

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

Organik va fizkolloid kimyo kafedrası

JUMAYEVA SHOHSANAM HABIBOVNA

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

***Mavzu: Tenoiltrifloratsetilmetanlar atsilgidrazonlarining sintezi
va tuzilishini o'rganish***

Ilmiy rahbar _____ katta o'qit. Q.G'. Avezov

Taqrizchi _____ k.f.n., dots. B.A. Mavlonov

Himoyaga ruxsat etildi “ 24 ” may 2012 yil

Kafedra mudiri _____ k.f.n., dots. B.A. Mavlonov

Buxoro-2012

“TASDIQLAYMAN”

Organik va fizkolloid kimyo kafedrası
mudiri _____ dots. B.A. Mavlonov

_____ 26 avgust 2011 yil

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
KIMYO-BIOLOGIYA FAKULTETI
BITIRUV MALAKAVIY ISHI BO'YICHA TOPSHIRIQ**

1. Ish mavzusi Tenoiltrifloratsetilmetanlar sintezi va tuzilishini o'rganish

2. Bitiruvchi Jumayeva Shohsanam Habibovna

3. Ilmiy rahbar katta o'qituvchi Avezov Quvondiq G'iyosovich

Universitetning 2011 yil 386-U raqamli buyrug'iga asosan tasdiqlangan.

4. Yakunlangan ishni topshirish muddati 2012 yil may

5. Bitiruv malakaviy ishni bajarish uchun talabaga berilgan topshiriqlarning
qisqa mazmuni va bajarish muddati:

a) Adabiyotlar bilan ishlash va ularning tahlili 2011 yil 30 oktyabr

b) Laboratoriya tajribalarini o'tkazish, ligandlar sintezi 2011 yil 30 dekabr

c) Olingan moddalar unumi va konstantalarini aniqlash 2012 yil 30 yanvar

d) Kompleks birikmalar sintezi va ularni ajratib olish 2012 yil 28 fevral

e) Bitiruv malakaviy ishini rasmiylashtirish 2012 yil 30 aprel

f) Kafedrada ishni ko'rib chiqish va himoyaga tavsiya etish 2012 yil 23 may

Chizmalar miqdori 5 ta rasm 9 ta slayd

Topshiriq berilgan vaqt 26 avgust 2011 yil

Bitiruv malakaviy ishini himoya qilgan kun 13 iyun 2012 yil

Davlat attestatsiya komissiyasi tomonidan qo'yilgan baho _____ ball

Talaba imzosi _____

K I R I SH

Ishning dolzarbligi. Ftortutgan birikmalarning ko'pchiligi o'zining xossalariга ko'ra yadro energetikasi, lazer texnikasi, kimyo sanoatida, qishloq xo'jaligi va tibbiyotda keng o'rin egallaydi. So'nggi yillarda xalq xo'jaligi va kundalik turmushning turli sohalarida ishlatiladigan ftororganik birikmalarning (monomerlar, sintonlar, sovutgich agentlari va hokazo) sintezidan ko'ra har xil ftortutgan polifunksional birikmalarning reaksiyon qobiliyatini o'rganish va qo'llash uchun qulay bo'lgan murakkab tuzilishdagi molekulalar tutgan yirik bloklarni yaratish usullariga e'tibor qaratilmoqda. Ayniqsa, ftortutgan geterotsiklik birikmalarning sintezi biofaollik xossalariга ega bo'lgan bir qator yangi yangi moddalar sinflari va turkumlarini yaratdi. Bu kabi xususiyatlar ularning elektron va fazoviy faktorlarini o'zaro yig'indi ta'siri, ftororganik birikmalar uchun kutilmagan yangi reaksiyon qobiliyatlarning namoyon bo'lishi, hujayra membranalarida o'tishini belgilaydigan yuqori lipofilligida ko'rinmoqda. Biologik faollikni namoyon qiluvchi geterotsiklik birikmalarni bevosita ftorlash maqsadida amalga oshiriladigan reaksiyalarning borishi juda qiyin bo'lib, ular past stereoselektivlikka egaligi, oxirgi mahsulot unumining kichik miqdori bilan birga tannarxi juda qimmat bo'lgan reaktivlar, har xil erituvchilar, katalizatorlar, jihoz va boshqa uskunalardan foydalanishni taqozo etadi. Ko'zlangan maqsadlarni amalga oshirish uchun qo'llaniladigan ftor tutgan sintonlarning soni chegaralanganligi, ularning turli tuman variantlarining sintezi borasida butun dunyo olimlari o'z diqqat-e'tiborlarini ana shu muammolarni hal etishga qaratganlar.

Ishning ilmiy yangiligi va amaliy ahamiyati. Bitiruv malakaviy ishining asosiy mazmuni terminal holatda perftoralkil o'rinbosarlari, ikkinchi tomondan aromatik halqa *para*-holatida metil-, metoksi-, brom-, xlor-, nitroguruhlar tutgan benzol yadrosining bo'lishi, tenoil guruhi tutgan geterohalqa va siklopentan-, siklogeksan-, siklogeptan-, siklooktan kabi fragmentlar β -diketonlarning reaksiyon qobiliyatini keskin o'zgartiradi. Buning natijasida olingan erkin ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolligi, kimyoviy va katalitik xossalariining 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 koordinatsion sfera hosil bo'ladi va bu hodisa "koordinatsion 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 koordinatsion birikmalarining tvadqiqoti juda dolzarb va zamonaviy hisoblanadi.

Ishning maqsadi: Yuqorida nazarda tutilgan vazifalardan kelib chiqib, bitiruv malakaviy ishni bajarishda

- tenoiltrifloratsetilmetanlarning kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari asosida yangi kompleks birikmalar hosil qiluvchi ligandlar sintez qilish;

- olingan yangi moddalarning tarkibi va tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida o'rganish;

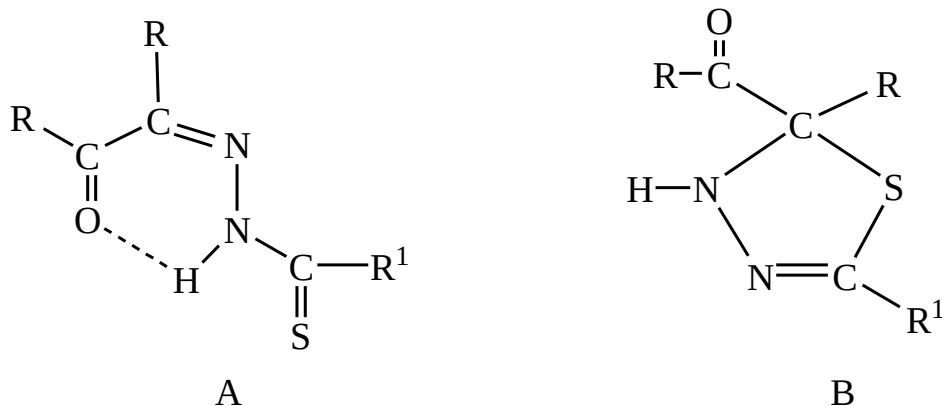
- ajratib olingan ligandlar asosida ba'zi oraliq metallarning kompleks birikmalarini sintez qilish ishning maqsadi qilib qo'yildi.

Ishning hajmi va tuzilishi. Bitiruv malakaviy ishi 50 bosma betda lotin yozuvida yozilgan bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, olingan natijalar va ularning muhokamasi hamda 39 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati qismlaridan tashkil topgan. Bitiruv malakaviy ishining mohiyati 7 ta rasm va 13 ta jadvallar asosida yoritib berilgan.

I. ADABIYOTLAR TAHLILI

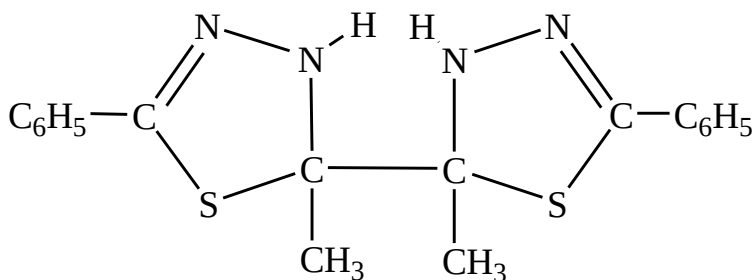
1.1. α - dikarbonil birikmalarni tioatsilgidrazonlari

α - dikarbonil birikmalarning hosilalari uchun atsilgidrazonlaridan tioatsilgidrazonlariga o'tilganda halqali 1,3,4-tiadiazolin shakl hosil bo'lishiga olib keladi. Diatsetil va benzilning tiobenzgidrazid bilan kondensatlanish mahsulotlari halqali 1,3,4-tiadiazolin (B), tiofenilatsetilgidrazin bilan kondensatlanish mahsuloti esa ochiq (A) gidrazon va halqali (B) shaklda bo'ladi [1]:



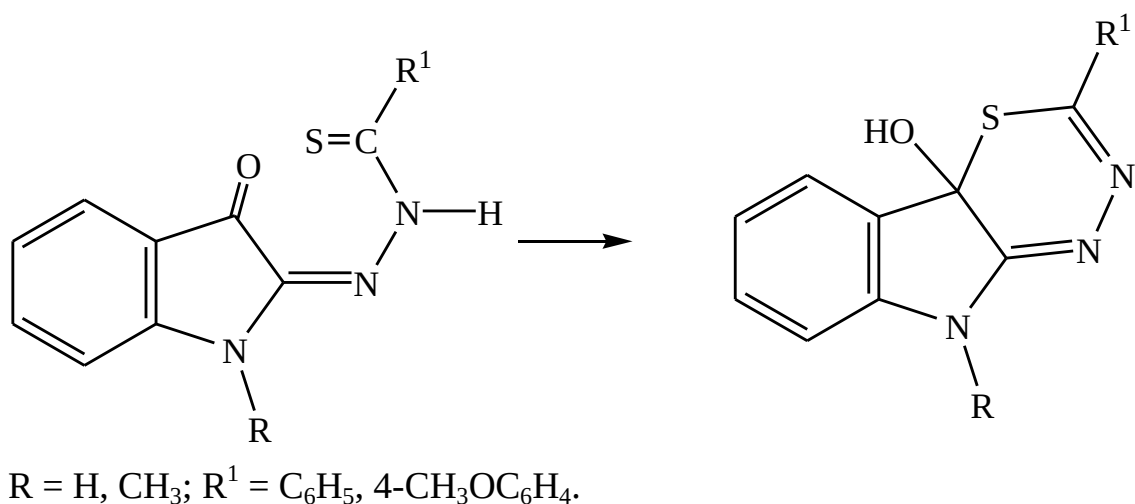
$R = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Ochiq tautomer shakl uchun xelat ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil qiluvchi Z- konfiguratsiya qabul qilingan. Shuni alohida ta'kidlash kerakki, halqali shaklga o'tish oltingugurt atomining $\text{C}=\text{O}$ bog'i bo'yicha emas balki $\text{C}=\text{N}$ bog'i bo'yicha hujumi natijasida olti a'zoli geterohalqa hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi. Diatsetilning bis-tiobenzoilgidrazoni bisiklik tuzilishga ega bo'ladi va ular oltingugurt atomining $\text{C}=\text{N}$ bog'i bo'yicha hujumi natijasida vujudga keladi:

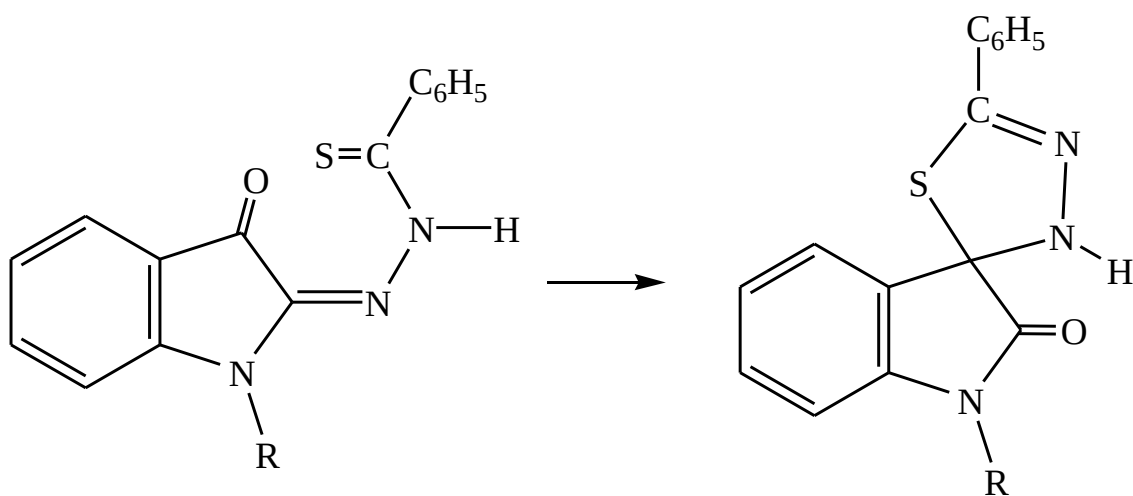


α -dikarbonil birikmalardagi kabi izotin bilan tioatsilgidarzinlarining kondensatlanishi mahsulotlari o'rganilganda ikki turli xil karbonil funksiyalarni nomoyon qiluvchi qiziqarli ma'lumotlar olingan [2-5].

Izatinning 2-tioatsilgidrazonlari oltingugurt atomining C = O bog'i bo'yicha hujumi natijasida α -izomerlar olti a'zoli geterohalqa hosil qilishi bilan siklik tuzilishga ega bo'ladi:

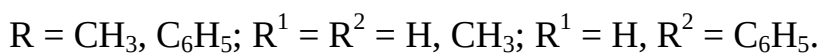
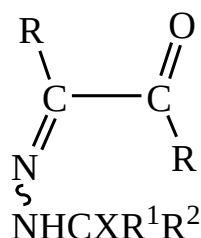


Izatin va N-alkilizatinlarning 3-tioatsigidrazonlarining [5] β -izomerlari ham halqali tuzilishga ega bo'ladi. Lekin ularda sikllanish oltingugurt atomining C = N bog'i bo'yicha hujumi natijasida besh a'zoli geterosikl hosil bo'lishi bilan vujudga keladi:

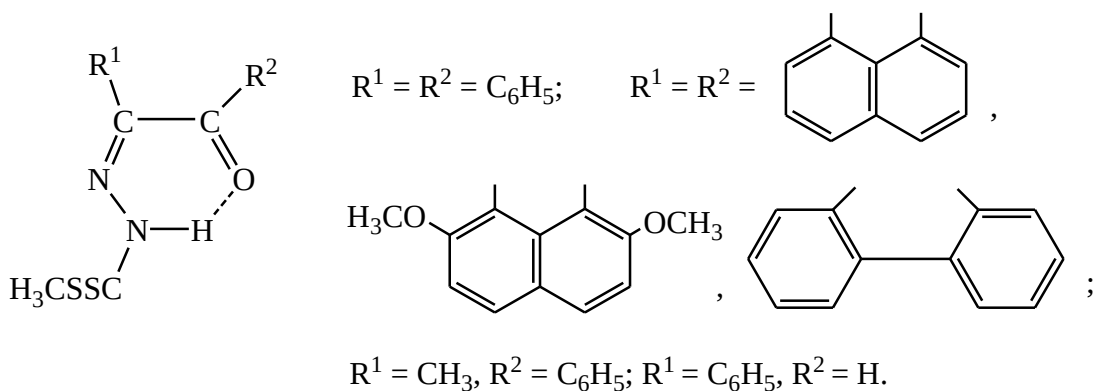


2-tioatsilgidrazonlarni 3-tioatsilgidrazonlari bilan solishtirganda turlicha xossa va tuzilishga ega ekanligini C = N bog'ining elektrofilligi kamayishi bilan izohlash mumkin. Birinchi holatda C = N bog'i qo'shni azot atomining taqsimlanmagan elektron jufti bilan intensiv tutash tuzim hosil qiladi.

