetosirka efirining kislotalar (asetil va benzoil) gidrazidlarining etanoldagi eritmaları o'zaro 2:1 nisbatda reaksiyaga kirishishi natijasida tautomer jihatdan murakkab yangi ligandlar sintez qilindi va ularning tuzilishi o'rganildi.

Erituvchining tabiati va reaksiya muhitining pH ga bog'liq holda bu ligandlar tautomer shakllarda bo'lishi mumkin.

Asetosirka efirining asetilgidrazoni (H_2L^1) IQ spektrida 1645-1760, 1585-1620 cm^{-1} sohalaridagi signallar gidrazon fragmentining $\nu_{C=O}$ va $\nu_{CN} + \delta_{NH}$ valent tebranishlariga tegishli. Yuqori chastotali sohada (3210-3271 cm^{-1}) bir necha maksimumlardan iborat kengaygan yutilish chiziqlari amid qoldig'idagi (ν_{N-H}) bog'larining tebranishlariga taalluqlidir. 1739-1749 cm^{-1} sohasidagi yutilish chizig'i murakkab efir karboniliga tegishlidir. IQ spektr natijalari qattiq holdagi ligandlarning asosan chiziqli gidrazon holatda bo'lishi bilan birga ichki molekulyar vodorod bog'lari mavjudligini isbotladi.

Asetosirka efirining benzoilgidrazoni (H_2L^1) IQ ham yuqorida aytganimizdek chiziqli gidrazon va engidrazin holatlarda bolishi mumkin. Tautomerlarning molyar ulushi erituvchi tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Shu ligandlarning deyteriylangan xloroform eritmasidagi PMR spektrlarida amid qoldig'idagi N-H guruhlar protonlarining kuchsiz maydondagi singlet signallari δ 9,43-9,48 m.h. hamda C_6H_4 fragmentining δ 6,85-7,31 m.h. maydondagi mul'tiplet signallari kuzatiladi. Murakkab efir qoldig'dagi etil radikali protonlaridan intensivligi 2:3 bo'lgan triplet va kvadruplet signallari δ 1,02-2,70 m.h. oralig'ida kuchli maydon sohasida qayd etildi. Bu natijalar ligandlarning chiziqli shaklda ekanligidan dalolat beradi. Agar ligand halqali bo'lganda unda OH- guruhi signallari qayd qilinishi kerak edi.

IQ va PMR spektroskopiyasi ma'lumotlariga tayanib asetosirka efirining asetil va benzoilgidrazonlari qattiq holatda gidrazon (a) eritmada esa gidrazon (a) va engidrazin (b) tautomer holatlarda ekanligi isbotlandi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari tahlil qilinganda, ular uchun quyidagi xarakteristik tebranish chastotalari kuzatildi: 1580-1610 cm^{-1} $\nu_{(N=C-C=N)}$ va 1630-1646 cm^{-1} $\nu_{(N=C)}$, azometin guruh tebranish chastotasi erkin ligand IQ spektridagi ayni yutilish chizig'i shu tebranish chastotasi bilan solishtirilganda bu valent tebranish chastotasi 10-15 cm^{-1} quyi chastotali sohaga siljiganini aniqladik.

Spektrdagi yakka holda ajralib turgan 1545 cm^{-1} sohadagi valent tebranishi $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ fragmentining xarakteristik chastotasiga mos keladi. $1040-1050\text{ cm}^{-1}$ sohadagi kuchsiz intensivlikdagi yutilish $\nu_{(\text{N}-\text{N})}$ bog'iga ruzatilmaydi, ligand spektri bilan taqqoslanganda bu signallar $3210-3271\text{ cm}^{-1}$ yuqori chastotali sohada uchragan edi.

Salisil aldegidi asosida olingan komplekslar IQ spektrning $1410-1605\text{ cm}^{-1}$ sohalarida qayd qilingan o'rtacha va kuchli intensivlikka ega tebranish chastotalari liganddagi formal jihatdan oddiy va qo'shbog' hisoblangan $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C}$, $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ fragmentlarining valent, deformatsion va valent-deformatsion yutilish chiziqlari uchrasa bu komplekslarda esa umuman boshqacha tuzilish ekanligini ko'rsatadi. IQ spektrdagi $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ valent tebranish chastotasi 1607 cm^{-1} sohada kuzatilib, erkin ligandning IQ spektridagi $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 1633 cm^{-1} chastotasiga nisbatan 26 cm^{-1} qiymaticha qo'yi chastotali sohaga siljigan. Bu o'z navbatida ligandning markaziy aton bilan koordinatsion bog' hosil qilish jarayonida murakkab efir qoldig'i qismidagi ikkita kislorod anionlaridan tashqari azometin guruhi azot atomi bilan koordinatsion bog' hosil qilganini isbotlaydi.

IQ spektroskopiyasi ma'lumotlariga tayanib asetosirka efining asetil va benzoilgidrazonlarining mis(II) komplekslari N_2O_2 koordinasion qurshovli tekshkvadrat tuzilishli (b) ekanligi isbotlandi.

Ularning EPR spektrlarining shakli diqqat bilan tahlil qilinsa, uning spin qiymati $I_{\text{Cu}} = 3/2$ bo'lgan ^{63}Cu va ^{65}Cu yadrolarining superpozitsiyasidan iborat bo'lib, mis(II) ionining koordinatsion qurshovi $\text{trans-}\text{N}_2\text{O}_2$ konfiguratsiyadan iborat [7].

Kompleksining izotrop EPR spektrida O'NS ga taalluqli to'rtta liniyalar qayd qilingan bo'lsa ham buning shakli va SG parametrlari ($g=2,112$, $a_{\text{Cu}}=0,00467\text{ cm}^{-1}$) CuL^1_2 va CuL^2_2 komplekslari uchun xona haroratida olingan EPR spektrining parametrlaridan deyarli farq qilmaydi.

HL^2 ligandi asosida olingan CuL^2_2 kompleks birikmasi azot atomiga qo'shni o'rinbosarlar bo'lmasligi koordinatsion qurshovni tetraedrik shaklga o'tishiga olib

keldi. EPR spektri parametrlari: g-faktor qiymatining ortishi va O'NS konstantasining ikki martaga kamayishi o'z navbatida metalligand bog'ining kovalentlik darajasini ($\alpha^2=-0,62$) ortishi bilan ham belgilanadi [13]. Ilgari olib borilgan ilmiy izlanishlardan ma'lumki, oraliq metallarning kompleks birikmalaridagi izotrop O'NS faqatgina paramagnit markaziy ionning toq d-elektroni ta'sirida uning s-orbitali qutblanadi.

$$\varphi_{B1g} = \alpha dx^2 - y^2 - \frac{\alpha'(\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2} \quad (6)$$

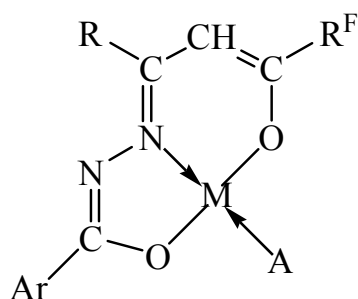
bunda α va α' - misning atom orbitalidagi ($d_{x^2-y^2}$) va ligand atomlaridagi (δ_i) koeffitsientlar. (6) tenglamadagi koeffitsientning semantik ma'nosi uning kvadrati orqali ifodalash $d_{x^2-y^2}$ orbitaldagi toq elektron zichligi ehtimolligini anglatadi. O'z-o'zidan tushunarliki, ligand atom orbitallaridagi toq elektronning delokallanish darajasini ko'rsatadi.

Asetosirka efirining asetil va benzoilgidrazonlarining mis(II) komplekslari EPR spektri parametrlari ularning N_2O_2 koordinasion qurshovli tekis-kvadrat tuzilishli ekanligi isbotlandi. Bu fikrimizni IQ spektroskopiyasi ham tasdiqlab beradi.

Hozirgi kunda tadqiqotchilar tomonidan tarkibida fluor saqlagan β -dikarbonil birikmalar va ularning hosilalariga alohida e'tibor qaratishmoqda, chunki bu xildagi birikmalarning amalda qo'llanishi ularning muhim xossalari bilan belgilanadi. Ftortutgan β -diketonlar hosilalarining kompleks birikmalari yuqori uchuvchanlikka ega, chunki fluor atomi kristall panjaraning zichligini kamaytiradi va molekullararo bog'larni zaiflashtiradi. Bunday kompleks birikmalar katalizator sifatida muhim xossalarni namoyon qilib, kimyo sanoati tarmoqlarida keng qo'llaniladi. Koordinasion birikmalar ba'zi noorganik va organik birikmalarni faollashtirish xossasiga ega. Bu katalizatorlar yaxshi eruvchanligi sababli reaksiyaga kirishadigan moddalar bilan bir fazada bo'lib, gomogen kataliz natijasida reaksiya ancha yumshoq sharoitda olib boriladi.