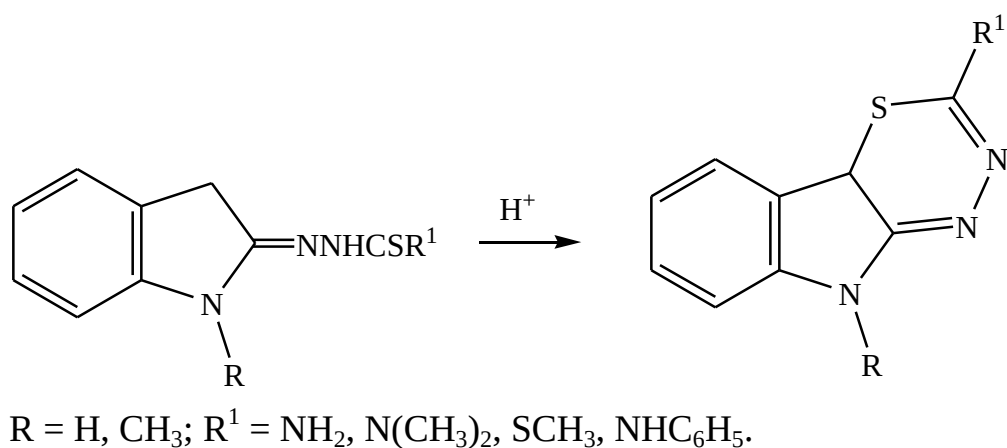
[3, 6, 7] adabiyotlarda α -dikarbonil birikmalar bilan semi- va tiosemikarbazidlarining kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi to'g'risida turlicha no'malum munosabatlar mavjud edi. [6] ishda atsetil va benzilning semi- va tiosemikarbazonlari uchun, shuningdek, bu α -diketonlarning hosilalari uchun YaMR-spektroskopiyasi ma'lumotlari asosida C(sp²) – C(sp²) bog'iga nisbatan xelatlanmagan E'–konformatsion tuzilishi qabul qilingan:



Bu ilmiy ishlarda benzil tiosemikarbazonlari triazin halqasi hosil bo'lishi bilan oson sikllanishi ham qayd etib o'tilgan. Shunday holat, ammo murakkabroq bo'lgan atsetil semikarbazoni uchun ham bo'lishi mumkin. Ilmiy adabiyotda afsuski, α -diketonlar hosilalarining tuzilishi to'g'risidagi savollar muhokama qilinmagan. [6] adabiyotdagi ilmiy izlanishlarga qarama-qarshi o'laroq α -dikarbonil birikmalarining tiosemikarbazonlari xelat Z, Z'-tuzilishga ega. Bu xulosalarni YaMR-spektroskopiyasi ma'lumotlari asosida o'rganilgan. α -diketonlar metilditiogidrazonatlarining ichki molekulyar vodorod bog'lanish yordamida hosil bo'luvchi Z, Z'- geometrik tuzilishi ham tasdiqlaydi [8]:

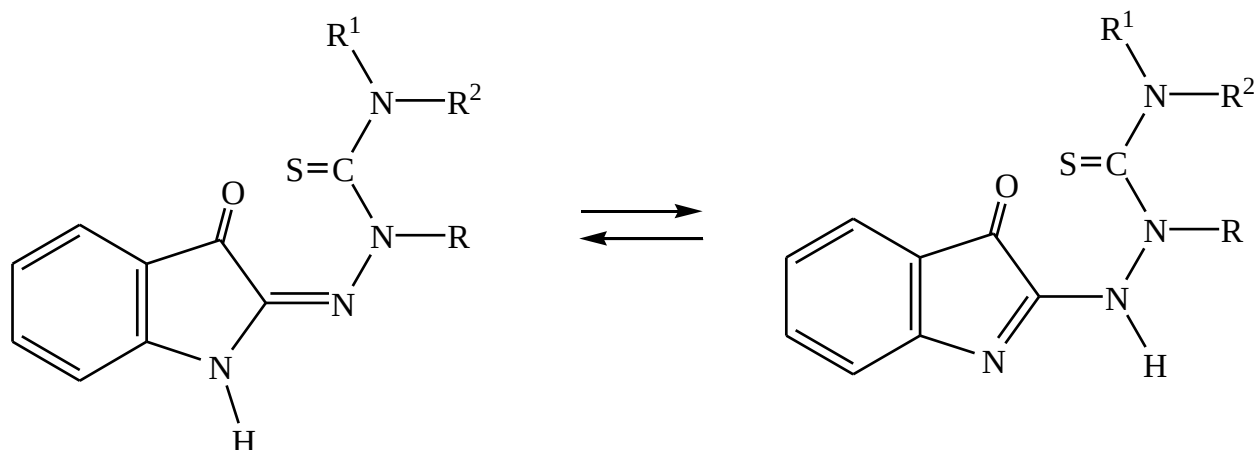


α -diketon hosilalarining tuzilishi to'g'risidagi muammolar to'liq yechimini topmaganligi uchun izlanishlar yana davom ettirilgan [1]. Izatinning semi- va tiosemikarbazonlariga bag'ishlangan ko'plab tatqiqotlar [2-6] katta qiziqish nomoyon qiladi. Izatin va uning N-alkilalmashingan hosilalarining tiosemikarbazid va unga o'xshash reagentlar bilan kondensatlanish mahsulotlarida kondensatlanish reaksiyasi halqadagi azot atomiga qo'shni bo'lgan $C = O$ karbonil guruhidan boradi. Ya'ni izatinning α -hosilalari ikki xil modifikatsion kristall holatda gidrazon va halqali shaklda bo'ladi. Halqali shakl oltingugurt atomining $C = S$ bog'i bo'yicha nukleofil hujumi natijasida olti a'zoli giterosikl hosil bo'lishi bilan paydo bo'ladi:



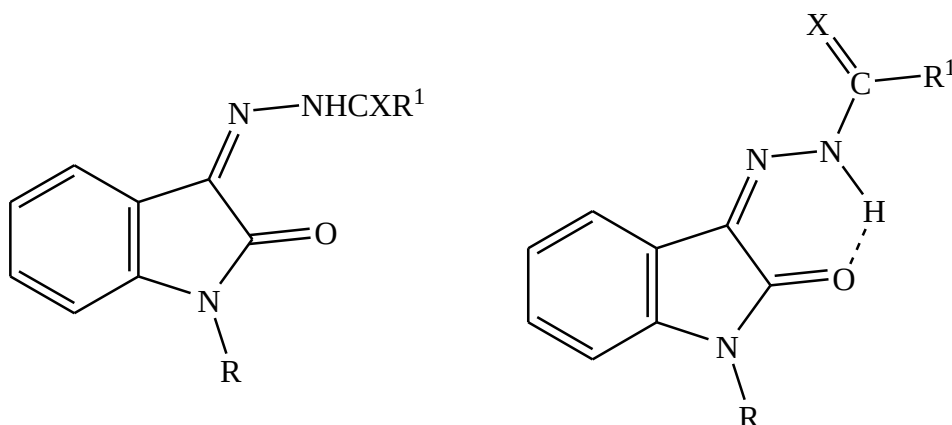
Kislotali kataliz sharoitida ochiq gidrazon shakl va halqali shakllar o'rtasida halqa-zanjirli tautomer muvozanat kuzatiladi. Muhitning kislotaliligini oshirilganda, gidrazon qismiga elektronodonor o'rinbosar kiritilganda halqali izomerning ulushi ortadi.

Izatinning α -tiosemikarbazoni va uning hosilalari gidrazon va iminogidrazon tautomer shakllar arlashmasi holida bo'ladi:



Bu xulosalar amidrazonlar (izatin hosilalari) aminogidrazin shaklida bo'lishini, ammo iminogidrazin shaklga tautomer o'tish sodir bo'lishini tasdiqlaydi.

Izatin, α -alkilizotinlarning semi- va tiosemikarbozidlari hamda tuzilishi yaqin bo'lgan nukleofil reagentlar bilan kondensatlanish reaksiyasi ikkinchi karbonil guruhi tomonidan boradi (Izatinning β - hosilalari) va chiziqli tuzilishga ega bo'ladi. Yuqorida o'rganilgan (α -izatin hosilalari) birikmalaridan farqli ravishda, hatto kislotali sharoitda ham halqali shaklga o'tmaydi:



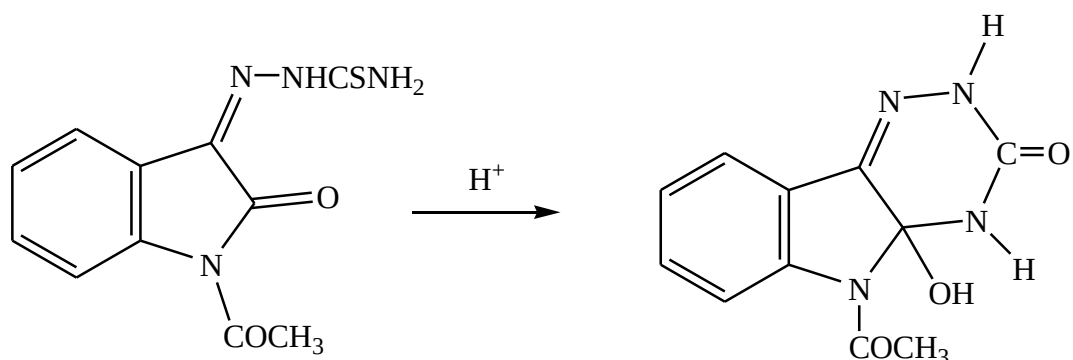
$R = H, CH_3, C_2H_5$; $R^1 = NH_2, N(CH_3)_2, SCH_3$; $X = O, S$.

Bu birikmalar eritmada xelat ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil bo'lishi bilan barqarorlashgan Z-konfiguratsion geometrik izomerlar

aralashmasidan ibarat. Ishqoriy sharoitda deprotonlangan shaklda E-izomer bir muncha barqaror bo'ladi.

Izatinning α - va β - izomerlarida $C = O$ bog'i bo'yicha turli xilda ichki molekulyar sikllanishni, β - izomerda halqadagi azot atomi elektron juftining tutash tuzim hosil qilishi natijasida $C = O$ bog'idagi elektrofillikni pasayishi bilan izohlash mumkin.

Haqiqatdan ham, N-atsetilizatin β -tiosemikarbazonida kuchli elektronakseptor atsetil guruhi kiritilishi natijasida qo'shni $C = O$ guruhining elektrofilligi oshadi va triazin halqali shakl hosil bo'ladi:

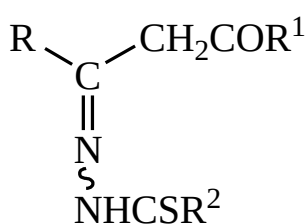


Bu jarayon qaydmas bo'lib, halqa-zanjirli muvozanat kuzatilmaydi.

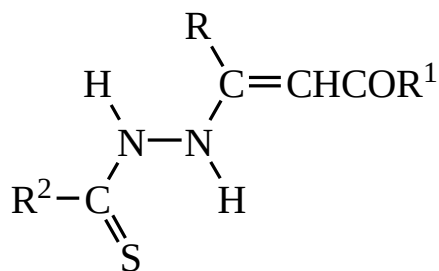
α -diketonlarning bis-simekarbazonlari, bis-tiosemikarbazonlari va o'xshash bis-hosilalari oldin [8] o'rganilmagan.

1.2. β -dikarbonil birikmalarning tioatsilgidrazonlari

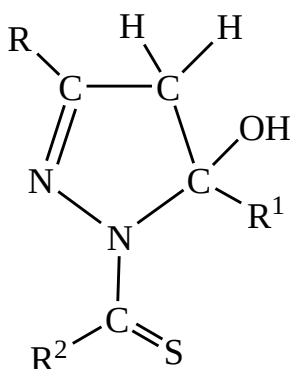
β -Dikarbonil birikmalarning atsilgidrazonlaridan tioatsilgidrazonlarga o'tilganda gidrazon (A), yengidrazin (B), 5-oksipirazolin (C) shakllar bilan bir qatorda yana bir halqali shakl tiadiazolin (D) shaklining hosil bo'lishi ehtimolligi kuzatiladi. Tiadiazolin shakl (D) oltingugurt atomining C = N bog'i bo'yicha ta'siri natijasida vujudga keladi:



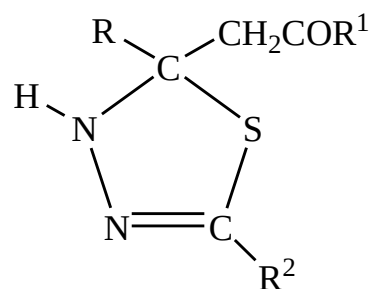
A



B



C

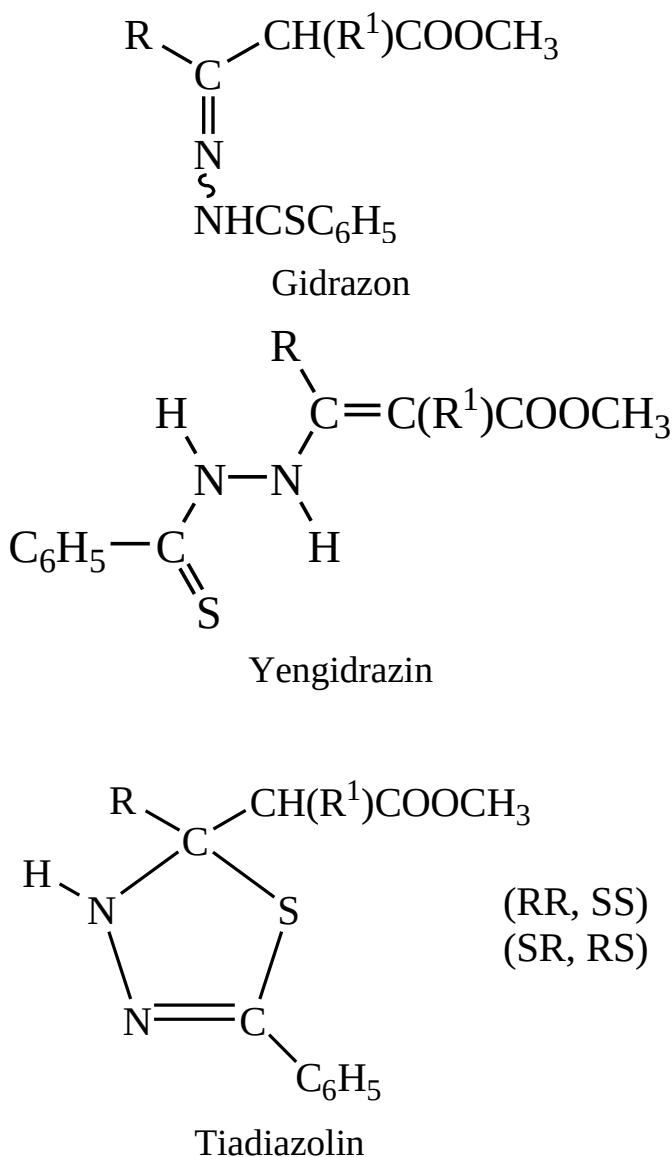


D

Shuni alohida ta'kidlash zarurki, β -dikarbonil birikmalarning tioatsilgidrazonlari qatorida turli xil tautomer muvozanatlarning, shu jumladan, bir vaqtning o'zida turli tabiatga ega bo'lgan ikki halqali geterotsiklik tautomerlarning muvozanati yuzaga keladi.

1.2.1. β -ketoefirlarning tibenzoilgidrazonlari

Atsetosirka kislota, α -metil-, α -etil- va α -izopropilsirka kislotalar ($\text{CH}_3\text{COCH(R')COOCH}_3$) metilefirlarining tiobenzgidrazid bilan kondensatlanish mahsulotlari CDCl_3 eritmasida va kondensirlangan holatda halqali tiadiazolin shaklda bo'ladi [9]:



$\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}(\text{CH}_3)_2;$

$\text{R} - \text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_3-, -(\text{CH}_2)_4-.$

α -Alkilatsetosirka efirlarining hosilalari ikkita xiral markaz hosil qiladi, natijada tiadiazolin shaklning diastereomer juftlari nomoyon bo'ladi. $\text{R}' = \text{CH}_3,$

C_2H_5 , $CH(CH_3)_2$ bo'lganda bu birikmalar qatorida diastomerlarning nisbatlari 58 : 42; 57 : 43; 65 : 35 kabidir. DMSO- d_6 eritmasida dastlabki uchta birikma tiadiazolin shaklda bo'ladi. α -Izopropilsirka kislota efiri hosilalari halqali shakl bilan bir qatorda ulushi $\sim 10\%$ ni tashkil etadigan ochiq gidrazon tautomer shaklni ham hosil qiladi. Bu shaklning nomoyon bo'lishini $C=N$ bog'i atrofida o'rinbosarlar fazoviy hajmining ortishi va halqali tautomer shaklning hosil bo'lishiga to'sqinlik qilishi bilan izohlash mumkin [10, 11].

Halqali β -ketoefirlarning tibenzoilgidrazin bilan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari eritmada yengidrazin va tiadiazolin shakllar aralashmasi holatida bo'ladi. $CDCl_3$ eritmasida besh a'zoli β -ketoefirlarning tibenzoilgidrazonlarining yengidrazin shakli 51 % ni, olti a'zoli β -ketoefirlarning tibenzoilgidrazonlarining yengidrazin shakli esa 26 % ni tashkil etadi. Yengidrazin tautomerining molyar ulushi qutbli erituvchilardan (DMSO- d_6 , DMFA- d_7) foydalanilganda ortib boradi.

Alifatik β -ketoefirlar hosilalaridan halqali β -ketoefirlarning hosilalariga o'tilganda yengidrazin shaklning hosil bo'lishi va berilganlarga muvofiq β -ketoefirlarning gidrazon-yengidrazin tautomeriyasi [12,13], β -ketoefirlarning aminospirtlar bilan kondensatlanish mahsulotlarida [14] halqa-zanjirli muvozanat kuzatiladi. Chunki molekula tarkibiga halqali qismning kiritilishi yengidrazin yoki yenamin shaklning hosil bo'lishiga qulaylik yaratadi.

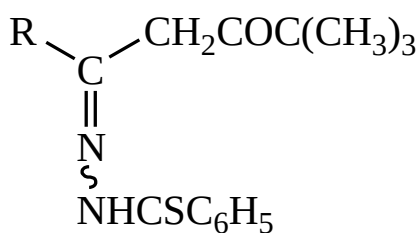
Halqali β -ketoefirlar tioasilgidrazonlari hosilalarininig tiadiazolin shakli ikki xil diastereomerlar aralashmasini, yengidrazin shakli $C = C$ bog'iga nisbatan Z-tuzilishini nomoyon qiladi.

Shunday qilib, β -ketoefirlari tibenzoilgidrazin bilan kondensatlanish mahsulotlari tegishli monokarbonil birikmalar hosilalari [15, 16] bilan muvofiq keladi va halqali 1,3,4-tiadiazolin shaklda bo'ladi. β -dikarbonil birikma komponentlariga yo'naltirilgan (maqsadli) o'zgartirishlar kiritish orqali qisman gidrazon yoki yengidrazin tautomer o'tishlariga va ularning halqa-zanjirli tautomer muvozanatiga erishish mumkin.

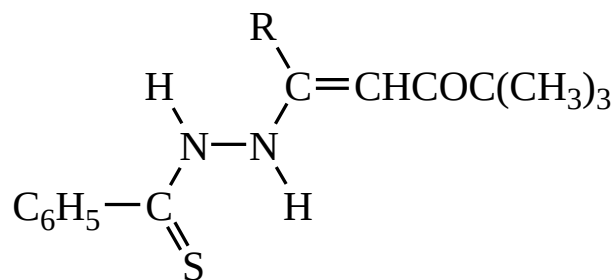
1.2.2. Alifatik β -diketonlar tioatsilgidrazonlari

β -Diketonlarning tiobenzoilgidrazonlarini sistematik o'rganishga bag'ishlangan tadqiqotlar natijasida [17, 18] juda qiziqarli natijalar olingan.

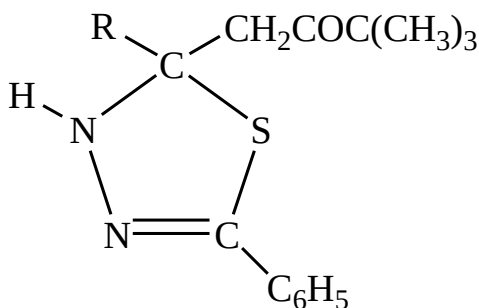
Atsilpinakolinlarning tiobenzoilgidrazin bilan kondensatlanish mahsulotlari CDCl_3 eritmasida halqali 1,3,4-tiadiazolin shaklda (VIII) bo'ladi [17]:



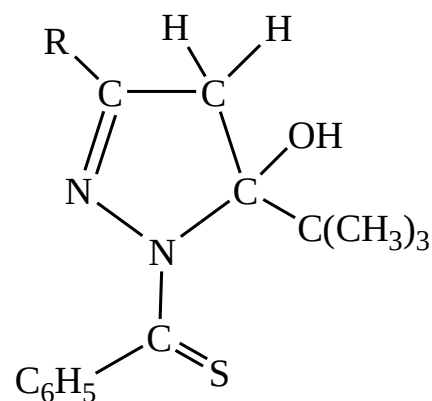
VI



VII



VIII



IX

$\text{R} = -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2, -\text{C}(\text{CH}_3)_3, -\text{CF}_3, -\text{COOCH}_3.$

Dipivaloilmetan hosilalarida halqali tiadiazolin shakl (III) kuzatilmaydi.

Formilpinakolin hosilalari ($\text{HCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$) dan pivaloilketon hosilalari ($\text{RCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$) ga o'tilganda $\text{C}=\text{N}$ bog'idagi uglerod atomining fazoviy imkoniyatlari kamayadi va tegishli ravishda, ochiq gidrazon (VI), yengidrazin (VII) va 5-oksipirazolin (IX) tautomer shakllarning hosil bo'lish imkoniyatini oshiradi. Hatto $\text{C}=\text{N}$ bog'idagi izopropil guruhlanish boshqa tautomerlar hosil bo'lishi uchun ham yetarli bo'lmaydi. Uchlamchibutil radikalini molekula tarkibiga kiritish oltingugurt aromining $\text{C}=\text{N}$ bog'iga hujumini bir necha barobar qiyinlashtiradi va ikkinchi halqali 5-oksipirazolin (IX) shaklining

tiadiazolin shakl (VIII) bilan raqobatlashuvga olib keladi (2-jadval). Triftoimetilli va murakkab efirli kuchli elektronakseptor guruhlanish β -dikarbonil birikmalar atsilgidrazonlardagi kabi gidrazon (VI) shakl hosil bo'lishiga qulaylik tug'dirishi kerak. Ba'zi tegishli β -diketonlarning hosilalari 1,3,4-tiadiazolin (VIII) tuzilishga ega bo'ladi. $C = N$ bilan bog'langan elektronakseptor o'rinbosarlar gidrazon tautomer shakl hosil bo'lishia imkoniyat yaratadi, bir vaqtning o'zida $C = N$ bog'idagi uglerod atomining elektrofilligini oshiradi. Bu esa aniqki, ko'rsatilgan birikmaning tuzilishini aniqlovchi omil hisoblanadi [1].

1-jadval

Atsetilpinakolinlar tiobenzoilgidrazonlarining tautomer tarkibi (%)

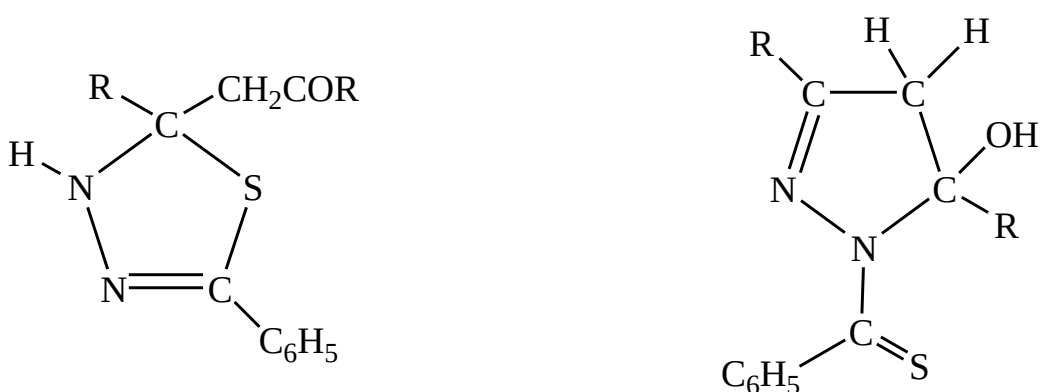
R	CDCl ₃ eritmasida		DMCO-d ₆ eritmasida			
	VIII	IX	VI	VII	VIII	IX
H	100	—	—	—	100	—
CH ₃	100	—	—	15	85	—
C ₂ H ₅	100	—	—	10	90	—
CH(CH ₃) ₂	100	—	—	5	95	—
C(CH ₃) ₃	32	68	15	—	55	30
COOCH ₃	100	—	—	—	100	—
CF ₃	100	—	—	—	100	—

DMSO-d₆ eritmasiga o'tilganda tautomer tarkib o'zgaradi (1-jadval) Formilpinakolin hosilalari dastlab 1,3,4-tiadiazolin (VIII) shaklda pivaloilketonlarining tiobenzoilgidrazonlari RCOCH₂COC(CH₃)₃, R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂ esa halqa-zanjirli muvozanatdagi yengidrazin (VII) va tiadiazolin (VIII) tautomer shakllar aralashmasi holatida bo'ladi. Halqali tiadiazolin shakl (VIII) $C = N$ bog'idagi o'rinbosarlaning fazoviy qarshiligiga sezgir bo'ladi. Ular hajmining ortishi oltingugurt atomining $C = N$ bog'i bo'yicha hujumiga to'sqinlik qiladi. O'z navbatida yengidrazin shakl (VII)dagi birinchi azot atomining taqsimlanmagan elektron jufti bilan $C = C$ va $C = O$ bog'lari o'rtasida tutash tizim hosil bo'lishi

natijasida barqarorlashadi. Bu esa o'rinbosar hajmiga sezgir bo'ladi. Uning hajmi ortishi qisman qo'shbog'li $C(sp^2) - N$ ga fazoviy ta'sir vujudga keltiradi.

Tajribalar shuni ko'rsatadiki [1], yengidrazin shakl (VII) ning hosil bo'lishi o'rinbosarlarning fazoviy hajmiga bir muncha sezgir bo'lib, dipivaloilmetan hosilalariga o'tilganda bu shakl umuman bo'lmaydi. Dipivaloilmetan tiobenzoilgidrazonining $DMSO-d_6$ eritmasida halqa-zanjirli muvozanat vujudga keladi. Bunda ochiq tautomer shakl sifatida gidrazon (I) tautomer, aniqki, Z-konfiguratsiyada bo'ladi. Halqali tautomer sifatida esa ikkita halqali shakllar – 1,3,4-tiadiazolin (VIII) va 5-oksipirazolin (IX) birgalikdagi aralashmasi holatida bo'ladi.

Simmetrik β -diketonlar ($RCOCH_2COR$) ning tiobenzoilgidrazonlari tiadiazolin va 5-oksipirazolin shakllari o'rtasida tautomer muvozanat nomoyon qiladi (2-jadval):



2-jadval

Simmetrik β -diketonlarning $CDCl_3$ eritmasidagi tautomer tarkibi (%)

R	Tiadiazolin shakl	5-oksipirazolin shakl
CH_3	31	69
C_2H_5	26	74
$CH(CH_3)_2$	–	100
$C(CH_3)_3$	32	68

Bu qatorda ikkala elktrofil markazdagi o'rinbosarlar hajmining bir xilda o'zgarishi o'ziga xos effektga ega. Ayniqsa, metil- guruhining etil- va shuningdek, izopropil- guruhlariga almashinishi 5-oksipirazolin tautomer shaklining ulushi ortishiga olib keladi. Uchlamchibutil radikalining kiritilishi ya'ni dipivaloil metan hosilalariga o'tilganda bu shaklning ulushiga ta'siri kuzatiladi. DMSO-d₆ eritmasida ham shunday qonuniyat kuzatiladi. Faqat dipivaloilmetan tiobenzoilgidrazonlarga halqali shakl bilan birga gidrazon tautomer shakl ham hosil bo'ladi.

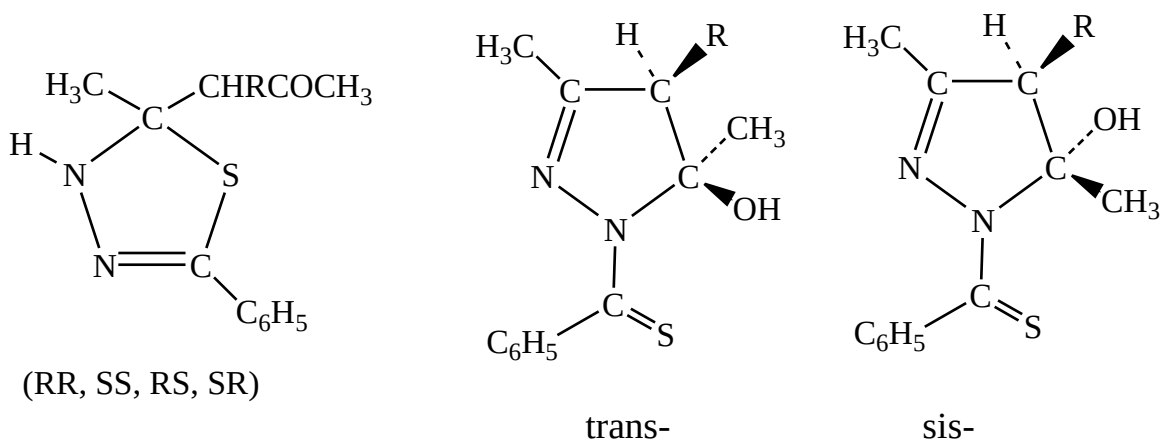
Quyidagi atsetilatseton va uning α -alkil almashingan tiobenzoilgidrazonlarining CDCl₃ eritmasidagi tautomer tarkibi keltirilgan (3-jadval).

3-jadval

Atsetilatseton va uning alkilalmashingan tiobenzoilgidrazonlarining
CDCl₃ eritmasidagi tautomer tarkibi (%)

R	Tiadiazolin shakl	5-oksipirazolin Shakl
H	35	65
CH ₃	33	67
C ₂ H ₅	28	72
CH(CH ₃) ₂	25	75
CH ₂ C ₆ H ₅	19	81

Ularning barchasi tiadiazolin va 5-oksipirazolinlarning halqa-halqa tautomer muvozanatida bo'ladi:



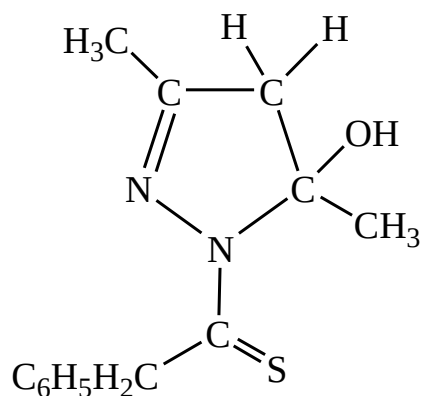
R = H, CH₃, CH(CH₃)₂, CH₂C₆H₅.

O'rinbosarlarning kiritilishi va uning tarmoqlanishi halqali shakl hosil bo'lishiga qulaylik yaratadi, ayniqsa, 5-oksipirazolin shaklning vujudga kelishi osonlashadi. Bu natija halqa-zanjirli muvozanatning umumiy qoidalari asosida kuzatiladi [11].

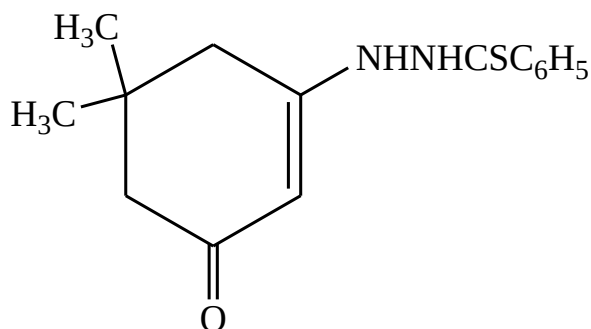
Shuni qayd etish kerakki, har bir α -alkilatseton hosilalari diasetereomer juftlar hosil qiladi. Chunki tiadiazolin shakl uchun ikkitadan xiral markazlar bo'lib, ular RR, SS, va RS, SR –diastomerlarga ega. 5-Oksipirazolin shakllar trans- va sis-izomerlar hosil qiladi.