Shularni inobatga olib, ftoirtutgan β -diketonlar hosilalari asosida 3d-metallar bilan olingan kompleks birikmalarining kimyoviy reaksiyalardagi katalitik xossalari o'rganildi. Karbon kislotalar nitrillariga bo'lgan e'tibor ularning yuqori reaksion qobiliyati, turli kimyoviy o'zgarishlar natijasida yangi turkum organik moddalar sinteziga imkon yaratishi bilan belgilanadi. Ko'pgina nitrillar orasida polixloralmashigan karbon kislota hosilalaridan birinchi navbatda α -holatida xlor atomi tutgan birikmalari muhim ahamiyat kasb etadi. Molekula tarkibidagi bunday guruhlar bir-biriga ta'sir etib, ularning biologik faolligini oshiradi, boshqa tomondan ular asosida tarkibida xlor atomi tutgan chiziqli va geterotsiklik birikmalar yangi sinflarini sinteziga imkon yaratadi.

Ana shunday reaksiyalardan bir turkumi poligalogenidli nitrillarning to'yinmagan dienlar bilan o'zaro birikish reaksiyalaridir. Bu xildagi birikish reaksiyalarida an'anaviy ravishda mis(I) xloridi katalizator sifatida ishlatiladi. Ammo bu katalizatorning qo'llanishi ayrim salbiy oqibatlarga ham olib keladi: reaksiya natijasida qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi, dastlabki reagentlarning bir qismi smolaga aylanadi, erituvchi bilan dienlar o'zaro reaksiyaga kirishadi. Chunki bu reaksiyalar yuqori haroratlarda olib boriladi va erituvchi sifatida karbon kislotalar yoki spirtlarning nitrillari ishlatiladi. Shuning uchun ushbu birikish reaksiyalarida katalizator sifatida ftoirlangan β -dikarbonil birikmalar va ketoaldegidlarning atsil-va tioatsilgidrazonlari asosida olingan Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlarining kompleks birikmalaridan foydalandik[36]:



M = Ni(II), Zn(II), Cu(II); $R^F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7$; A = NH_3 , Pipe, Py.

R=H, CH_3 , C_6H_4-4X (X=H, CH_3 , CH_3O , Cl, Br, NO_2);

Bu katalizatorlar dioxlorsirkakislota nitrili $\text{N}\equiv\text{CCHCl}_2$ (1), trixlorosirkakislota nitrili $\text{N}\equiv\text{CCCl}_3$ (2), 2,2-dixlorpropion kislota nitrili $\text{N}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ dioxlormalon kislota dinitrili (3), $(\text{N}\equiv\text{C})_2\text{CCl}_2$ (4), dioxlortsiankislota $\text{N}\equiv\text{CC}(\text{Cl})_2\text{COOCH}_3$ (5) metil- va etil efirlari $\text{N}\equiv\text{CC}(\text{Cl})_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ (6) bilan butadien-1,3, izopren, pentadien-1,3 va α,β -to'ynmagan karbonil birikmalarning birikish reaksiyalarida sinab ko'rildi. Bu reaksiyalar natijasida dien birikmalariga 1,4-birikish mahsulotlari olindi. Reaksiyalar inert atmosfera muhitida yoki kavsharlangan shisha idishlarda olib borildi. Reaksiyada nitril bilan dien o'zaro 1,5:1 nisbatda olib borildi. Reaksiya jarayoni gaz-suyuqlik xromatografiyasi yordamida nazorat qilindi va har 10 minutda reaksiyon aralashma tarkibi tekshirilib turildi.

Birikish reaksiyalarida faqatgina ftorli β -dikarbonil birikmalar va ketoaldegidlarning atsilgidrazonlari asosida olingan $\text{Cu}(\text{II})$ ioni kompleks birikmalari $\text{CuL}\cdot\text{A}$ (L—ikki karra deprotonlangan ligand qoldig'i, A— NH_3 , Pipe, Py va BuNH_2 kabi monodentatli donor asoslar) yuqori faollikka ega katalizator xossalarini ko'rsatdi va katalitik xossa donor asos molekulari tabiati bilan uzviy bog'liq ekanligi ham isbotlandi. Piridin, piperidin va izobutilamin kabi donor molekulari tutgan kompleks birikmalarning katalitik xossalari CuCl_2 darajasida ekanligi aniqlandi. $\text{CuL}\cdot\text{Pipe}$, $\text{CuL}\cdot\text{Py}$ katalizatorlari qo'llanilganda, reaksiyon aralashma 100 minut davomida qaynatilishi dastlabki reagentlarning asosiy miqdori smolanish mahsulotiga aylandi. Bizning fikrimizcha, dien uglevodorodlarining polimerlanishi jarayonida bu komplekslar ingibitorlik xossalarini namoyon qilmaydi va xosil bo'lgan adduktlar parchalanib ketadi.

Tarkibida ammiak molekulasini tutgan kompleks birikmalar ($\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$) katalizator sifatida qo'llanilganda eng yaxshi natijalar olindi va ularning samaradorligi yuqori ekanligi tajriba davomida isbotlandi. Bu jarayonda reaksiyaning asosiy mahsuloti sifatida tajribadan olinishi kutilgan dien bilan nitrillarning konversiyasi birikmalari olindi. Reaksiya natijalariga ko'ra, olingan dastlabki dien uglevodorod qo'shimcha polimerlanish o'rniga, asosan poligalogen-nitril bilan o'zaro dimerlanadi. Kompleks birikmalar koordinatsion qurshovi $\text{trans-N}_2\text{O}_2$

bo'lgan tekis-kvadrat geometrik tuzilishga ega. Mis(II) kompleks birikmalari ($\text{CuL} \cdot \text{NH}_3$) katalizator sifatida qo'llanilganda, ularning kontsentratsiyasi 0,5 mol % miqdorigacha kamaytirildi va reaksiya past haroratda ($50\text{-}60^\circ\text{C}$) olib borildi. Buning natijasida dastlabki mahsulotlar to'liq birikish reaksiyalariga kirishdi va sintez qilinishi rejalashtirilgan reaksiya mahsuloti unumdorligi 75-95 % oralig'ida bo'ladi [36-38].

EKSPERIMENTAL QISM

2.1. Reaktivlarni tozalash va tadqiqot usullari

Bitiruv malakaviy ishini bajarish uchun foydalanilgan organik erituvchilarni oddiy haydash usulida va boshqa reagentlar esa ilgari ma'lum bo'lgan usullar bilan tozalangan va quritildi, kristall moddalar metanol va etanoldagi eritmalarida qayta kristallash orqali, suyuqliklar haydash usuli bilan tozalandi va aralashmalardan sof holda ajratildi. Ajratib olingan kompleks birikmalarni tozalashda distillangan suv, metanol, etanol va dietil efiri bilan bir necha marta qayta yuvildi va ochiq havoda quritildi. Distillangan suv reaksiyaga kirishmagan qoldiq metall tuzlaridan tozalash uchun, metanol va etanol reaksiyaga kirishmagan ligand qoldig'idan reaksiya mahsulotlarini tozalashda qo'llaniladi [7].

Azot Dyuma usulida, uglerod va vodorod kislorod ishtirokida yondirilib, Karlo-Erba 1120 element analizatorida aniqlandi. Analiz natijalari EVM HEC-985 da hisoblashlar olib borildi.

IQ spektrlar Spekord-300IR spektroskopida $400-4000\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida presslangan KBr tabletkalarida yozib olindi[39].

Ligandlar olinishda ishlatiladigan benzoy kislota etil efiri va atsetaldegid tozalangan va tozaligi adabiyotlarda keltirilgan natijalar, element analizi, ayrim hollarda PMR spektroskopiyasi usuli bilan ham tekshirib turildi. Reaksiyaning borishi yupqa qatlamli xromatografiya (YQX) usuli bilan nazorat qilib borildi. Diketoefirlarning aroilgidrazidlari [7, 49] adabiyotlarda keltirilgan usullar asosida tegishli kislota efirlari bilan aroilgidrazidning o'zaro ta'siri natijasida sintez qilindi. Ligandlarning 5-10% li eritmalarining PMR spektrlari (Varian) (100 МГц) va Bruker DPX-300 (300,13 МГц) spektrofotometrlarida olindi. Kimyoviy siljishlar etalonga nisbatan o'lchandi. Etalon sifatida tetrametilsilan (TMS) va geksametildisilan (GMDS), deteriylangan erituvchilar: CDCl_3 , DMSO-d_6 va Py-d_5 ishlatildi. Tautomer muvozanatni aniqlash uchun eritmalar 4-5 sutka davomida saqlandi. Tautomer tarkibni aniqlash uchun turli tautomer shakllarga mos keluvchi signallar birlashtirildi [7, 49].