PMR- spektroskopiyasi halqa-zanjirli muvozanatni aniqlashga olib keladi. Har bir siklik tautomerda ichki konfiguratsion muvozanat mavjud bo'lib konfiguratsion tarkibni muvaffaqiyatli aniqlab bo'lmaydi.

Keltirilgan natijalar ko'rsatadiki, β -diketonlar tiobenzoilgidrazonlari uchun tiadiazolin shakl nisbatan ustunlikka ega yoki muvozanatda faol ishtirok etadi. β -Dikarbonil birikmalarning tioatsilgidrazonlari uchun β -dikarbonil yoki gidrazin fragmenti tuzilishiga o'zgartirish kiritish bilan boshqa tautomer shakllarning ustunlik qilishiga erishish mumkin. Masalan, izoburilmetan tiobenzoilgidrazoni faqat 5-oksipirazolin tuzilishda bo'ladi. Shuningdek, atsetilatsetonning feniltioatsetilgidrazid bilan kondensatlanish mahsuloti 5-oksipirazolin shaklga ega:

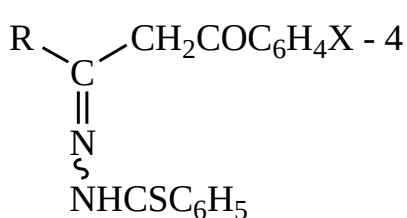


Atsetilatseton tiobenzoilgidrazoni bilan solishtirganda tiadiazolin shakl barqarorligi gidrazon komponentidagi o'rinbosar tuzilishiga va ichki C = N bog'ining tutash tizim hosil qilishiga bog'liq. β -Dikarbonil komponentini tanlash orqali halqali shaklning umuman hosil bo'lmasligiga erishish mumkin. Masalan, dimedon tiobenzoilgidrazoni yengidrazin tuzilishiga ega va tiadiazolin shaklga umuman o'tmaydi:

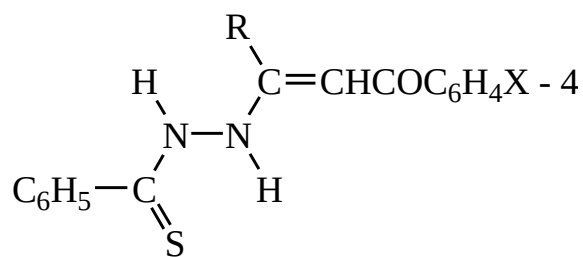


1.2.3. Aromatik β -dikarbonil birikmalarning tioasilgidrazonlari

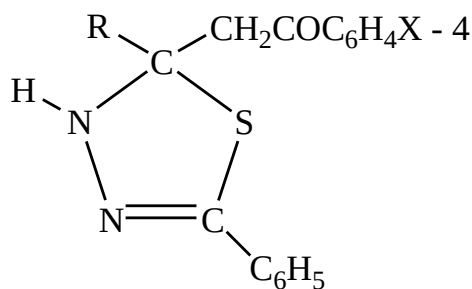
Aroilasetonlarning tiobengidrazid bilan kondensatslash mahsulotlari kiristall holatda 1,3,4-tiadiazolin shaklda bo'lib, CDCl_3 eritmasida tiadiazolin va 5-okspirazolin shakllar o'rtasidagi halqa-halqali muvozanat holida bo'ladi [18]:



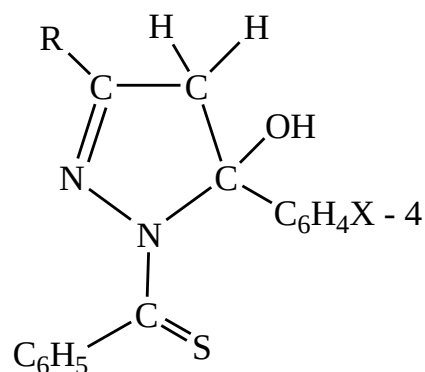
X



XI



XII



XIII

R = – CH₃, X = – N(CH₃)₂, – OCH₃, – CH₃, – H, – Br, – NO₂;

R = – H, X = – OCH₃, – H, – NO₂.

Aroilatseton tiobenzoilgidrazonlarining tautomer tarkibi 4-jadvalda keltirilgan

4-jadval

Aroilatseton tiobenzoilgidrazonlarining tautomer tarkibi (%)

4-X	Tiadiazolin shakl	5-oksipirazolin	K _T
N(CH ₃) ₂	100	–	–
CH ₃ O	92	8	0,09
CH ₃	89	11	0,12
H	83	17	0,20
Br	77	23	0,30
NO ₂	31	69	2,20

$$K_T = \frac{[\text{5-oksipirazolin shakl}]}{[\text{tiadiazolin shakl}]}$$

5- jadvalda berilganlar shuni ko'rsatadiki, birikma tarkibiga elektronakseptor o'rinbosarlar kiritish tautomer muvozanatni 5-oksipirazolin shakl (XIII) tomonga siljitadi. Tautomer muvozanat konstantasi ham β -karbonil komponentidagi aromatik halqadagi o'rinbosarning σ -konstantasi $\lg K_T = -0,71 + 1,31\sigma$ tenglama bo'yicha bir-biriga chiziqli bog'langan.

Bunday tautomer tarkibini elektronakseptor o'rinbosarning $C = N$ bog'i elektrofilligini oshirishi bilan izohlash mumkin.

DMSO- d_6 eritmasida uch tomonlama tautomer muvozanat kuzatiladi. Bunda halqali (XII) va (XIII) hamda ochiq yengidrazin (XI) shakllar qatnashadi. Bu holda yengidrazin shakl bilan ikkala halqali shakl o'rtasida halqa-zanjirli umumiy muvozanat mavjud bo'lib, ular ikki halqa zanjirli: yengidrazin va tiadiazolin shakl, yengidrazin va 5-oksipirazolin shakllar o'rtasidagi muvozanatdan hamda ikkala halqali izomerlar o'rtasidagi halqa-halqali muvozanatdan iborat. Ko'rsatilgan barcha muvozanatlarda β -dikarbonil komponentidagi aromatik yadro o'rinbosarlari σ -konstantasi bilan korrelyatsiya kuzatiladi.

Aromatik yadroga akseptor o'rinbosarlarni kiritish muvozanatni yengidrazin (XI) va tiadiazolin (XII) shakllar o'rtasida ochiq shakl tomonga, yengidrazin va ikkinchi halqali 5-oksipirazolin o'rtasida esa halqali tautomer tomonga siljiydi. Umuman halqa-zanjirli muvozanatda yengidrazin va ikkala halqali shakl o'rtasida ochiq sturuktura tomonga siljiydi. Buning sababi molekula tarkibiga akseptor o'rinbosar kiritilganda halqali tiadiazolin shakilning tezda boshqa 5-oksipirazolin shakilga aylanishidir (5-jadval).

Aroilatseton tibenzoilgidrazonlarining
DMSO-d₆ eritmasidagi tautomer tarkibi (%)

4-X	Yengidrazin shakl (XI)	Tiadiazolin shakl (XII)	5-oksipirazolin shakl (XIII)
N(CH ₃) ₂	9	81	-
CH ₃ O	22	78	-
CH ₃	29	69	2
H	31	64	5
Br	42	51	7
NO ₂	53	23	24

Halqa-halqali tautomer muvozanat tiadiazolin va 5-oksipirazolin tautomer shakllari o'rtasida CDCl₃ eritmasidagi kabi akseptor o'rinbosarlar kiritilganda 5-oksipirazolin shakl tomonga siljiydi.

Aroilsirka aldegidlari (HCOCH₂COC₆H₄X-4) ning tibenzoilgidrazid bilan kondensatlanish mahsulotlari kristall holatda va eritmada faqat tiadiazolin shaklda bo'ladi.

N,N-dialmashingan gidrazonlar [19] tautomeriyasiga muvofiq β-diketonlardan β-ketoaldegid hosilalariga o'tilganda gidrazon tautomer hosil bo'lish imkoniyati gidrazon fragmentidagi tutash tizim kuchayishi bilan ortishi kerak [1]. Ammo aroilsirka aldegidlarining tibenzoilgidrazid bilan kondensatlanish mahsulotlarida gidrazon tautomer hosil bo'lishi uchun bu yetarli emas. Tautomer muvozanatninig tiadiazolin shakl tomonga to'liq siljishida, aniqki, bunda hal qiluvchi omil oltingugurt atomining C = N bog'i bo'yicha nukleofil hujumini osonlashtiruvchi sterik faktor hisoblanadi.

II. EKSPERIMENTAL QISM

2.1. Reaktivlar, tahlil va tadqiqot usullari

Ilmiy ishni bajarish uchun foydalanilgan organik erituvchilar va boshqa reagentlar ilgari ma'lum bo'lgan usullar bilan tozalangan va quritilgan[20,21], kristall moddalar etanoldagi eritmasida qayta kristallash, suyuqliklar haydash usuli bilan tozalandi va quritildi. Metall tutgan kompleks birikmalar atom-absorbtsion usul bilan Perkin-Elmer-3030 spektrofotometrida tekshirildi. Azot Dyuma usulida, uglerod va vodorod kislorod ishtirokida yondirilib, Karlo-Erba 1106 element analizatorida aniqlandi. Analiz natijalari EVM HEC-960 m 78 da hisoblandi. IQ spektrlar UR-20 va Spekord-75 IR spektroskopida $400-4000\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida presslangan KBr tabletkalari va vazelin moyida yozib olindi.

5-10% li eritmadagi ligandlar va diamagnit kompleks birikmalarning PMR spektri Tesla-BS-497 (100MGts) va Bruker DPX-300 (300,13 MGts) spektrometrida olindi. Moddalarning to'yingan eritmaları uchun YAMR ^{13}S spektrlari CFT-20 (20 MGts) va Bruker DPX-300 (75 MGts) anjomlarida Fure impuls rejimida monorezonans sharoitida olindi. Ichki etalon sifatida geksametildisilan (GMDS), erituvchi sifatida deyteriylangan xloroform (CDCl_3), dimetilsulfoksid (DMSO-d_6), dimetilformamid (DMFA-d_7) va triftorsirka kislota (CF_3COOH) ishlatildi.

Ligandlar olinishda ishlatiladigan mono-, α -, β -dikarbonil birikmalar etanolda qayta kristallash bilan tozalangan va tozaligi adabiyotlarda keltirilgan natijalar, element analizi, ayrim hollarda PMR spektroskopiyasi usulida tekshirib turildi. Kislotalarning atsilgidrazidlari adabiyotlarda keltirilgan usullar asosida tegishli kislota efirlari bilan gidrazin-gidratning o'zaro ta'siri natijasida sintez qilindi.

2.2. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton bilan aromatik karbon kislotalar gidrazidlarining kondensatlanishi

1-benzoil-3-triflormetil-5-gidrokso-5-tiyenil-2-pirazolinning sintezi. 100 ml sig'imli tubi dumaloq kolbaga 1,11 g (0,005 mol) 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton va 0,68 g (0,005 mol) aromatik kislotalar gidrazidlarining etil spirtidagi eritmalarini aralashtirildi va reaksiyon aralashmani 3 sutka davomida xona harorati sharoitida qoldirildi, reaksiyaning borishini YUQX yordamida nazorat qilib turildi. Reaksiya tugaganidan keyin erituvchi haydab olindi va ajralib chiqqan kristall cho'kma etil spirti bilan ikki marta yuvilib, vakuum eksikatorida quritildi.

H_2L^{12} mahsulotining (X raqam) unumi 1,16 g (68%), $T_{suyuq.}=111-112^{\circ}S$.

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning boshqa *para*-almashingan benzoilgidrazonlari ($H_2L^1 - H_2L^6$) ham shu usulda xona haroratida sintez qilindi.

Kondensatlanish reaksiyasi yordamida olingan $H_2L^1 - H_2L^6$ organik ligandlarning unumi va element analiz natijalari 6-jadvalda keltirilgan.

6-jadval

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning *para*-almashingan aroilgidrazonlari unumi, suyuqlanish harorati va element analizi natijalari

Birikma	Unum, %	$T_{suyuq.}, ^{\circ}S$	Topilgan, %		Brutto-formulasi	Hisoblangan, %	
			S	N		S	N
H_2L^1	68	111-112	52,71	3,18	$C_{15}H_{11}N_2O_2SF_3$	52,95	3,26
H_2L^2	54	148-149	53,98	3,52	$C_{16}H_{13}N_2O_2SF_3$	54,24	3,70
H_2L^3	78	143-144	51,26	3,34	$C_{16}H_{13}N_2O_3SF_3$	51,90	3,54
H_2L^4	69	94-95	47,84	2,55	$C_{15}H_{10}N_2O_2SClF_3$	48,08	2,69
H_2L^5	62	128-129	42,49	2,16	$C_{15}H_{10}N_2O_2SBrF_3$	42,98	2,40
H_2L^6	67	173-174	46,51	2,29	$C_{15}H_{10}N_3O_4SF_3$	46,77	2,62

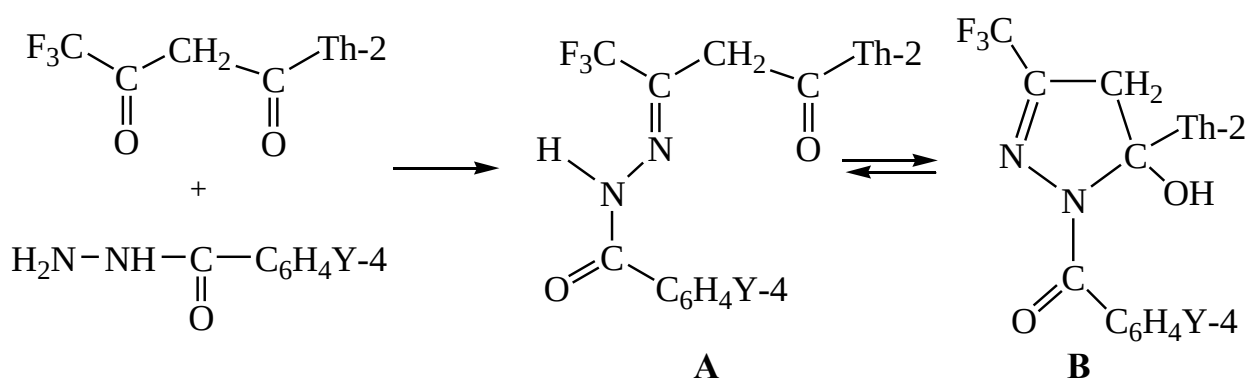
III. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

3.1. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlari tuzilishi

Ftortutgan β -dikarbonil birikmalarning kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi har ikki karbonil guruhi hisobidan borishi mumkin [1,4,5,12,22-29].

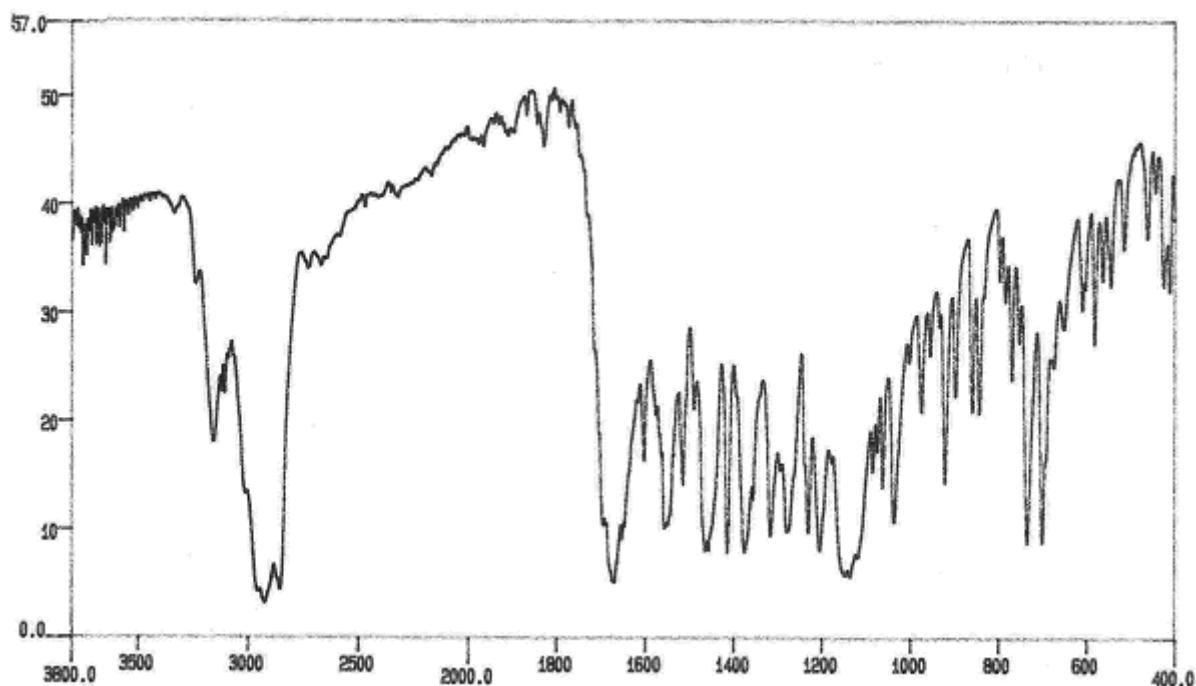
Aromatik kislota gidrazidlari bilan bir tomonidan elektron-aktseptor CF_3 -o`rinbosari, ikkinchi tomondan elektrondonor tienil guruhi tutgan  $\beta$ -diketonning kondensatlanishi o`rganildi. Tanlangan β -dikarbonil birikma nosimmetrik tuzilishga ega bo`lgani uchun reaksiya natijasida pozitsion izomerlar hosil bo`ladi.