RSA analizi bo'yicha tajribalar "**Syntex PI**" avtomatik difraktometrda ($\lambda \cdot \text{Mo} \cdot \text{K}\alpha$, grafitli monoxromator, $\theta/2\theta$ -skanerlash, $2\theta_{\text{max}} = 53^\circ$) va "**Xcalibur, Oxford Diffraction**" CCD-difraktometrida ($\text{CuK}\alpha$ -nurlanish, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, grafitli monoxromator) da olindi. Ekspremental ma'lumotlar CrysAlisPro dasturi yordamida yig'ildi. Yutilish uchun tuzatishlar CrysAlisPro dasturiy paketidagi "multi-scan" usuli [40-42]. bilan o'tkazildi. Birikmalar strukturasi dasturlar majmui [40-42] yordamida bevosita usul bilan tadqiq qilindi.

2.2. Ketoal'degid aroilgidrazonlari sintezi

2.2.1. Benzoilsirka al'degid (3-fenil-3-oksopropanal)

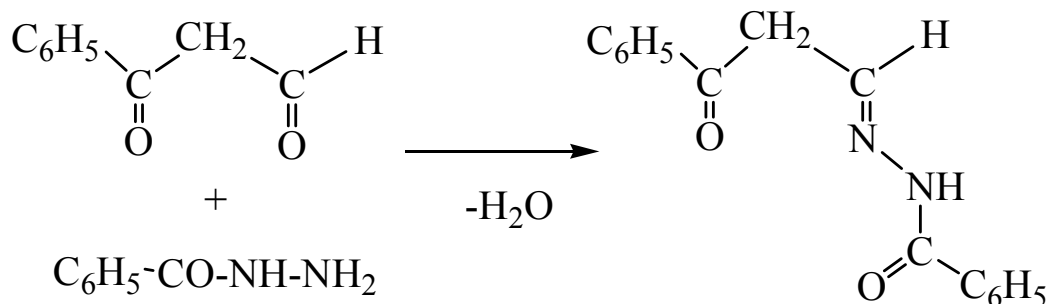
aroilgidrazonlari sintezi

$H_2L^1-H_2L^4$ tarkibli ligandlarni sintez qilish uchun benzoilsirka al'degidning spirtli eritmasiga ekvimolyar miqdordagi tegishli aroilgidrazonlarning spirtli eritmalari [49] bo'yicha o'zaro reaksiyalar olib borildi.

a) *Benzoilsirka al'degid (3-fenil-3-oksopropanal) benzoilgidrazoni sintezi.*

1,48 g (0,01 mol) toza haydalgan benzoilsirka al'degid ning 50 ml etanoldagi eritmasiga tomchilab 1,36 g (0,01 mol) benzoy kislota gidrazidining 100 ml etanoldagi eritmalari aralashtirgan holda qo'shildi. Reaksiya aralashma xona haroratida 2 sutkaga qoldirildi. Natijada cho'kkan kristallar filtrlab olindi, kam miqdordagi etanol va geksan bilan yuvildi. Etanoldan qayta kristallangandan keyin 1,73 g (65%) benzoilsirka benzoilgidrazoni (H_2L^1) olindi (7-sxema).

$T_{\text{suyuq}} = 128^\circ\text{C}$ (3-jadval).

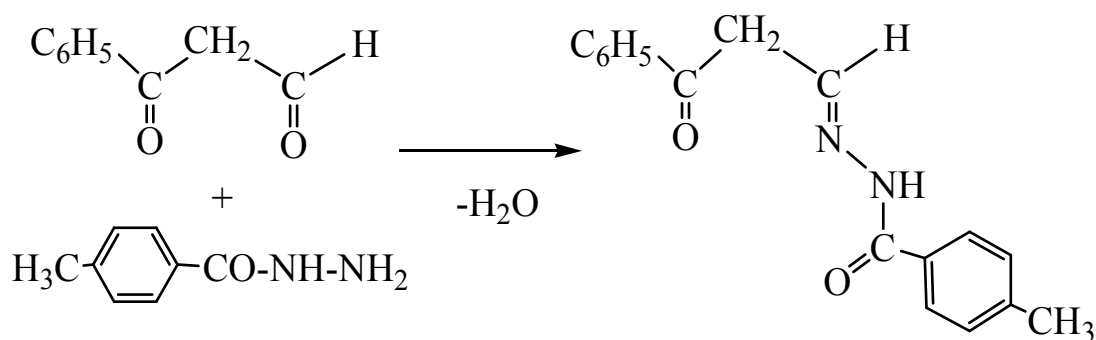


7-sxema.

b) *Benzoilsirka (3-fenil-3-oksopropanal) para-metilbenzoilgidrazoni sintezi.*

1,48 g (0,01 mol) 3-fenil-3-oksopropanalning 50 ml etanoldagi eritmasiga tomchilatib 1,50 g (0,01 mol) *para*-metilbenzoy kislota gidrazidining 100 ml etanoldagi eritmasini aralashtirib turgan holda qo'shildi. Olingan reaksiya aralashmani xona haroratida 1 sutkaga qoldirildi. Hosil bo'lgan kristallash filtrlandi, kam miqdordagi etanol va dietil efir bilan yuvildi. Etanolda qayta kristallangandan keyin 2,02 g (72%) 3-fenil-3-oksipropanal *para*-metilbenzoilgidrazoni (H_2L^2) olindi (8-sxema).

$T_{\text{suyuq}} = 157^\circ\text{C}$ (3-jadval).



8-cxema.

Shunga o'xshash H_2L^3 va H_2L^4 ligandlar ham sintez qilindi. Ularning reaksiya unumi, suyuqlanish harorati va element analiz natijalari [46] 3-javaldagi keltirilgan.

3-jadval.

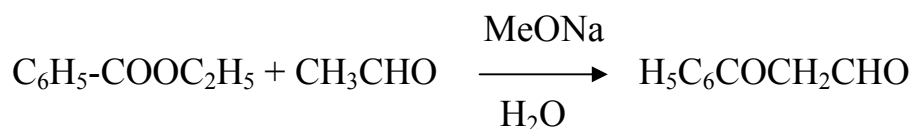
Ketoal'degid aroilgidrazonlarining ($\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^4$) reaksiya unumi, suyuqlanish harorati va element analiz natijalari

Birikmalar	Unum, %	$T_{\text{suyuq}}, ^\circ\text{C}$	Topilgan, %			Brutto-formula	Hisoblangan %		
			C	H	N		C	H	N
H_2L^1	65	128	71,93	5,22	10,68	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	72,16	5,30	10,52
H_2L^2	72	157	72,86	5,72	10,02	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	72,84	5,75	9,99
H_2L^3	83	163	68,94	5,49	9,63	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$	68,91	5,44	9,45
H_2L^4	69	174	65,42	5,12	9,08	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$	65,38	5,16	8,97

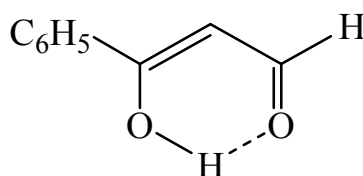
OLINGAN NATIJALAR TAHLILI

3.1. Ketoal'degid aroilgidrazonlarining tuzilishi

Ketoal'degid va ketoefir tipidagi 1,3-dikarbonil birikmalar bilan astilgidrazon hosilalari prototrop, halqa-zanjir va halqa-halqa tautomer muvozanatni o'rganishda juda muhim perespektiv manba hisoblanadi. Ushbu bitiruv malakaviy ishida aroilgidrazinlar nukleofil reagentlar sifatida tanlangan. Etilbenzoat va atsetal'degid ta'sirlashuvidan benzoilsirka al'degid olindi (9-sxema). PMR spektroskopiyasi orqali olingan namuna 3-fenil-3-oksopropanal keto-yenol shaklida mavjud bo'ladi.



9-sxema



§ 3.2. Aromatik ketoal'degidlar (benzoilsirka al'degid) aroilgidrazonlari qatorida tautomeriya

β -dikarbonil birikmalar uchun keto-yenol tautomer muvozanat muhim hisoblanadi. So'nggi yillarda olimlarning diqqat e'tibori β -dikarbonil birikmalarda *trans*-enol shaklning paydo bo'lishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatiga, enol shakl hosilalarining O-atsilotropiya muammolariga qaratildi. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan $-\text{CH}_2-$ guruh H-atomlarining yuqori harakatchanligiga va CH-kislota xossasiga ega bo'ladi [7, 44-50].

Halqa-zanjir muvozanatning holatini aniqlovchi omillarni aniqlash maqsadida biz tomondan aroilgidrazonlarning benzoilsirka aldegidlar bilan kondensatlanish mahsulotlari o'rganildi [51].