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton bilan aromatik kislota gidrazidlari yumshoq sharoitda (etil spirti muhiti, xona harorati, katalizator ishtirok qilmaganda) kondensatlanish reaksiyasi trifloratsetil karbonili ishtirokida amalga oshadi:



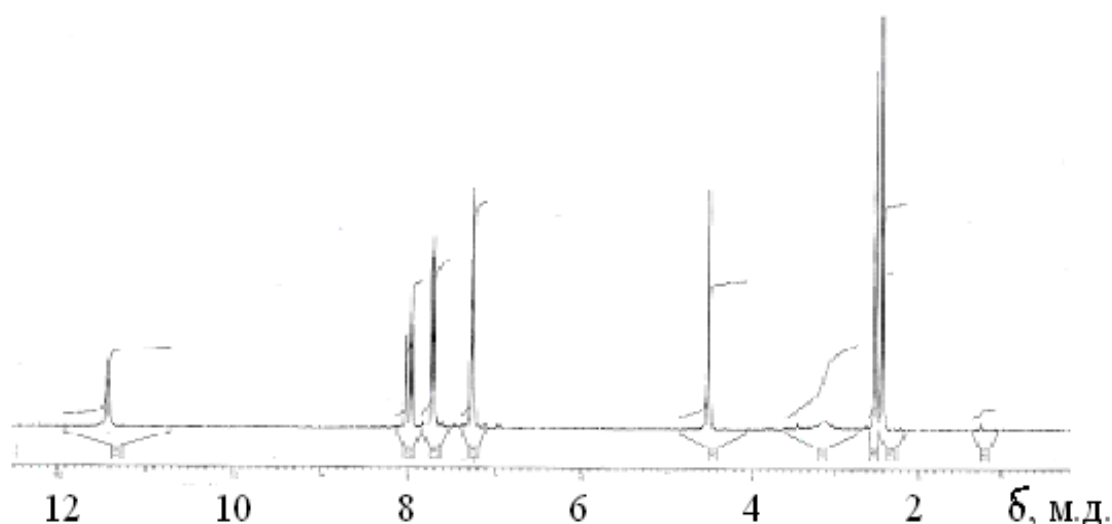
Y=H (H_2L^1); CH_3 (H_2L^2); OCH_3 (H_2L^3); Cl (H_2L^4); Br (H_2L^5); NO_2 (H_2L^6).

Olingan ligandlar kristall holatda gidrazon (A) tautomer shaklda bo`ladi. Gapimizning tasdig`i H_2L^1 ligandining IQ spektri (1-rasm) tahlilida o`z isbotini topadi, chunonchi karrali bog`larning valent tebranishlari kuzatiladigan sohada bir qator intensiv yutilishlar qayd etildi. Tebranish chastotasi 1700 cm^{-1} dan yuqori sohada $\text{CF}_3\text{-C=O}$ fragmentiga xos bo`lgan  $\nu_{\text{C=O}}$  qayd qilinmagan [1,23,31]. Bu kondensatlanish reaksiyasi aynan triflormetilga qo`shni bo`lgan karbonil guruhi hisobidan borganini anglatadi, aks holda  $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  sohada  $\text{CF}_3$ -guruhiga qo`shni $\nu_{\text{C=O}}$ valent tebranish qayd qilinishi lozim edi.



1-rasm. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton benzoilgidrazoni (H_2L^1)ning IQ spektri.

Sintez qilingan ligandlarning eritmadagi tautomer holatini oʻrganish uchun YAMR spektroskopik usuldan foydalandik. Masalan, H_2L^2 ligandining yangi tayyorlangan $DMCO-d_6$ da olingan PMR spektri (2-rasm) kuzatilganda nisbiy intensivligi 3:2:1 boʻlgan δ 2,40; 4,50 va 11,45 m.h. maydonda molekulaning β -diketon qismi bilan bogʻlangan metil guruhi, α -metilen protonlari va NH-guruh protonlariga xos boʻlgan signallar kuzatildi. Fenil guruhi protonlari esa markazlari δ 7,28; 7,70 m.h. da joylashgan mul'tiplet signallar koʻrinishida, tienil fragmentining 3 ta protonlari δ 7,26; 7,46 va 8,02 m.h. sohalarda teng intensivlikdagi dublet koʻrinishida qayd etildi. Ular qisman aromatik yadro protonlari signallari bilan qoplanadi. Spektr koʻrinishining vaqt oʻtishi bilan oʻzgarmasligi bu erituvchida birikmaning faqatgina gidrazon (A) shaklda boʻlib, boshqa (engidrazin va 5-gidroksi-2-pirazolin) tautomer shakllarga oʻtmasligini koʻrsatadi (2-rasm, 7-jadval).



2-rasm. 1-*para*-toluil-3-triftormetil-5-gidroksi-5-tienil-2-pirazolin(H_2L^2)ning DMSO- d_6 eritmasidagi PMR spektri.

Boshqa aromatik kislotalar gidrazidlarining 1-(2-tenoil)-3,3,3-triftoratseton bilan kondensatlanish mahsulotlarining (H_2L^1 , $H_2L^3-H_2L^6$ birikmalar) DMSO- d_6 eritmasida olingan PMR spektrlari H_2L^2 ligandning PMR spektriga o'xshash bo'lib, H_2L^1 va H_2L^3 birikmalar aromatik yadrodagı o'rinbosarlarning protonlari va aromatik yadro protonlarining signallari ko'rinishi bilan farq qiladi (7-jadval).

7-jadval

1-aroil-3-triftormetil-5-gidroksi-5-tienil-2-pirazolinlarning DMSO- d_6 eritmasidagi PMR cpektri parametrlari (δ , m.h.)

Ligand	Y	CH ₂	NH	C ₆ H ₄ -X	C ₄ H ₃ S	Y
H_2L^1	H	4,55	11.52	7,48; 7,78	7,26; 7,56; 7,96	—
H_2L^2	CH ₃	4,50	11,45	7,28; 7,70	7,26; 7,46; 8,02	2,40
H_2L^3	OCH ₃	4,52	11.45	7,56;7,77	7,28; 7,53; 8,00	3,92
H_2L^4	CL	4,57	11.59	7,50; 7,80	7,28; 7,96; 8,06	—
H_2L^5	BR	4,58	11,55	7,48; 7,75	7,28; 7,88; 8,03	—
H_2L^6	NO ₂	4,69	11,62	7,54; 7,86	7,28; 7,49; 8,04	—

PMR spektrlari bo'yicha olingan xulosalar to'g'riligini H_2L^3 ligandi uchun olingan YAMR ^{13}C spektri natijalari ham tasdiqlaydi; 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining beshinchi a'zosi bilan bog'langan uglerod atomining singlet signali

δ 94,00 m.h. maydonida rezonanslashadi. Bundan tashqari gidrazon (A) tautomer shakl mavjudligini C=N-bog'ining uglerod atomi δ 135,08 m.h. maydonida signal berishi ham isbotlaydi. eng muhimi shundaki, bu birikmaning spektri geksaftoratsetilatseton benzoilgidrazoni spektridagidek, faqatgina SF₃-guruhiga qo'shni bo'lganda kuzatiladigan SSTK 33,9 Gs bo'lgan kvartet parchalanish bilan xarakterlanadi. Bu ko'rsatkich yana bir karra nukleofil o'rin olish reaksiyasi trifloratsetil karbonili bo'yicha amalga oshganini isbotlaydi.

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton aroilgidrazonlarining DMSO-d₆ eritmasida olingan YAMR ¹H va ¹³C spektrlari vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi, bu erituvchida organik modda gidrazon (A) tautomer shaklda bo'lib, har xil tautomer va konfiguratsion o'zgarishlar kuzatilmaydi. Triflormetil o'rinbosari hajmini inobatga olganda, gidrazon shakl asosan E-konfiguratsion shaklda barqarorlashgan va mavjud bo'ladi. Z-izomer uchun C=N-bog'i bo'yicha molekulada ichki kuchlanish katta bo'lib, u energetik jihatdan noqulay hisoblanadi.

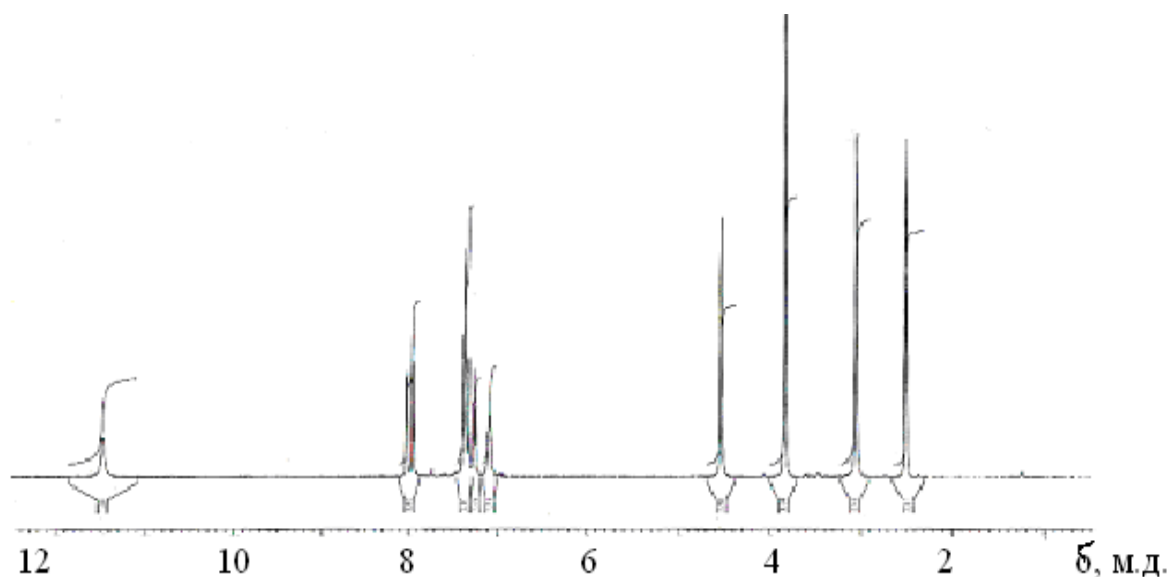
8-jadval

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlarining CDCl₃ eritmasida olingan PMR spektri parametrlari (δ , m.d.) va tautomer tarkibi

Birikma	A		B		A, %	B, %
	CH ₂	NH	CH ₂ *	OH		
H ₂ L ¹	4,55	11.52	3,38; 3,58	5,66	75	25
H ₂ L ²	4,50	11,45	3,38; 3,60	5,61	77	23
H ₂ L ³	4,52	11.45	3,39; 3,61	5,58	78	22
H ₂ L ⁴	4,57	11.59	3,39; 3,60	5,52	75	25
H ₂ L ⁵	4,58	11,55	3,43; 3,66	5,44	75	25
H ₂ L ⁶	4,69	11,62	3,46; 3,69	5,48	75	25
Izoh: * -J _{AB} = 19-20 Gs						

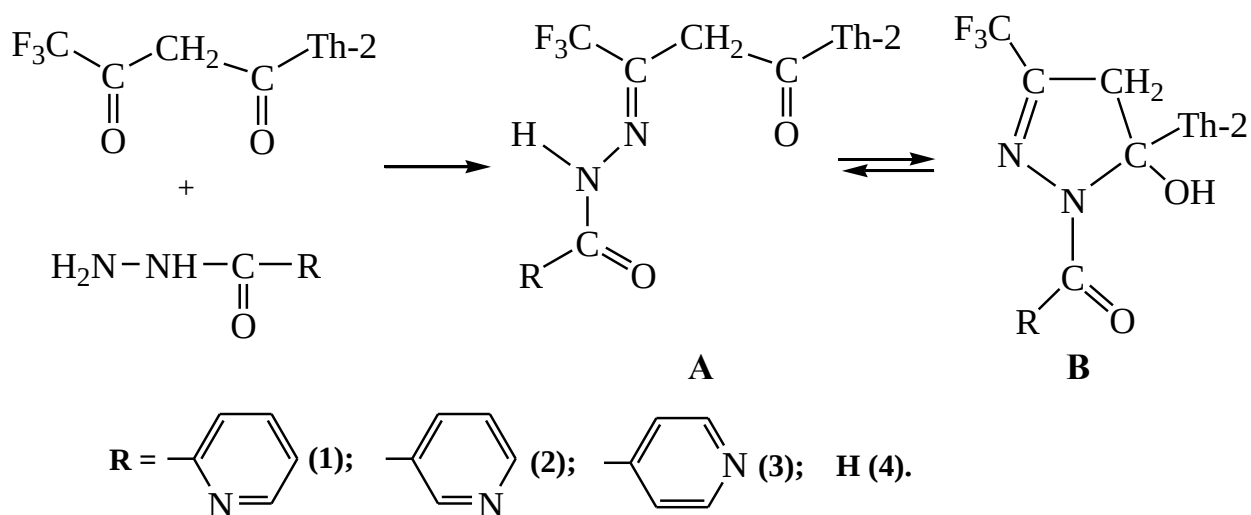
Agar spektr olishda erituvchi sifatida CDCl₃ ishlatilsa, PMR spektrining shakli va parametrlari vaqt birligida o'zgaradi. Yangi tayyorlangan ejritmada bu birikmalar gidrazon (A) shaklda ekanligi isbotlansa, 2-3 minut o'tgandan keyin

ikkinchi rezonans signallar majmuasi paydo bo`ladi va bu halqali (B) tautomer shakl hosil bo`lganini anglatadi. Bir oz (30 minut) o`tgandan A va B tautomer shakllar o`rtasida halqa-chiziqli tautomer muvozanat vujudga keladi. Tezda tautomer muvozanatning eritmada paydo bo`lishi kristall holdagi  $H_2L^1$  mahsulotining haqiqatda ham gidrazon (A) tautomerning E-konfiguratsion tuzilishli ekanligiga shubha qolmaydi, chunki NH- va C=O-bog`lari tutgan molekula fragmentlarining fazoviy yaqinligi ichki molekulyar halqalanish jarayonini osonlashtiradi.

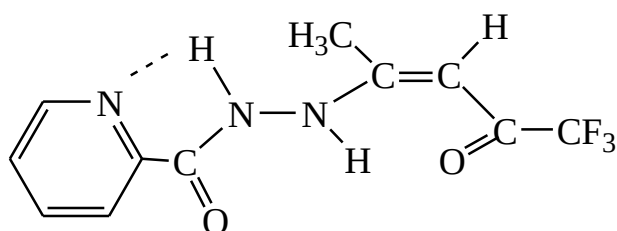


3-rasm. 1-*para*-metoksibenzoil-3-triftormetil-5-gidroksi-5-tienil-2-pirazolinning (H_2L^3) $CDCl_3$ eritmasidagi PMR spektri.

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning aromatik karbon kislotalar bilan kondensatlanish mahsulotlari tuzilishi haqida oydinlik kirtildi. endi bu 1,3-diketonning piridinkarbon kislota gidrazidlari va formilgidrazid bilan o`zaro reaksiyasi mahsulotlarining tuzilishini muhokama qilinadi. Bu reaksiyalar yuqoridagidek, trifloratsetil karbonili hisobidan amalga oshadi.