[7, 49, 52] adabiyotlar mualliflari tomonidan formilpinakolinni kislota gidrazidlari bilan o‘zaro kondensatlanishi *uchlamchi*-butil radikaliga qo‘shni bo‘lgan karbonil kislorodi bilan emas, balki aldegid karbonilidan borganligi o‘rganilgan. Chunki, *uchlamchi*-butil radikaliga qo‘shni karbonil guruh fazoviy jihatdan kondensatlanish jarayoniga to‘sqinlik qiladi. Haqiqatda ham kondensatlanish sirka aldegid C=O- guruhi bo‘yicha borib, ular PMR spektroskopiya ma’lumotlariga ko‘ra uchta (A, B, V) tautomer shakllarda mavjud bo‘ladi.

β -Ketoaldegidlarning aroilgidrazonlari eritmalarida tautomerlar aralashmasi ko‘rinishida mavjud bo‘lib, ularning tarkibi atsil qismdagi o‘rinbosarning tuzilishi va qo‘llaniladigan erituvchining tabiati bilan aniqlanadi [52-54].

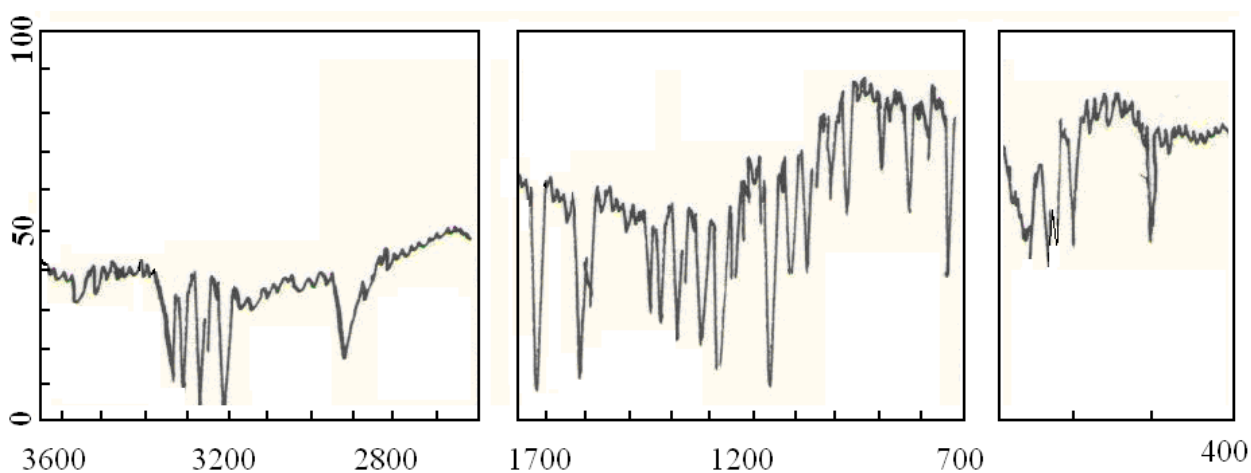
β -Ketoaldegidlar atsilgidrazonlarining muayyan tautomer o‘zgarishlarga uchrash qobiliyatini aniqlash maqsadida biz tomonimizdan benzoilsirka aldegidning aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi o‘rganildi. Kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi IQ- va YaMR- ^1H spektrlar yordamida aniqlandi.

O‘tkazilgan tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, β -ketoaldegidlarning atsilgidrazonlari qatorida turli muvozanatlar turkumini uchratish mumkin (8-sxema), bular: gidrazon (A), engidrazin (B) va halqali (V) shakllar orasidagi juft halqa-zanjirli muvozanat, uchlamchi halqa-zanjirli muvozanat, chiziqli (A) va (V) shakllar orasidagi tautomer muvozanat, engidrazin shakl ichidagi Z,E-konfiguratsion muvozanat, gidrazon shakldagi amid bog‘ga nisbatan konformatsion muvozanat va boshqalar. Ba’zi birikmalarning eritmalarida bir-biriga o‘zaro aylanuvchi 5 tagacha strukturalarni uchratish mumkin. Ta’kidlash joizki, bunday muvozanatlar faqtgina bitta o‘rinbosar ishtirokida va atigi uchta erituvchi ishtirokida amalga oshirildi.

Oldinroq o‘tkazilgan tadqiqotlarga muvofiq, ketoaldegidlarning aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari halqa-zanjirli muvozanatni namoyon qilib, unda gidrazon yoki engidrazin shakllar bilan bir qatorda halqali 5-gidroksipirazolin shakl ham ishtirok etadi. Benzoilsirka aldegidning alifatik kislotalar atsilgidrazonlari bilan kondensatlanish mahsulotlaridan farqli ravishda, benzoilsirka aldegidning almashingan aroilgidrazidlar ($\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^4$) bilan

kondensatlanish mahsulotlarining eritmalarida chiziqli: E-gidrazon (A_E) va E-engidrazin (B_E va B_Z) shakllar ustunlik qiladi [7]. Bu haqda PMR spektrlarning parametrlari dalolat beradi.

Benzoilsirka benzoilgidrazoni (H_2L^1) gidrazon (A), engidrazin (B) va 5-gidroksipirazolin (V) shakllarda yoki shu shakllarning aralashmasi (I) sifatida mavjud bo‘ladi. Olingan H_2L^1 birikmaning tuzilishi IQ- va PMR spektroskopiya usullari yordamida o‘rganildi. H_2L^1 ligandning IQ spektrida karrali bog‘larning valent tebranishlar sohasida 1560, 1595, 1615, 1638, 1660 va 1720 cm^{-1} da yutilish chiziqlari kuzatiladi (1-rasm, 4-jadval).



1-rasm. Benzoilsirka aldegid benzoilgidrazonining (H_2L^1) presslangan KBr tabletkasida olingan IQ spektri.

Spektrning ko‘rinishi kristall holatdagi gidrazon tuzilishga mos keladi. Masalan, 1720 cm^{-1} dagi yutilish chizig‘i tutash bo‘lmagan C=O bog‘ning mavjudligini ko‘rsatadi, qolgan chiziqlar C=O bog‘ning valent tebranishlariga, benzoil o‘rinbosariga, C=N gidrazon fragmentiga, aromatik halqa bog‘lariga va N–H bog‘ning deformatsion tebranishlariga mansub bo‘ladi. 3215, 3255 va 3280 cm^{-1} sohadagi intensiv chiziqlar $\nu_{(N-H)}$ valent tebranishlarga tegishli.

Benzoilsirka aldegidning alifatik kislotalar atsilgidrazonlari bilan kondensatlanish mahsulotlaridan farqli ravishda, benzoilsirka aldegidning almashingan aroilgidrazidlar (H_2L^1 - H_2L^4) bilan kondensatlanish mahsulotlarining eritmalarida chiziqli: E-gidrazon (A_E) va E-engidrazin (B_E va B_Z) shakllar ustunlik

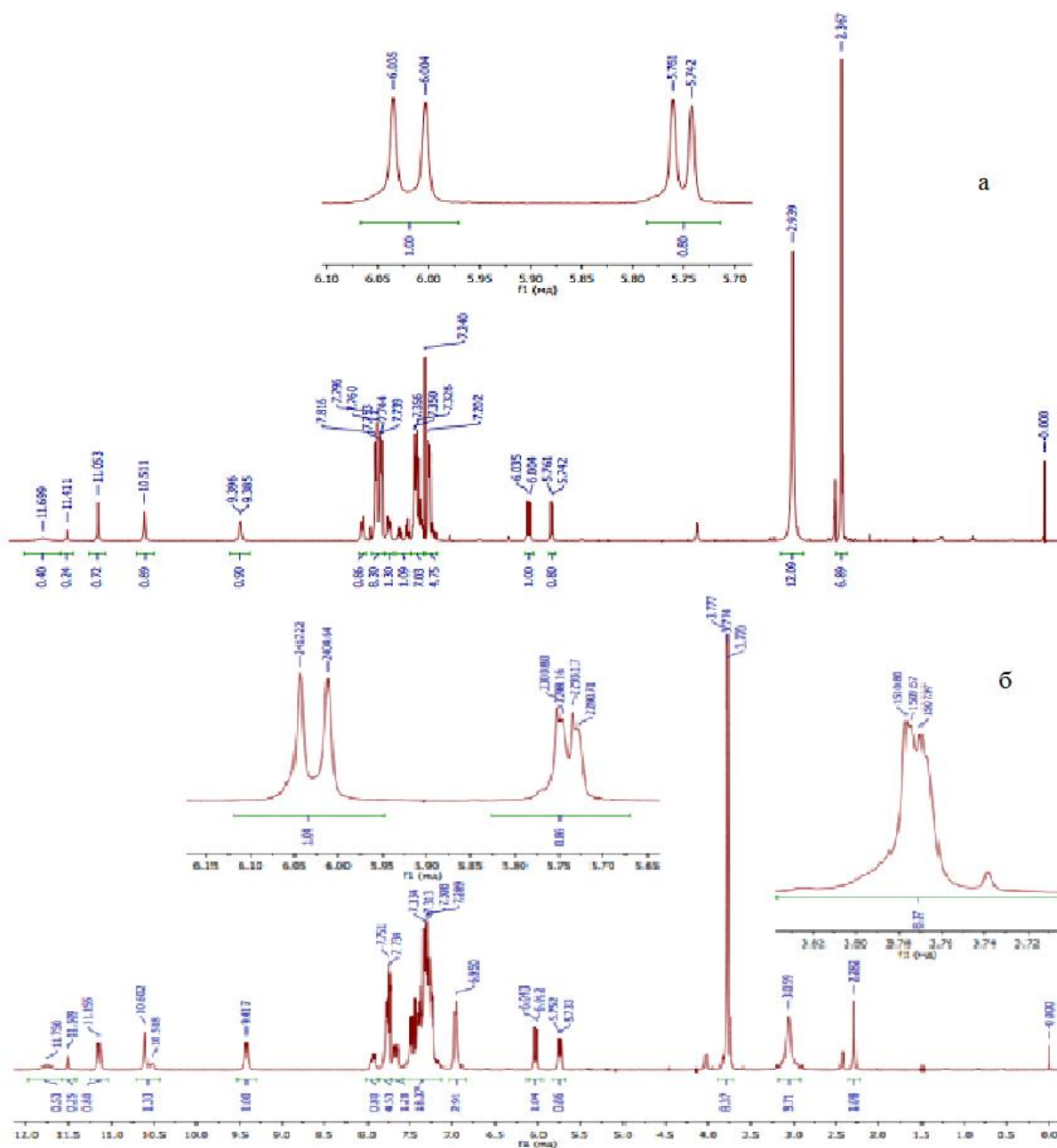
qiladi. Bu haqda PMR spektrlarning parametrlari dalolat beradi (4-jadval, 2-rasm). Masalan, H_2L^1 ligand B_E -konfiguratsiyali engidrazin shaklda mavjud bo‘ladi.