Kondensatlanish mahsulotlarining asosan gidrazon (A) tautomer shaklda mavjudligi yangi tayyorlangan eritmalarning PMR spektrlari tahlili bilan isbotlandi. Kondensatlanish mahsulotlarining gidrazin komponentasidagi nikotin kislota qoldiqlarining elektron va fazoviy tuzilishi aroilgidrazin hosilalaridan kam farqlanadi va bu oʻzgarish tautomer muvozanatga unchalik taʼsir etmaydi. Olingan birikmalarning CDCl_3 eritmasida gidrazon (A) va 5-gidroksi-2-pirazolin (B) shakllar orasida halqa-chiziqli tautomer muvozanat vujudga keladi. Nikotin va izonikotin kislotalar gidrazidlariga oʻtish bu muvozanatga deyarli taʼsir etmaydi, chunki aroilgidrazonlardek, bu birikmalar ham bir-biriga yaqin tutash tizim sistemalari hosil qiladi. Bu moddalar orasida tenoiltrifloratseton bilan pikolin kislota gidrazidning kondensatlanish mahsuloti alohida oʻrin egallaydi. Uning CDCl_3 eritmasida ham gidrazon (A) tuzilishini saqlab qoladi. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton pikolinoilgidrazonining eritmada alohida ajralib turishi, olingan chiziqli (A) shakldagi NH-guruh vodorod atomi bilan piridin halqasidagi azot atomining IMVB hosil qilishi bilan tushuntiriladi:



Erituvchining DMSO-d₆ ga almashtirilishi tautomer muvozanatni to'liq gidrazon shaklga tomon siljitadi, boshqa piridinkarbon hosilalarida ham bu hodisa kuzatiladi. Nikotin kislota gidrazidining izomerlari uchun piridin halqasidagi azot atomining boshqa (*meta*- va *para*-) holatlarda bo'lishi sterik jihatdan bundatsy IMVB hisobidan barqarorlashish hodisasi kuzatilmaydi va shuning uchun gidrazon (A) shakl miqdori kamayadi.

Nihoyat, 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton bilan chumoli kislota gidrazidining kondensatlanish mahsuloti sintez qilinib, uning PMR spektri o'rganildi. Bu moddaning CDCl₃ va DMSO-d₆ eritmalaridan olingan PMR spektrlarida bir xil, halqali (B) tautomer shakl mavjudligi aniqlandi. PMR spektrining integral egri chiziqlari yordamida spektrdagi signallar intensivligi o'lchanganda, ehtimolligi mumkin bo'lgan chiziqli (A) shakl miqdori 1-2% dan oshmaydi (9-jadval).

9-jadval.

Tenoiltrifloratsetonning piridinkarbon kislota gidrazidlari va formilgidrazin bilan kondensatlanish mahsulotining CDCl₃ eritmasidagi PMR spektri va tautomer tarkibi

Birikma	A,* δ(CH ₂),m.h.	B		A, %	B, %
		δ(CH ₂),m.h.	δ(OH),m.h.		
1	4,13	3,43; 3,65	5,47	76	24
2	4,20	3,43; 3,64	5,49	64	36
3	4,23	—	—	> 99	< 1
4	4,62	4,12; 4,28	6,37	< 1	> 99
Izoh: * – J _{AV} = 19-20 Gts.					

Shunday qilib, 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton kabi β–dikarbonil birikmalarning atsilgidrazidlar bilan kondensatlanish reaksiyalari aroiltrifloratsetilmetanga nisbatan, butunlay boshqacha yo'nalishda amalga oshadi. Xona haroratida birinchi xil diketonlar aroil guruhining karbonili hisobidan amalga oshsa, tienilli hosilalarda bu reaksiya trifloratsetil karbonili tomonidan boradi. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning bunday reaksion qobiliyati kuchli elektrondonor

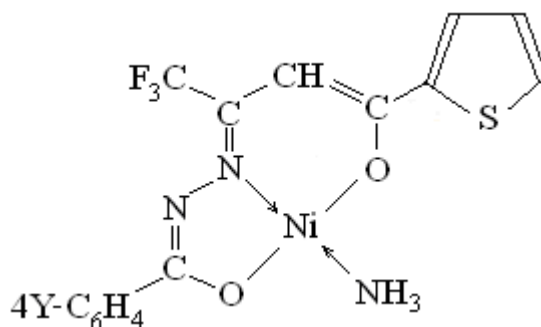
oltingugurt atomining qo'shni karbonil guruhi bilan tutash tizim hosil qilib, uning nukleofil zarrachalar ta'siriga reaksiya qobiliyatini pasayishi bilan izohlanadi.

3.2. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlarining nikelli kompleks birikmalari

Ajratib olingan ligandlar asosida Ni(II), Cu(II) va Zn(II) kompleks birikmalarini sintez qildik. Ni(II), Cu(II) va rux(II) atsetatlarining tenoiltrifloratseton benzoilgidrazonlari bilan bir qator kompleks birikmalar ajratib oldik.

Olingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari erkin ligandlarning IQ spektrlari bilan solishtirib ko'rilganda yuqori intensivlikdagi qo'shbog'larning valent tebranishlari kuzatilmaydi va ba'zi tebranish chastotalari $15-30 \text{ sm}^{-1}$ quyi sohaga siljiganligi aniqlandi. Tekis-kvadrat tuzilishdagi markaziy kompleks birikmada to'rtinchi koordinatsion o'rinni ammiak molekulasiga egallaydi.

Nikel(II) atsetatining 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton benzoilgidrazonlari bilan ammiakli-spirtli muhitda o'zaro ta'siri natijasida umumiy tarkibi $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ bilan ifodalangan bir qator kompleks birikmalar (L – ikki karra deprotonlangan $\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^6$ ligandlarning qoldig'i) ajratib olindi.



Y=H ($\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$); CH_3 ($\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$); OCH_3 ($\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$); Cl ($\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$); Br ($\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$); NO_2 ($\text{NiL}^6 \cdot \text{NH}_3$).

Olingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari erkin holdagi ligandlarning IQ spektrlari bilan solishtirilganda qo'shbog'larning yuqori intensivlikka ega

boʻlgan valent tebranish chastotalarining yoki yoʻqolganligini yoki $15-30 \text{ sm}^{-1}$ miqdorda quyi chastotali sohaga siljiganiga guvoh boʻlamiz. Adabiyotlarda [1, 4, 19,23,32] muhokama qilingan koordinatsion birikmalar bilan biz sintez qilgan komplekslarning xarakteristik spektral kattaliklari solishtirildi.

Unga koʻra potentsial jihatdan tridentatli boʻlgan 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton benzoilgidrazonlari markaziy nikel(II) ioniga azometin azot atomi va ikki kislorod atomlari orqali xelat tuzilishdagi koordinatsion qurshov hosil qiladi. Tekis-kvadrat tuzilishdagi koordinatsion qurshovli markaziy atomning toʻrtinchi koordinatsion oʻrnini ammiak molekulasini egallaydi. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton *para*-almashingan benzoilgidrazon ligandlari asosida olingan nikelli kompleks birikmalarining IQ spektrlari solishtirilganda ular bir-biriga juda yaqin va oʻxshash boʻlib chiqdi (10-jadval).

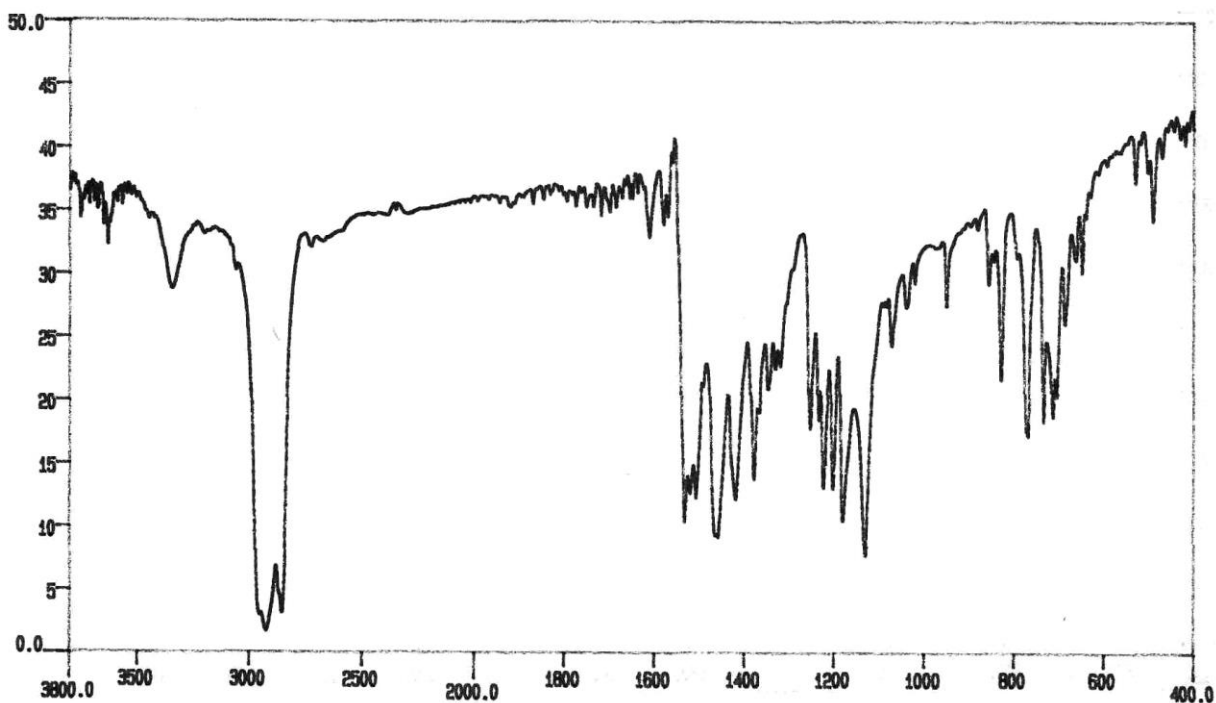
10-jadval

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlari asosida olingan nikel(II) kompleks birikmalarining IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (ν , sm^{-1})

Birikmalar	NH ₃	C–H	C=N	N=C–C=N	N=C–O [–]	N–N	Ni–O
NiL ¹ ·NH ₃	3354	2924	1569	1525	1494	1068	483
NiL ² ·NH ₃	3344	2924	1578	1532	1507	1071	490
NiL ³ ·NH ₃	3356	2954	1600	1523	1464	1075	475
NiL ⁴ ·NH ₃	3344	2924	1578	1527	1488	1073	490
NiL ⁵ ·NH ₃	3353	2926	1587	1531	1489	1075	478
NiL ⁶ ·NH ₃	3354	2924	1579	1528	1484	1070	468

Fikrimizning toʻgʻriligini isbotlash uchun NiL²·NH₃ kompleks birikmasining IQ spektrini tahlil qilamiz (4-rasm). Spektr yuqori chastotali sohasining 3344-3382 sm^{-1} chegarasida koordinatsion bogʻlangan ammiak molekulasining xarakteristik simmetrik va antisimmetrik valent tebranish chastotalari $\nu_{(\text{N-H})}$ qayd etildi [4,19,32]. Spektrning 1415-1594 cm^{-1} sohasida esa formal jihatdan oddiy va

qo'shbog'lardan iborat tizimning valent, deformatsion va valent-deformatsion tebranish chastotalari kuzatiladi, bu ko'rsatkichlar nikelli kompleks birikma uchun taklif qilingan tuzilish formulasiga aynan mos keladi (10-jadval, 4-rasm).



4-rasm. 1-*para*-toluil-3-triftoimetil-5-gidroksi-5-tienil-2-pirazolin asosida olingan $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasining IQ spektri.

Nikel(II) kompleks birikmalarining diamagnit xossalari va xloroform, toluol kabi qutbsiz erituvchilarda yaxshi erish xususiyati ularni PMR spektroskopiyasi bilan o'rganishimiz uchun imkoniyat yaratdi. Tahlil qilingan nikel'(II) kompleks birikmalari uchun deyteriylangan xloroformda (CDCl_3) olingan PMR spektrlaridagi protonlar signallarining kimyoviy siljishlari 11-jadvalda keltirilgan.

Misol tariqasida $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasining PMR spektrini muhokama qilamiz (11-jadval, 5-rasm). Intensivligi uchta protonga mos keluvchi δ 2.24 m.d. maydonida qayd qilingan singlet signal β -diketon qoldig'i benzol halqasi *para*-holatidagi metil guruhining protonlariga taalluqlidir. SHunday intensivlikka ega bo'lgan δ 1,67 m.h. maydonidagi birmuncha kengaygan signal ammiak molekulasida protonlarining rezonanslashuvi oqibatida vujudga keladi. Olti a'zoli psevdoaromatik metallhalqaning vinil protoni δ 5,68 m.h. maydonida

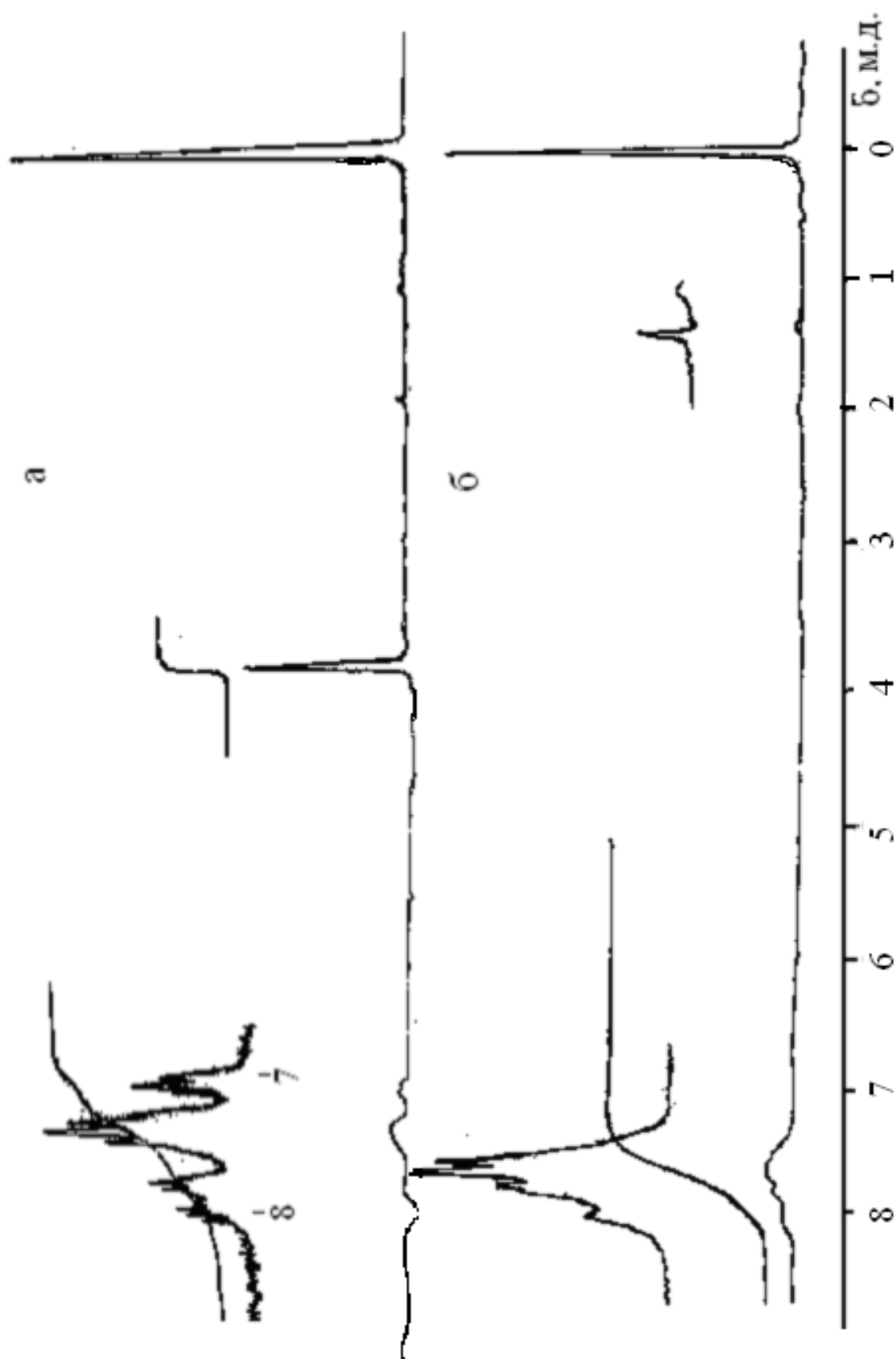
birmuncha zaif signal tarzida namoyon bo'lgan. To'rtinchi holatida o'rinbosar tutgan benzol halqasining to'rtta protonlari δ 7,12 i 7,20 m.h. maydonida SSTK 9–10 Gts qiymatli dublet shaklidagi signallar tarzida rezonanslashadi. Ligand molekulasi qoldig'i β -diketon fragmentidagi tienil o'rinbosari protonlarining signallari qisman benzol halqasi protonlari bilan qoplanadi va δ 7,58; 7,66; 7,73 m.h. maydonida rezonanslashadi [19,23,24,33].