4-jadval.

Benzoilsirka aldegid ($H_2L^1-H_2L^4$) aroilgidrazonlarining xona harorati va $CCl_4+DMSO-d_6$ eritmasida olingan PMR spektri parametrlari

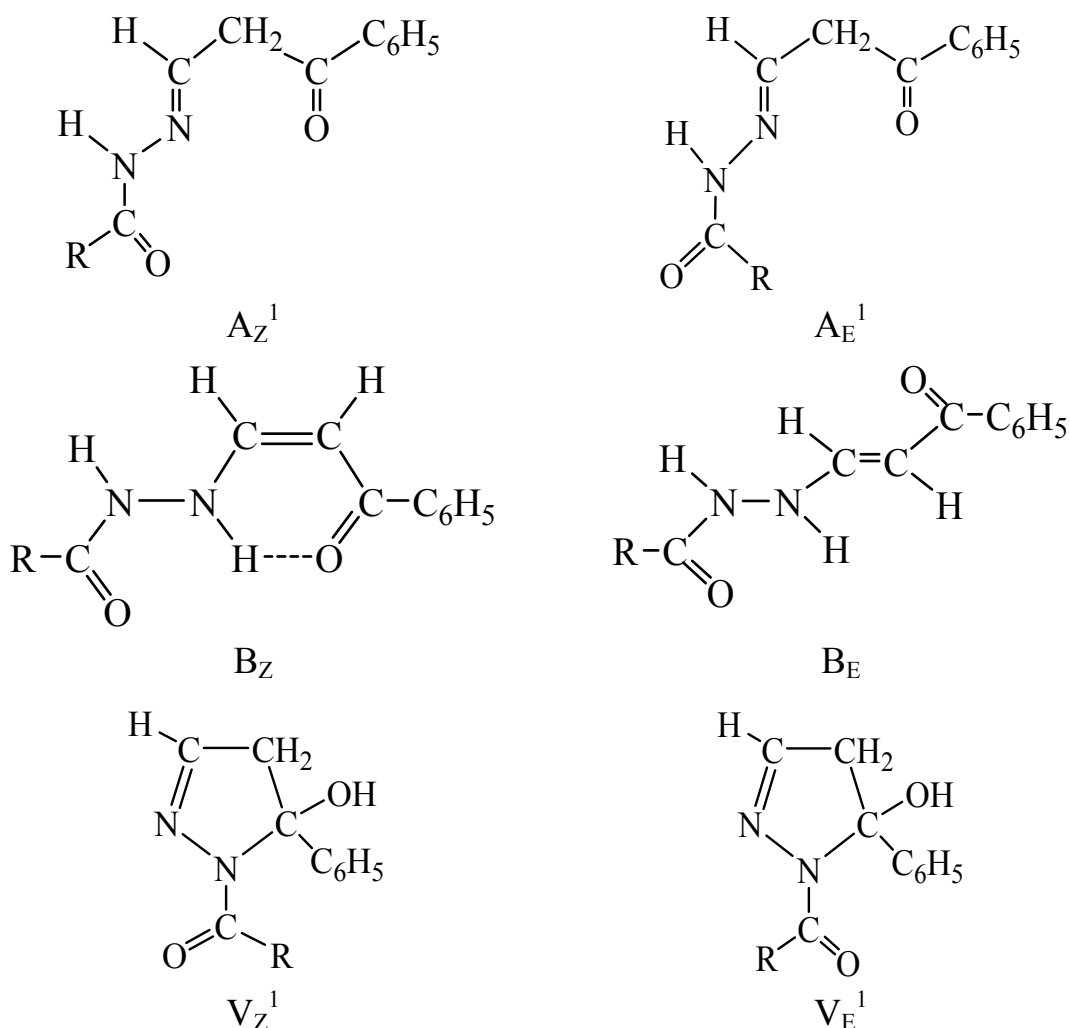
Birikmalar	R	NH ¹	NH ²	NC-N	HC-C	C ₆ H ₅	R protonlari	
							X	C ₆ H ₄
H_2L^1	C ₆ H ₅	10,05	9,39	5,75	6,02	7,43; 7,53;7,80	7,02; 7,32; 7,96	
H_2L^2	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10,11	9,47	5,83	6,08	7,32; 7,65;8,02	2,42	7,06; 7,49
H_2L^3	<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	11,16	9,42	5,74	6,04	7,28; 7,73;7,90	3,06	6,95; 7,34;
H_2L^4	<i>o</i> -NOC ₆ H ₄	10,12	9,45	5,73	6,06	7,28; 7,55; 7,95	12,68	7,22; 8,05

Bu birikmalarning engidrazin shakli PMR spektrlarining kuchli maydon sohasida (δ 6,08 m.h., SSTK $J = 12-12,5$ Gs) va nisbatan kuchsiz maydon sohasida (δ 5,74 m.h., SSTK $J=7,0-8,0$ Gs) ikkita dublet signali bilan xarakterlanib, u B_E -konfiguratsiya bilan bir qatorda Z-engidrazin (B_Z) shaklning mavjudligidan dalolat beradi. H_2L^2 va H_2L^3 birikmalari uchun PMR spektrlarining ko‘rinishi (2-rasm, a, v) H_2L^1 spektridan bir oz farq qiladi, chunki unda gidrazid qismning fenil halqasidagi *para*-CH₃- va *meta*-CH₃O o‘rinbosarlar protonlarining signali kuzatiladi. Bu ikki o‘rinbosarlar protonlarining signali shu bilan farq qiladiki, H_2L^2 ligand molekulasida gidrazid qismining benzol halqasida *para*-holatda turgan CH₃-guruhning protonlari δ 2,42 m.h. da, H_2L^3 ligandning benzol halqasida *meta*-holatda turgan CH₃O-guruhning protonlari δ 3,06 m.h.da signal beradi, chunki u kislorod atomi bilan bog‘langan bo‘ladi [7, 49]. Shuni ham ta’kidlash kerakki, $H_2L^1-H_2L^4$ birikmalarning ketoal’degidli fragmentida terminal holatda joylashgan fenil o‘rinbosari protonlarining signallari PMR spektrlarining uchallasida ham molekulaning gidrazid qismidagi aroil fragmenti protonlarining signallari bilan qoplanib, spektrlarning ko‘rinishini murakkablashtiradi.



2-rasm. 3-Fenil-3-oksopropion aldegidi *para*-metilbenzoilgidrazoni (H_2L^2) – a va 3-(4-metoksifenil)-3-oksopentanal *m*- metoksibenzoilgidrazoni-ning (H_2L^3) – b CCl_4 +DMSO- d_6 eritmasidagi PMR spektri.

Shunday qilib, spektral ma'lumotlar ko'rsatadiki, molekulaning β -ketoal'degidli qismining tuzilishini, erituvchi tabiatini o'zgartirgan holda, β -ketoal'degidlar 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.