11-jadval

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlari asosida olingan nikel(II) kompleks birikmalarining deyteriylangan CDCl_3 ritmasidan olingan PMR spektrlarining parametrlari (δ , m.h.)

Birikma	=CH–	NH ₃	C ₆ H ₄ –Y	C ₄ H ₃ S	Y
NiL ¹ ·NH ₃	5,67	1,77	7,14; 7,58	7,23; 7,57; 7,86	–
NiL ² ·NH ₃	5,68	1,67	7,12; 7,66	7,26; 7,56; 7,96	2,24
NiL ³ ·NH ₃	5,66	1,62	7,25; 7,35	7,95 – 8,05 m	3,72
NiL ⁴ ·NH ₃	5,70	1,72	7,11; 7,29	7,28; 7,96; 8,06	–
NiL ⁵ ·NH ₃	4,58	1,55	7,48; 7,75	7,28; 7,88; 8,03	–
NiL ⁶ ·NH ₃	4,69	1,62	7,54; 7,86	7,28; 7,49; 8,04	–

NiL³·NH₃ kompleks birikmasining PMR spektri NiL²·NH₃ kompleksining spektridan qisman farq qiladi, bu farq shu bilan ifodalanadiki, metoksil guruhining uchta protonlaridan qayd qilinishi lozim bo'lgan signallar elektromanfiyligi katta kislorod atomining ta'siri natijasida (δ 2.24 m.d. o'rniga) kuchsiz maydonga siljiydi va δ 3,72 m.d. maydonida rezonanslashadi (11-jadval). Benzol va geterotsiklik tienil



5-rasm. $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ (a) va $\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$ (b) kompleks b'irikmalarining
DMSO- d_6 eritmasida olingan PMR spektrlari.

halqalari protonlarining signallari yaxshi ajralgan va markazlari tegishli ravishda δ 7,25, 7,35 m.h va δ 7,95-8,05 m.h. bo'lgan mul'tiplet signallar shaklida namoyon bo'ladi. $\text{NiL}^{23}\cdot\text{NH}_3$ kompleksining PMR spektri dastlabki tahlil qilingan birikmalarning spektriga nisbatan solishtirilganda CH_3 - va SH_3O o'rinbosarlari protonlariga xos bo'lgan signallarning yo'qolganligi bilan farq qiladi (38-jadval, 32-rasm), ammo olti a'zoli metallhalqa vinil protoni va boshqa fragmentlardagi protonlarning signali deyarli o'zgarishsiz rezonanslashadi.

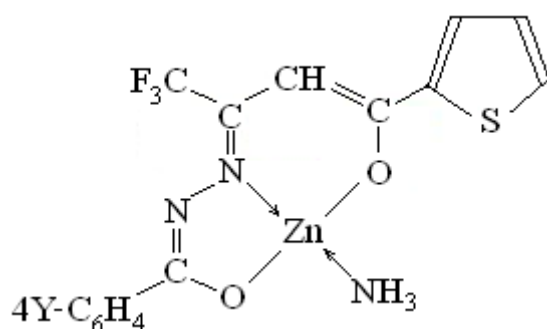
SHuni alohida qayd qilish lozimki, muhokama qilinayotgan kompleks birikma tarkibida xlor atomining kiritilishi elektron bulutlari hisobidan aromatik halqa protonlariga dezekranlovchi ta'sir ko'rsatadi, natijada PMR spektridagi haqa protonlarining signallari δ 0,2-0,4 m.h. chegarasida kuchsiz maydonga tomon siljiydi [29,30,34]. PMR spektrlaridagi protonlarning kimyoviy siljishdari tahlil qilinganda barcha kompleks birikmalarning tuzilishidan qat'iy nazar, ulardagi β -diketon fragmentidagi geterotsiklik tienil halqasi elektronlari hosil qilgan magnit maydonining dezekranlovchi ta'siri kuzatilmaydi, bu hodisa bizning fikrimizcha, o'z navbatida oltingugurt atomi ta'sirida tienil halqasining elektrondonorlik xususiyatlarini namoyon qilishi bilan izohlanadi.

3.3. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlarining ruxli kompleks birikmalari

Rux oraliq metallarga mansub bo'lsada, u o'zgaruvchan valentlik namoyon qilmaydi, oson suyuqlanuvchan va birmuncha elektrmusbatdir. Uning kompleks birikma hosil qilishga moyilligi katta bo'lsa ham, d^{10} -konfiguratsiyali elektron tuzilishi sferik simmetriyaga ega bo'lgan bu markaziy ion uchun ligand maydoni ta'sirida koordinatsion birikmala-rining barqarorlashuvi kuzatilmagan. Bu metall kompleks birikmalarining stereokimyoviy tuzilishi ko'pgina hollarda Zn(II) ionining o'lchamlari bilan belgilanadi. Odatda rux metalining tetraedrik koordinatsion qurshovli kompleks birikmalar hosil qilishga moyilligi katta, ba'zida uning trigonal-bipiramida va kvadrat piramidal fazoviy tuzilishli kompleks birikmalari ham o'rganilgan, ammo markaziy kompleks hosil qiluvchi rux

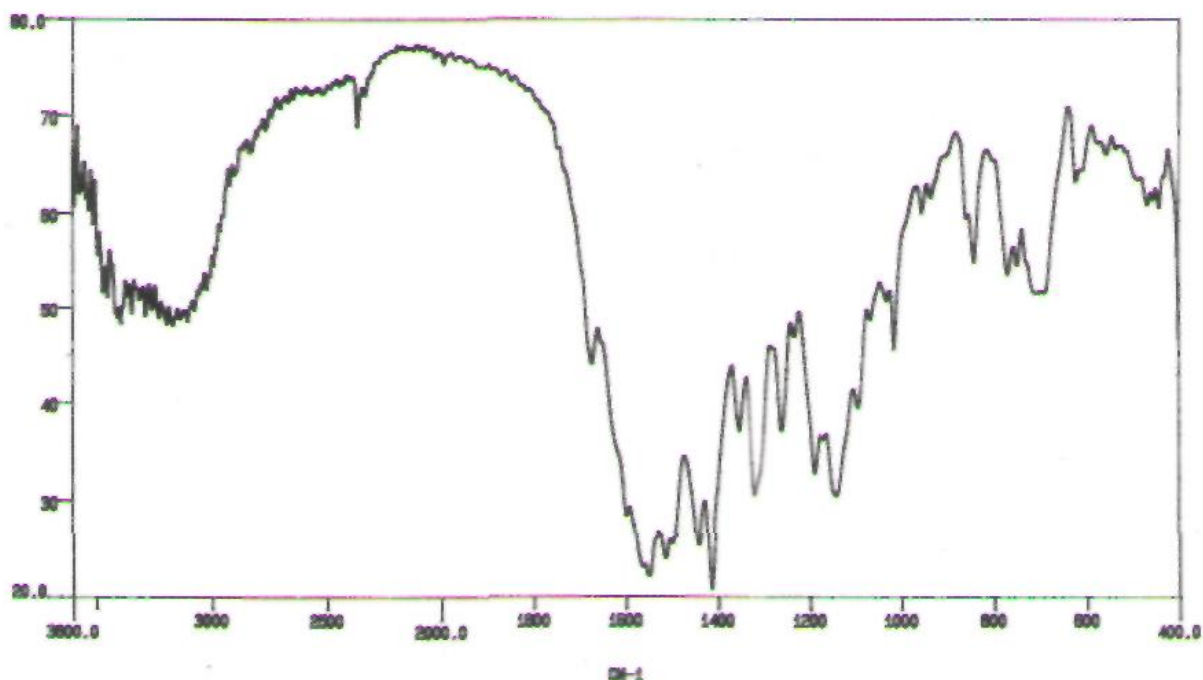
ionining tekis-kvadrat koordinatsion qurshovli kompleks birikmalari juda kam uchraydi [23,33]. SHularni inobatga olgan holda bizlar uchta donor atomlari(N,O₂) tutgan xelat hosil qiluvchi ligandlar ishtirokida kompleks birikmalarini sintez qilish vazifasini rejalashtirdik.

Rux(II) ionining kompleks birikmalari ham, xuddi nikelli birikma-lardek, ekvimolyar nisbatdagi 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton *para*-almashingan aroilgidrazonlarining qaynoq spirtli eritmaları va rux(II) atsetati suvli-ammiakli eritmalarining o`zaro aralashtirish orqali olindi. Ajratib olingan kompleks birikmalarning umumiy tarkibi ZnL·NH<sub>3</sub> formulaga(L – ikki karra deprotonlangan H<sub>2</sub>L<sup>1</sup>–H<sub>2</sub>L<sup>5</sup> ligandlarning qoldig`i) mos keladi. Ruxli kompleks birikmalarning IQ spektrlari ko`p jihatlari bilan yuqorida muhokama qilingan nikel(II) ionining koordinatsion birikmalari IQ spektrlariga mos tushadi. element analiz natijalari va IQ spektrlarning xarakteristik tebranish chastotalariga ko`ra rux(II) kompleks birikmalarini quyidagicha tuzilish formulasi bilan ifodalash mumkin:



Y = H (ZnL¹·NH₃); CH₃ (ZnL²·NH₃); OCH₃ (ZnL³·NH₃); Cl (ZnL⁴·NH₃);
Br (ZnL⁵·NH₃);

Olingan ruxli kompleks birikmalarning IQ spektrlaridagi xarakteristik tebranish chastotalari sohalarining tahlili ularning o`rganilgan nikel(II) kompleks birikmalariga mos kelishi qayd qilindi.



6-rasm. 1-*para*-xlorbenzoil-3-triftormetil-5-gidroksi-5-tienil-2-pirazolin asosida olingan $ZnL^3 \cdot NN_3$ kompleks birikmasining IQ spektri.

Ammo shuni ham qayd qilib o'tishimiz lozimki, nikel(II) ionidan farqli ravishda kompleks hosil qiluvchi rux(II) ionni koordinatsion plastikligi bilan ajralib turadi. Bu esa ruxli komplekslarining IQ spektridagi ayrim valent tebranishlarining nikelli komplekslarning tebranishlariga nisbatan yuqori chastotali sohaga siljishi bilan farqlanadi. Agar ligandlar bidentat bo'lganda, so'zsiz, rux ionining koordinatsion plastikligini namoyon qilib, markaziy ion atrofidagi koor-dinatsion qurshov tetraedrik tuzilishni namoyon qilar edi [1,23,35]. Ta'kidlash lozimki, $H_2L^1-H_2L^5$ ligandlarining besh- va olti a'zoli metallhalqa hosil qilish hisobidan markaziy ionning koordinatsion qurshovi amalda tekis-kvadrat tuzilishli bo'lib, fazoviy imkoniyatlar chegarasidagina tetraedrik og'ishga intiladi.

Nikel(II) va rux(II) kompleks birikmalarining IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari solishtirilganda (10- va 12-jadvallar, 31- va 33-rasmlar) shu narsa e'tiborga molikki, rux kompleks birikmasi misolida xarakteristik valent tebranishi $\nu_{(N-N)}$ tegishli nikel(II) komplekslari bilan solishtirilganda $35-40 \text{ cm}^{-1}$ quyi chastotali sohaga siljigani shohidi bo'lamiz.

12-jadval

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlari asosida olingan
rux(II) kompleks birikmalari IQ spektrlaridagi
asosiy tebranish chastotalari (ν , sm^{-1})

Birikma	NH_3	C–H	C=N	C=N–N=C	N=C–O ⁻	N–N	Zn–O
$\text{ZnL}^1 \cdot \text{NH}_3$	3385	2922	1606	1557	1498	1033	442
$\text{ZnL}^2 \cdot \text{NH}_3$	3362	2965	1612	1580	1509	1026	467
$\text{ZnL}^3 \cdot \text{NH}_3$	3378	2958	1608	1545	1498	1025	419
$\text{ZnL}^4 \cdot \text{NH}_3$	3391	3069	1612	1549	1514	1014	423
$\text{ZnL}^5 \cdot \text{NH}_3$	3382	3056	1589	1568	1509	1020	432

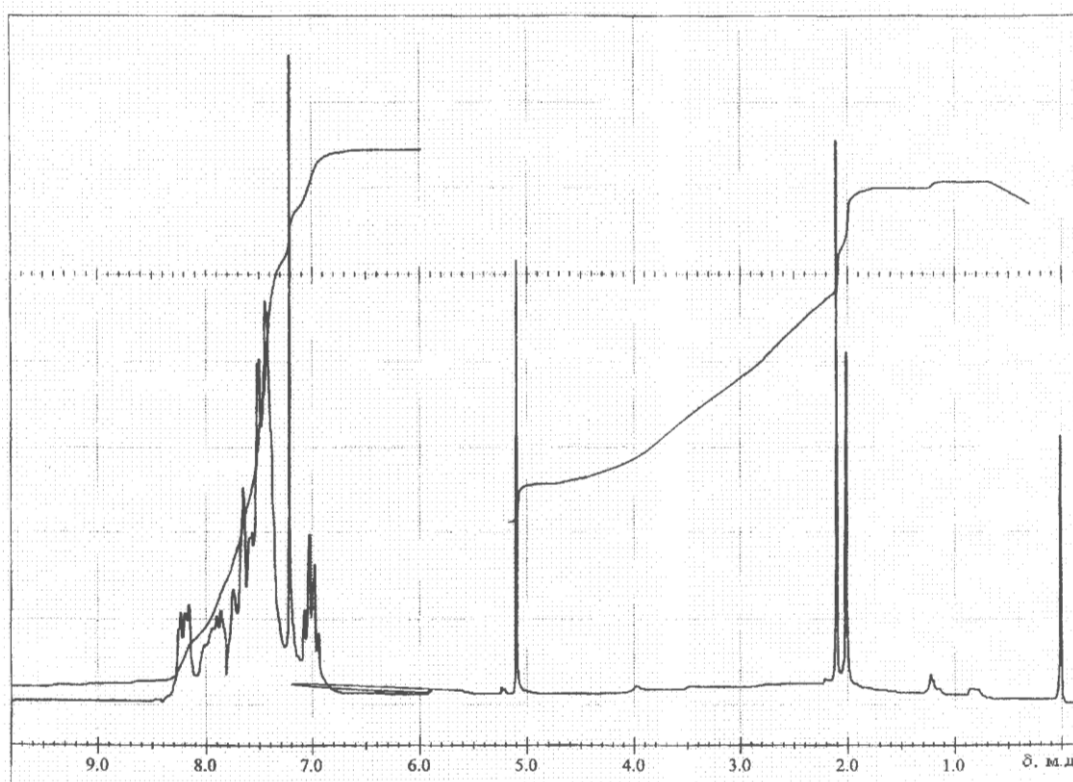
Bizning fikrimizga ko'ra, bu hodisani elektron konfiguratsiyasi d^{10} bo'lgan rux(II) ionining koordinatsion qattiqligi ta'sirida besh- va olti a'zoli metallhalqalar orasidagi tutash tizimining birmuncha zaiflashganligi bilan tushuntirish mumkin. Pirovard natijada besh va olti a'zoli metallhalqalarni bog'lab turgan azot atomlari orasidagi qisman hosil bo'lgan qo'shbog' yo'qoladi [19,23]. Ajratib olingan rux(II) kompleks birikmalarining turli erituvchilardagi eritmalari diamagnit xosalarini namoyon qiladi. Rux(II) kompleks birikmalarining diamagnitligi va olingan PMR spektrlari tahlilining xulosalari uning tekis-kvadrat tuzilishga ega ekanligini isbotlaydi [19,23,31-39].