II

$R = C_6H_5$ (H_2L^1), $p\text{-CH}_3C_6H_4$ (H_2L^2), $m\text{-CH}_3OC_6H_4$ (H_2L^3), $o\text{-OHC}_6H_4$ (H_2L^4).

Muvozanat turidan qat'iy nazar, almashingan aroilgidrazonlar $H_2L^1 - H_2L^4$ hosilalari uchun halqali (V) shakl umuman mavjud bo'lmaydi va PMR spektrlarida qayd qilinmaydi; qattiq holatda va eritmalarda ular asosan Z, E-engidrazin tautomer (B_Z va B_E) shakllarda mavjud bo'ladi [7, 49,50-51].

Olingan ligandlarning chiziqli tuzilishi haqidagi IQ-spektroskopiya xulosalarini tasdiqlash uchun H_2L^2 ligandni qayta kristallash bilan $C_{17}H_{16}N_2O_4$ monokristallari o'stirildi va RSA usuli bilan kristallning strukturasi aniqlandi. Ligandning kristallari triklin singoniyaga mansub bo'lib, elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega: $a=15,6942(13)$, $b=12,1515(13)$, $c=8,0046(10)$, $\alpha=90$, $\beta=99,853(9)$, $\gamma=90^\circ$, $V=1504,0(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, pr.gr. $R2_1/s$. Rentgenostruktur

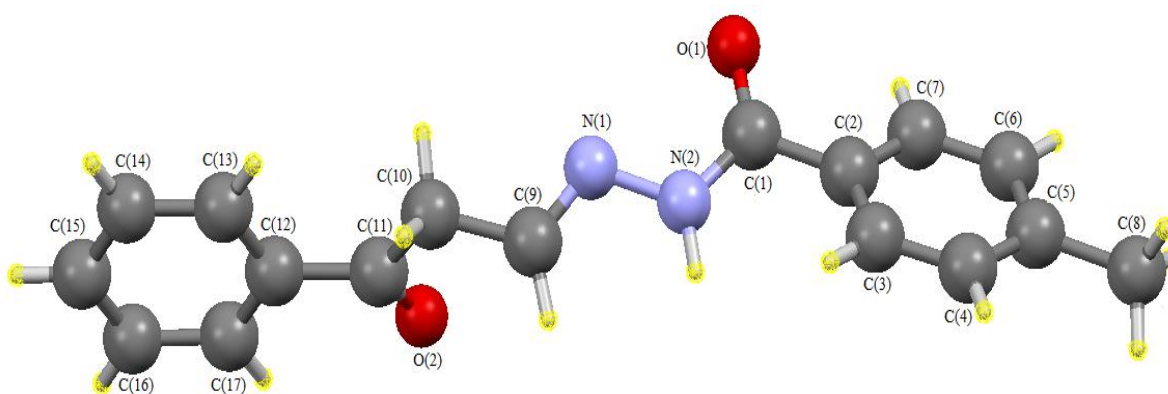
Benzoilsirka al'degid *para*-metilbenzoilgidrazoni (H_2L^2) kristalidagi valent bog'lar kattaliklari va valent burchaklari

Bog'	d , Å	Bog'	d , Å
O(1)–C(1)	1.230 (5)	O(2)–C(11)	1.207 (6)
N(1)–N(2)	1.401 (4)	N(1)–C(9)	1.246 (6)
N(2)–C(1)	1.345 (5)	C(1)–C(2)	1.491 (5)
C(2)–C(3)	1.374 (5)	C(2)–C(7)	1.374 (6)
C(3)–C(4)	1.391 (5)	C(4)–C(5)	1.375 (6)
C(5)–C(6)	1.370 (6)	C(5)–C(8)	1.523 (5)
C(9)–C(10)	1.500 (6)	C(10)–C(11)	1.495 (6)
C(11)–C(12)	1.496 (6)	C(12)–C(13)	1.383 (6)
C(13)–C(14)	1.389 (6)	C(12)–C(17)	1.374 (7)
C(14)–C(15)	1.374 (8)	C(15)–C(16)	1.381 (8)
C(16)–C(17)	1.388 (6)		
Burchak	ω , grad.	Burchak	ω , grad.
O(1)–C(1)–C(2)	122.2 (4)	O(1)–C(1)–N(2)	121.8 (4)
C(1)–N(2)–N(1)	119.5 (4)	N(2)–C(1)–C(2)	115.9 (4)
C(9)–N(1)–N(2)	114.9 (4)	O(2)–C(11)–C(10)	119.8 (5)
O(2)–C(11)–C(12)	120.6 (5)	N(1)–C(9)–C(10)	120.1 (4)
C(2)–C(7)–C(6)	119.6 (5)	C(2)–C(3)–C(4)	120.7 (5)
C(3)–C(4)–C(5)	120.7 (5)	C(4)–C(5)–C(6)	118.2 (4)
C(5)–C(6)–C(7)	121.6 (5)	C(4)–C(5)–C(8)	120.6 (5)
C(10)–C(11)–C(12)	119.5 (5)	C(6)–C(5)–C(8)	121.1 (5)
C(11)–C(12)–C(17)	118.0 (5)	C(12)–C(13)–C(14)	119.7 (6)
C(11)–C(12)–C(13)	122.1 (5)	C(13)–C(12)–C(17)	119.8 (5)
C(12)–C(17)–C(16)	120.6 (6)	C(14)–C(15)–C(16)	120.5 (6)
C(13)–C(14)–C(15)	120.0 (6)	C(15)–C(16)–C(17)	119.3 (6)

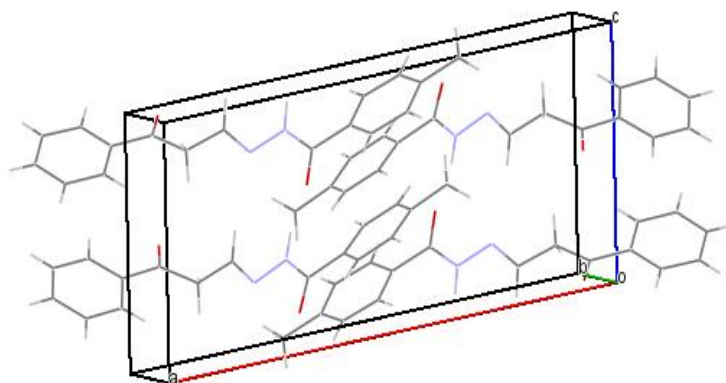
analiz “*Xcalibur, Oxford Diffraction*” avtomatik difraktometrida o'tkazildi ($\lambda=1,5418$ Å, CuK α -nurlanish, grafit monoxromator, ω -skanlash, $\theta_{\max} = 75,8^\circ$,

$\theta_{\min} = 4,6^\circ$). Birikmaning strukturasi bevosita usul bilan SHELXS-97 dasturi bo'yicha ochildi [40-42] va SHELXL-97 dasturi yordamida aniqlandi.

O(1) – C(1) (1,230 Å), O(2) – C(11) (1,207 Å), N(1) – C(9) (1,249 Å) bog'larning uzunligiga qaraganda, ular garchi N(2) – C(1) (1,354 Å) bog'ning uzunligi qolganlaridan farq qilsada, qo'shbog'lar hisoblanadi. Qo'shbog' qiymatlaridagi bunday farq, bizning nazarimizda shu bilan tushuntiriladiki, C=O aldegid fragmentidagi π -bog'lanish aromatik halqaning yagona π -orbitali bilan π - π -tutash bog'lanishga kirishadi. C(1) atomi yassi-trigonal konfiguratsiyaga ega bo'ladi (sp^2 -gibrid holat), uning natijasida atomlarning fazoda koplanar joylanishi kuzatiladi (3,4-rasmlar, 5-jadval). Bu haqda qiymatlari tegishlicha $173,4(4)^\circ$, $-4,3(6)^\circ$, $179,8(4)^\circ$, $177,9(5)^\circ$ ga teng bo'lgan N(1)N(2)C(1)C(2), N(1)N(2)C(1)O(1), C(1)C(2)C(3)-C(4), C(8)C(5)C(6)C(7) torsion burchaklarning kattaliklari ham guvohlik beradi. Shunga o'xshasha lokallashgan tutash sistema yassi-trigonal C(9) atomi atrofida ham hosil bo'ladi, u esa molekulaning β -ketoefir qismida u bilan bog'langan atomlarning koplanar joylanishini ta'minlaydi. 3.4-rasmdan ko'rinadiki, H_2L^2 ligandning molekulasida haqiqatdan ham chiziqli gidrazon (A_E) shaklda mavjud bo'ladi [49]. H_2L^2 kristallidagi struktura birliklarining joylanishi 3-rasmda ko'rsatilgan.



3-rasm. 3-Fenil-3-oksopropion aldegid *p*-metilbenzolidrazonining (H_2L^2) kristall strukturasi



4-rasm. 3-fenil-3-oksopropion aldegid *p*-metilbenzolidrazoni (H_2L^2) kristallarining *as* tekislikda joylanish proeksiyasi

Shunday qilib, IQ-spektroskopiya va RSA usullari bilan oʻrganish natijasida aniqlandiki, ligandlar qattiq holatda gidrazon (A_E) shaklda mavjud boʻladi. H_2L^2 ligandning kristall strukturasi atomlarning “oʻrtacha” tekislikdan ogʻishi (Å) burchagi 6-jadvalda keltirilgan.

6-jadval.

3-Fenil-3-oksopropion al’degidi *p*-metilbenzolidrazoni H_2L^2 kristall strukturasi atomlarning “oʻrtacha” tekislikdan ogʻishi (Å)

Atomlar va ularning ogʻishi, Å							
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(1)*	C(8)*
-0.0023	0.0013	0.0018	-0.0022	0.0018	0.0028	-0.0017	-0.0012
C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	C(11)*	
-0.0016	0.0011	0.0020	-0.0025	0.0002	0.0024	-0.0015	
Izoh:* – ushbu atomlar hisoblangan tekislik tarkibiga kirmaydi.							

XULOSA

1. Ketoal'degid aroilgidrazonlari, ularning tautomeriyasi va tuzilishiga oid ilmiy adabiyotlar keng tahlil qilindi.
2. Benzoilsirka al'degid (3-fenil-3-okso-propanal) bilan aroilgidrazinlarning o'zaro kondensatlanishidan 4 ta yangi tridentat organik ligandlar sintez qilindi.
3. Olingan polifunksional tridentat organik ligandlarning geometrik tuzilishi gidrazon va chiziqli yengidrazin tautomer shakllarda bo'lishi kuzatildi. Ketoal'degidlarning aroilgidrazonlari kristall holatda IQ spektrlari tahlili gidrazon(A) tuzilishga ega ekanligini ko'rsatadi.
4. Sintez qilingan tridentat organik ligandlar deteriylangan xloroformdagi (CDCl_3) eritmasida chiziqli gidrazon tautomer muvozanatda, qutbli erituvchilar DMCO-d_6 dagi eritmasida esa tautomer shakl murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo'lishi YaMR- ^1H spektroskopiyasi orqali isbotlandi.
5. Sintez qilingan 3-fenil-3-oksopropion al'degid *p*-metilbenzolidrazoni (H_2L^2) ni qayta kristallash natijasida ajratib olingan monokristallar o'stirildi va rentgenstruktur analiz usulida (RSA) tadqiq qilindi. RSA ma'lumotlari IQ spektroskopiya xulosalarini to'g'ri ekanligini tasdiqladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Mirziyoev Sh.M. Tanqidiy tahlil, qat'iy tartib-intizom va shaxsiy javobgarlik – har bir rahbar faoliyatining kundalik qoidasi bo'lishi kerak. Mamlakatimizni 2016 yilda ijtimoiy-iqtisodiy rivojlantirishning asosiy yakunlari va 2017 yilga mo'ljallangan iqtisodiy dasturning eng muhim ustuvor yo'nalishlariga bag'ishlangan Vazirlar Mahkamasining kengaytirilgan majlisidagi ma'ruzasi, 2017 yil 14 yanvar. Sh.M. Mirziyoyev.- Toshkent: O'zbekiston. 2017. -104 b.

2. 2017 yil 23 avgustdagi “2017-2021 yillarda kimyo sanoatini rivojlantirish dasturi to'g'risida” gi PQ-3236 qarori.

3. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 25 oktyabrdagi “O'zbekiston Respublikasining kimyo sanoatini tezkor rivojlantirish chora tadbirlari to'g'risida” gi PQ-3983 qarori.

4. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов С.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина.- Бухоро давлат университети илмий ахбороти.-2019.- №1(73).- Б. 59-66.

5. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.В., Шаманин В.В. Строение продуктов конденсации альдегидов, кетонов и альдоз с гидразидом 3-меркаптопропионовой кислоты // Журн. орг. химии.- 2009.- Т. 45.- № 5.- С. 754-756.

6. Алексеев В.В., Зеров А.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И. Взаимодействие ароилуксусных альдегидов с гидразидом 2-аминобензойной кислоты / Тез. докл. Третьей Всерос. научной конф. с междунар. участием “Успехи синтеза и комплексообразования”.- Москва, Россия.- РУДН.- 21-25 апреля 2014.- С.102.

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

8. Турсунов М. А., Авезов К. Г, Умаров Б. Б., Парпиев Н. А. Спектры ПМР и кристаллическая структура комплекса никел(II) с ароилгидразонами

этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Координационная химия, 2017, том 43, № 2, с. 99–102.

9. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.

10. 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 Journal of Coordination Chemistry, 2017, Vol. 43, No. 2, pp. 93–96.

11. Турмасова А.А., Коншин В.В. Адамантирование β -дикарбонильных соединений / Материалы молодежной научной конференции “Актуальные проблемы органической химии”.- Новосибирск.- 9-14 июля 2012.- С. 124.

12. Дустов Х. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразонами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 376 с.

13. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов. Формилпинаколин ва бензоилсирка альдегид ароилгидразонлари асосидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилишини ИҚ- ва ЭПР спектроскопияси орқали ўрганиш // НамДУ илмий ахборотномаси.-2019.- №1.- Б. 36-41.

14. Шокова Э.А., Ковалев В.В. Кетоэфиры и кетокислоты ряда адамантана: синтез и строение // Успехи химии.- 2011.- Т.80.- № 10.- С.971-995.

15. Умаров Б.Б., Ларин Г.М., Якимович С.И., Минин В.В., Парпиев Н.А. Синтез и спектры комплексов меди(II) на основе ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журн.- 1993.- № 3.- С. 12–14.

16. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений: Дис. ...докт. хим. наук.- Ленинград.- ЛГУ.- 1988.- 415 с.

17. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиаацилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1990.- 407 с.

18. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.

19. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., и др. Кристаллическая структура бензоилгидразонов 2-полифторацилциклоалканов // Материалы VII Международного Симпозиума “Фундаментальные и прикладные проблемы науки”.- 11-13 сентября 2012.- г. Миасс Челябинской обл. М.: РАН.- 2012.- Т. 3.- С. 23-32.

20. Севинчов Н.Г. Комплексные соединения никеля, цинка, ванадила и меди с производными бис-β-дикетонов. Дис ... канд.хим.наук.- Т.: НУУз.- 2011.- 133 с.

21. Тошев М.Т., Умаров Б.Б., Саидов С.О., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе 4(N,N-диметил)-аминобензоилгидразона метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Доклады АН РУз.- 1992.- № 8-9.- С. 56-58.

22. Насирдинов С.Д., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Изучение комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами ацетоуксусного эфира в растворах/ Тезисы докл. XIV Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений.- Иваново.- 1981.- С. 460.

23. Насирдинов С.Д., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Исследование комплексов кобальта(II) и никеля(II) с ацилгидразонами ацетоуксусного эфира в растворах. // Коорд. химия.- 1981.- Т. 7.- № 3.- С. 400-408.

24. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. Кетоальдегид ва кетоэфирларнинг хосилалари ва комплекслари / Материалы I Респ.конф. с международным участием “Зеленая химия в интересах устойчивого развития”.- СамГУ, Самарканд.- 26-28 марта 2012.- С. 242-243.

25. Севинчов Н.Г., Умаров Б. Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А., Талипов С.А., Парпиев Н.А. Реакция необычной конденсации ацетоуксусного эфира с бензальдегидом и тиосемикарбазидом. / Мат.Респ. научно-прак. конференции “Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане” НУУз.- Ташкент.- 24-25 ноября 2014.- С. 162-163.

26. Гайбуллаев Х.С., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Комплексы никеля(II) на основе ацил-, ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журнал.- 1994.- № 3.- С. 12-16.

27. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты/ “Юқори малакали кадрлар тайёрлашнинг долзарб муаммолари” илмий-амалий анжуман материаллари.- БухДУ.- Бухоро, 11-12 марта 2016 года, С.159-162.

28. Каримов З.Т. Координационные соединения 3-металлов с основаниями Шиффа и гидразонами.- Дис. ... канд. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1994.- 111 с.

29. Парпиев Н.А., Юсупов С.И., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами.- Ташкент.- Фан.- 1988.- 161 с.

30. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Перфторалкилли β-дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари.- Тошкент.- “DIZAYN-PRESS” МЧЖ нашриёти.- 2013.- 340 б.

31. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетозэфиров, Раздел монографии. Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки”. Глава 8.- 11-13.01.2013.- М.: РАН.- 2013.- С. 158-178.

32. 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 / Тезисы Респ. научно-техн. конф. “Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли.”- НавГГИ, Навои.- 14-15 июня 2012.- С. 349-350.

33. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Ниязхонов Т., Мардонов У.М., Рахматов Ш.Б., Парпиев Н.А. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты / Тезисы Респ. научно-техн. конф. “Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли.”- НавГГИ, Навои.- 14-15 июня 2012.- С. 350-351.

34. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и спектры ПМР ароилгидразонов эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. / Материалы конф. Молодых ученых “Актуальные проблемы химии природных соединений”, посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова, ИХРВ им. акад. С.Ю.Юнусова.- Ташкент.- 12 марта 2015.- С. 206.

35. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Синтез и строение ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида. / Материалы конф. Молодых ученых “Актуальные проблемы химии природных соединений”, посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова, ИХРВ им. акад. С.Ю.Юнусова.- Ташкент.- 12 марта 2015. - С. 207.

36. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. С.И., Авезов Қ.Ғ. Кетоальдегид ва кетоэфир ацилгидразонлари Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг каталитик хоссалари. // Развитие науки и технологий.- БухИТИ.- 2018.- № 4.- С. 48-52.

37. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина. // БухДУ илмий ахбороти.- Бухоро.- 2015 йил.- № 1.- 22-28 бетлар.

38. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. ПМР спектр и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Материалы

международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы отраслей химической технологии”. Часть №3. - БухИТИ. –Бухара. – 10-12 ноября 2015.- С. 237-239.

39. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир, 1991.- 505 с.

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

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

42. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis programm // J. Appl. Cryst. 2009. 42, 339 – 341.

43. Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Саидов С.О., Якимович С.И., Дустов Х.Б., Зерова И.В., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе продукта конденсации метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с бензоилгидразидом. // Коорд. химия.- М.: 1992.- Т. 18.- № 9.- С. 980-984.

44. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. и др. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифтор-ацетилметанов // Тезисы докладов III Международной конференции по молекулярной спектроскопии Самарканд. - СамГУ 29-31 мая 2006 .- С. 105–106.

45. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Синтез и строение ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы конференции молодых ученых «Актуальных проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю.Юнусова. Ташкент. 12 марта 2015.- С. 207.

46. Драго Р. Физические методы в неорг. химии.- М.: Мир.- 1967.-464 с.

47. 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.

48. 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 Journal of Coordination Chemistry, 2017, Vol. 43, No. 2, pp. 93–96.

49. 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.

50. Tursunov M. A., Umarov B. B. and Avezov K. G. Synthesis and Crystal Structure of Ni(II) and Zn(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives // Moscow University Chemistry Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.

51. Tursunov M. A., Avezov K.G., and Umarov B. B. Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylactaldehyde Derivatives // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2019, Vol. 45, No. 7, pp. 484-488.

52. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Формилпинаколин ва бензоилсирка альдегид ароилгидразонлари асосидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилишини ИҚ- ва ЭПР спектроскопияси орқали ўрганиш. НамДУ илмий ахборотномаси.- НамДУ.- 2019.- №1.- 1-8 бетлар.

53. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. IX-Республика ёш кимёгарлар илмий-амалий анжуман “Биоорганик кимё фани долзарб муаммолари” Академик О.С. Содиковнинг ёрқин хотираларига бағишланади. Наманган. НамДУ. 26-27 апрель 2019 й. 33-34 бетлар.

54. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Анварова З.А. Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 105-107 бетлар.

Buxoro davlat universiteti Tabiiy fanlar fakulteti 5 140 500 – kimyo ta’limi yo’nalishi IV kurs talabasi Jo’rayev Aziz Turob o’g’lining **“Benzoilsirka al’degid aroilgidrazonlari sintezi va ularning tuzilishini o’rganish”** mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

IV kurs kimyo guruh bitiruvchisi Aziz Jo’rayevning bitiruv malakaviy ishi organik kimyosi fanining “Benzoilsirka al’degid aroilgidrazonlari sintezi va ularning tuzilishini o’rganish” mavzusiga bag’ishlangan. Bitiruv ishining kirish qismida ishning dolzarbligi, maqsad va vazifalari keltirilgan. Shuningdek, adabiyotlar tahlili dikarbonil birikmalar, ketoal’degidlar, aroiltriforasitil-metanlarning atsil- va aroilgidrazonlari sintezi, ularning tuzilishi va xossalari mavzuga taalluqli xorij va o’zbek adabiyotlarda bajarilgan ilmiy ishlar keng tahlil qilingan va yoritilgan.

Bitiruvchi ishning ikkinchi tajriba qismi sintezda ishlatiladigan reaktivlar, erituvchilar, ularning tozalash usullari berilgan. Shuningdek, ketoal’degidlar aroilgidrazonlari sintezi va ularning fizik konstantalarini, element tahlil natijalarini aniqlashga bag’ishlagan.

A.T. Jo’rayev bitiruv malakaviy ishining uchinchi tahlil qismida benzoilsirka al’degid aroilgidrazonlari sintezi natijasida olingan 4 ta (H_2L) ligandning kristall holatda (IQ, RSA) va eritmadagi (Y_{aMR-^1H}) tuzilishlari o’rganilgan.

Olingan organik ligandlarning geometrik tuzilishi gidrazon, chiziqli yengidrazin va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shakllarda bo’lishini keltirib o’tgan. Ketoal’degidlarning benzoilgidrazonlari kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi ($CDCl_3$) eritmasida chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo’lishi IQ- va PMR spektroskopiyalari orqali isbotlanganligi ishning o’z maqsadiga erishganligini ko’rsatadi. Qayta kristallash natijasida ajratib olingan monokristal RSA tadqiqoti yuqorida qilingan xulosalar to’g’ri ekanligini tasdiqlaydi.

Aziz Jo’rayev o’zining kimyo fanidan yetarlicha bilimga ega ekanligi, ish O’zbekiston Respublikasi Oliy va o’rta ta’lim vazirligining bitiruv malakaviy ishiga qo’yilgan talablarga to’la mos kelishini inobatga olib bitiruv malakaviy ishini himoyaga tavsiya etaman.

Ilmiy rahbar

k.f.n., dots. N.G. Sevinchov

BuxDU Tabiiy fanlar fakulteti 5 140 500 – kimyo ta’limi yo’nalishi IV kurs talabasi Jo’rayev Aziz Turob o’g’lining “Benzoilsirka al’degid aroilgidrazonlari sintezi va ularning tuzilishini o’rganish” mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

Koordinatsion birikmalar kimyosida hozirgi kunda bajarilayotgan ilmiy izlanishlarning asosiy qismini yangi polifunksional tridentat organik ligandlar tuzilishi va xossalarini o’rganish tadqiqoti tashkil etadi. Tarkibida karbonil guruhi saqlagan birikmalarning kristal holatda va eritmadagi tautomer shakllarini o’rganish natijasida kompleks hosil qilish imkoniyatlarini oldindan aytishga imkon yaratadi. Ular tarkibidagi o’rinbosarlarni o’zgartirish tautomer izomerlari muvozanatiga va holatiga, kompleks birikmalarining tuzilishi va xossalariga sezilarli ta’sir ko’rsatadi. Shunga asoslangan holda maqsadli yo’naltirilgan sintezlar natijasida muhim xossalarga ega bo’lgan birikmalarni sintez qilish mumkin.

Aziz Jo’rayevning bitiruv malakaviy ishi organik kimyoning “Benzoilsirka al’degid aroilgidrazonlari sintezi va ularning tuzilishini o’rganish” mavzusiga bag’ishlangan.

Ketoal’degidlarning aroilgidrasonlari kristall holatda va deyteriylangan xloroformdagi eritmasida ligandlarning chiziqli gidrazon, qutbli erituvchilar DMCO-d₆ dagi eritmasida tautomeriyasi murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin va halqali shakllar hosil bo’lishini IQ- va YaMR-¹H spektroskopiyalari orqali isbotlashga erishgan. Qilingan tahlillar RSA usulida tasdiqlangan.

Ishni yozishda ayrim kamchiliklar uchraydi:

- ishda tadqiqotlar qayerda bajarilganligi berilmagan,
- ishda kimyoviy birikmalar ketma-ketlikda raqamlanishi zarur.

Ushbu kamchilik ishning mazmuniga salbiy ta’sir ko’rsatmaydi. Ishning strukturasi, hamda ish oxirida qilingan xulosalar bitiruv malakaviy ishining maqsadi, vazifalari va mazmuniga to’la mos keladi.

Bitiruv malakaviy ishi 51 betdan iborat bo’lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan. Ishda 9 ta sxema, 6 ta jadval va 4 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 54 nomdagi ilmiy adabiyotlardan foydalangan.

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, bitiruvchi A.T. Jo’rayev o’z oldiga qo’yilgan vazifani to’g’ri anglab, bitiruv malakaviy ishini talab darajasida ilmiy–uslubiy jihatdan yozgan va ishni yuqori ball bilan baholash lozim deb hisoblayman.

Taqrizchi

PhD. dots. M.A. Tursunov