Misol tariqasida $\text{ZnL}^1 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasining CDCl_3 eritmasidan olingan PMR spektrini tahlil qilamiz (13-jadval, 7-rasm).

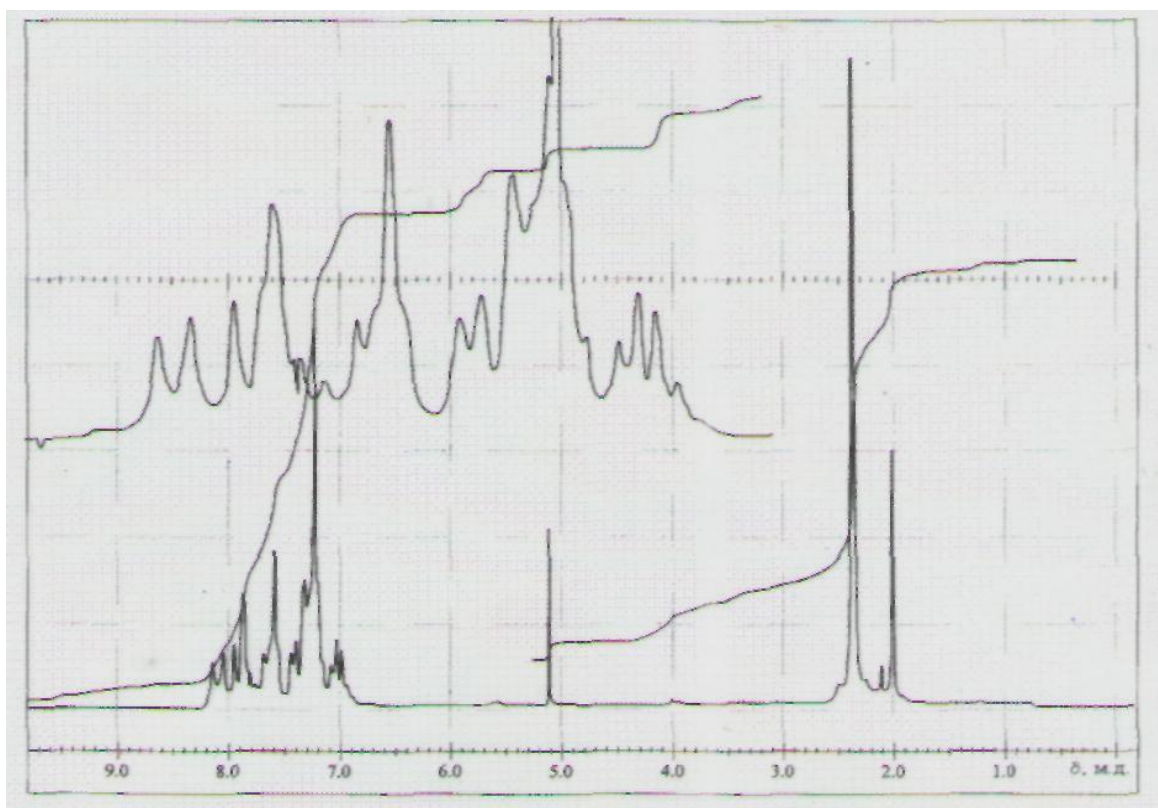
PMR spektri tahlil qilinganda shu narsa aniqlandiki, δ 5,11m.h. maydondagi singlet signal rux(II) kompleks birikmasining olti a'zoli metallhalqasidagi vinil protoniga tegishli ekan. Xuddi shunday ligand bilan hosil qilgan nikel(II) ionining kompleks birikmasidagi tegishli signal δ 5,68 m.h. magnit maydonida qayd etilgan edi (11-jadval). Rux(II) kompleks birikmasi uchun bu signalning 0,56 m.h. birligida kuchli maydon tomonga siljishi ruxning 3d-orbitalidagi elektronlar

sonining o'ntaligi va ular bilan olti a'zoli psevdoaromatik metallhalqa π -bog' tizimi orasida dativ d- π -bog'ining vujudga kelishi bilan oson tushuntirish mumkin. Benzol halqasining protonlari δ 7,02; 7,43; 7,52 m.h. maydonida mul'tiplet signallar tarzida rezonanslashadi. Ligand molekulasida qoldig'idagi β -dikarbonil qismi tlenil o'rinbosarining uchta protonlaridan kuzatiladigan signallar benzol halqasi protonlari signallari bilan qisman qoplanib, δ 7,60; 7,88; 8,20 m.h. maydonida dublet va triplet signallar ko'rinishida qayd etildi. Markaziy ion koordinatsion qurshovining to'rtinchi o'rnini egallagan ammiak molekulasida protonlarining signali δ 2,10 m.h. maydonida rezonanslashgan, bu esa tegishli ligand bilan hosil qilgan nikel(II) kompleksining tegishli protonlari signaliga nisbatan 0,33 m.h. qiymaticha kuchsiz magnit maydoniga siljigan. Ammiak protonlarining kimyoviy siljishi orasidagi bunday farq ruxli kompleks birikma tarkibidagi ikkita besh- va olti a'zoli metallhalqalarning o'zaro koplanarligini qisman yo'qotganligi va oqibatda Zn-N bog'ining zaiflashganligi bilan tushuntiriladi.

$ZnL^2 \cdot NH_3$ kompleks birikmasining PMR spektri ko'p jihatdan $ZnL^1 \cdot NH_3$ kompleksining spektriga o'xshaydi, ammo ikkinchi birikmaning spektri δ 2,38 m.h. maydonida ilgari kuzatilmagan yangi signal bilan ajralib turadi (7-rasm). Bu signal ligand molekulasida qoldig'ining gidrazon qismidagi aromatik halqaning *para*-holatida almashigan CH_2 -guruhi o'rinbosarining protonlariga taaluqlidir.



6-rasm. $\text{ZnL}^1 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasining CDCl_3 eritmasida olingan PMR spektri.



7-rasm. $\text{ZnL}^3 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasining SDS1_3 eritmasida olingan PMR spektri.

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlari asosida olingan
 $\text{ZnL} \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmalarining CDCl_3 eritmasida olingan
 PMR spektri parametrlari (δ , m.h.)

Birikma	=CH-	NH_3	$-\text{C}_6\text{H}_4-$ Y	$-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$	Y
$\text{ZnL}^1 \cdot \text{NH}_3$	5,11	2,10	7,02; 7,43;	7,60; 7,88;	—
$\text{ZnL}^2 \cdot \text{NH}_3$	5,14	2,04	6,95; 7,16;	7,56; 7,84;	2,38
$\text{ZnL}^3 \cdot \text{NH}_3$	5,12	2,08	6,98; 7,25;	7,58; 7,86;	3,72
$\text{ZnL}^4 \cdot \text{NH}_3$	5,12	2,08	6,98; 7,25;	7,58; 7,86;	—
$\text{ZnL}^5 \cdot \text{NH}_3$	4,58	1,55	7,48; 7,75	7,28; 7,88;	—

Shunday qilib, IQ- va YAMR spektroskopik usullari yordamida olingan rux(II) kompleks birikmalarining diamagnitligi va markaziy ion $\text{trans-}[\text{N}_2, \text{O}_2]$ koordinatsion qurshovli ekanligi kursatib o'tildi. Xelat hosil qiluvchi ligand molekulasida donor atomlarining kristall holdagi va eritmadagi koordinatsion bog' hosil qilish imkoniyati bir xil ekanligi isbotlandi.

XULOSALAR

1. Aromatik kislota gidrazidlari bilan bir tomonidan elektron-aktseptor CF_3 -o`rinbosari, ikkinchi tomondan elektrondonor tienil guruhi tutgan  $\beta$ -diketonning kondensatlanishi o`rganildi. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton bilan aromatik kislota gidrazidlari yumshoq sharoitda (etil spirti muhiti, xona harorati, katalizator ishtirok qilmaganda) kondensatlanish reaksiyasi trifloratsetil karbonili ishtirokida amalga oshadi.

2. Olingan ligandlar kristall holatda va eritmada ham gidrazon (A) tautomer shaklda bo`ladi. Agar spektr olishda erituvchi sifatida  $\text{CDCl}_3$  ishlatilsa, PMR spektrining shakli va parametrlari vaqt birligida o`zgaradi. Yangi tayyorlangan ejritmada bu birikmalar gidrazon (A) shaklda ekanligi isbotlansa, 2-3 minut o`tgandan keyin ikkinchi rezonans signallar majmuasi paydo bo`ladi va bu halqali (B) tautomer shakl hosil bo`lganini anglatadi. Bir oz o`tgandan A va B tautomer shakllar o`rtasida halqa-chiziqli tautomer muvozanat vujudga keladi.

3. Ajratib olingan ligandlar asosida Ni(II) va Zn(II) kompleks birikmalarini sintez qildik. Olingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari erkin ligandlarning IQ spektrlari bilan solishtirib ko`rilganda yuqori intensivlikdagi qo`shbog`larning valent tebranishlari kuzatilmaydi va ba`zi tebranish chastotalari $15\text{-}30\text{ sm}^{-1}$ quyi sohaga siljiganligi aniqlandi. Tekis-kvadrat tuzilishdagi markaziy kompleks birikmada to`rtinchi koordinatsion o`rinni ammiak molekulasiga egallaydi.

4. IQ- va YAMR spektroskopik usullari yordamida olingan nikel(II) va rux(II) kompleks birikmalarining diamagnitligi va markaziy ion $\text{trans-[N}_2\text{O}_2\text{]}$ koordinatsion qurshovli ekanligi kursatib o`tiladi. Xelat hosil qiluvchi ligand molekulasiga donor atomlarining kristall holdagi va eritmada koordinatsion bog` hosil qilish imkoniyati bir xil ekanligi isbotlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Парпиев Н.А. В.Г. Юсупов., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацил-гидразоны и их комплексы с переходными металлами.- Ташкент.- Фан.- 1998.- 164-с.
2. Томчин А.Б., Широкий Г.А. Семикарбазоны и тиосемикарбазоны гетероциклического ряда, XXXIX. Кольчато-цепная изомерия β -тиоацилгидразонов изатина // Журн. орган. химии.- 1977.- Т. 3.- Вып. 2.- С. 404-409.
3. Томчин А.Б., Широкий Г.А. Влияние строения кислотности среды на замыкание гидразинового кольца в 2-тиокарбонилгидразонах изатина // Журн. орган. химии.- 1979.- Т. 15.- Вып. 4.- С. 855-865.
4. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами – Ташкент.- Фан.- 1994.- 266 с.
5. Yakimovitch S.I., Zerova I.V., Pumpor K.B., Zelenin K.N. Regio-selectivity of the reaction of the fluorinated 1,3-diketones with the acyl- and thioacylhydrazines / Book of abstracts of the International Conference “Reaction mechanisms and Organic Intermediates” .-S-Petersburg, 11-14-June 2001.- P. 230.
6. Томчин А.Б., Иоффе И.С., Широкий Г.А. Превращения изатин- α -тиосемикарбазона и α -семикарбазона // ЖОрХ.-1971.-Т. 7.-Вып.1.-С. 179-183.
7. Томчин А.Б., Лепп Ю.В., Тимофеева Т.Н. Производные бензила и диацетила // Журн. орган. химии.- 1976.- Т. 12.- Вып. 4.- С. 851-855.
8. Ковтун Ю.П., Романов Н.Н. Конденсированные гетероциклы с ядром тиазола // Журн. гетероцикл. соедин.- 1985.- №4.- С. 498-501.
9. Николаев В.Н., Якимович С.И., Кошмина Н.В. и др. Кольчато-цепная таутомерия тиобензоилгидразонов β -кетозэфиров // Химия гетероцикл. соедин. 1983.- №8.- С. 1048-1051.
10. Якимович С.И., Николаев В.Н., Блохтина С.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов алифатических β -дикарбонильных соединений // Журн. орган. химии.- 1984.- Т. 20.- Вып. 7.- С. 1371-1378.

11. Каримов М.М. Координационные соединения переходных металлов на основе ацил- и тиацилгидразонов α -, β - дикетонов и их циклических таутомеров. Автореф. дис. канд. хим. наук.- Ташкент.- ТашГУ.-1990.

12. 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.- Москва.- 1992.- Т.18.- №9.- С. 980-984.

13. Якимович С.И., Хрусталева В.А., Игнатюк Л.Н. Таутомерия в ряду N,N-диметилгидразонов циклических β -кетоефиров // Журн. орган. химии.- 1978.- Т. 14.- Вып. 7.- С. 1456-1462.

14. Якимович С.И., Николаев В.Н., Кошмина Н.В. Таутомерия в ряду ω -оксиалкилиминов β -кетоефиров // Журн. орган. химии.- 1982.- Т. 18.- Вып. 6.- С. 1173-1180.

15. Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Хрусталева В.А. Синтез и строения тиацилгидразонов // Журн. орган. химии.- 1984.- Т.20.- № 1.- С. 169-180.

16. Алексеев В.В., Зеленин К.Н., Хрусталева В.А. Тиацилгидразоны кольчато-цепная изомерия // Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений Л.: ЛГУ.- 1983.- Ч. I.- С. 23-29.

17. Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Хрусталева В.А., Якимович С.И., Николаев В.Н., Кошмина Н.В. Кольчато-кольчатая и кольчато-цепная таутомерия тиобензоилгидразонов алифатических β -дикарбонильных соединений // Журн. орган. химии.- 1984.- Т. 20.- Вып. 1.- С. 180-187.

18. Якимович С.И., Зеленин К.Н., Николаев В.Н., Кошмина Н.В., Алексеев В.В., Хрусталева В.А. Таутомерия тиобензоилгидразонов ароилацетонов и ароилуксусных альдегидов // Журн. орган. химии.- 1983.- Т. 19.- Вып. 9.- С. 1187-1881.

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

20. Препаративная органическая химия. Пер. с польского языка под. ред. Н.С. Вульфсона.– М.: Госхимиздат.– 1969.– С. 156-173.

21. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.– М.: Мир, 1974.– С. 437-444.

22. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Якимович С.И., Зерова И.В., Минин В.В., Парпиев Н.А., Турсунов М.А. Синтез и исследование комплексных соединений никеля(II) и меди(II) с ароилгидразоном 1,1,1-трифторметил-4-(4-бромфенил)-2,4-бутандиона / Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 75 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” II Республика илмий-амалий конференциясининг илмий мақолалари тўплами .- ТермДУ.- 19-21 апрель 2005 йил.– Термиз, 2005. - 365-бет.

23. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент: ИУ АН РУз, 1996. – 350 с.

24. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β-дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук. – Ленинград, ЛГУ. 1988.

25. Умаров Б.Б., Абдурахмонов С.Ф., Минин В.В., Кучкарова Р.Р., Шоймардонов Р.А., Парпиев Н.А. ЭПР спектроскопия комплексов меди(II) с производными перфторалкильных β-дикетонов // Сборник научных статей международной научно-практической конференции “INNOVATION 2004”.– 21-22 октября 2004.– Ташкент, С. 141-143.

26. Авезов К.Г., Кучкарова Р.Р., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Кузиева З.Э., Камолова З.К., Парпиев Н.А. Конденсация бензоилгидразидов и фторированного β-дикетона с пятичленным гетероциклом / Академик С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган ёш олимлар илмий анжуманининг дастури ва маърузаларининг қисқа мазмуни.– ЎзР ФА ЎМКИ.– 2004 йил 18-19 март.– Тошкент, 2004.– 18-бет.

27. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Мардонов У.М., Алимов Ё., Адизов Н. Синтез комплексов меди(II) с бензоилгидразонами 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона / Сборник тезисов докладов международной научно-

технической конференции “ISTIQLOL” “Современная техника и технология горнометаллургической отрасли и пути их развития”.– Нав ГГИ.– 23-25 сентября 2004 года.– Навоий, С. 134-135.

28. Гайбуллаев Х.С., Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Ларин Г.М., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Минин В.В. Синтез и строение комплексов Ni(II) и Cu(II) на основе ацилгидразонов фторированных β -дикетонов // Межвузовский сборник научных трудов “Синтез и исследование новых органических соединений, перспективных для использования в текстильной промышленности в качестве вспомогательных веществ и красителей” Московского государственного текстильного университета. – Москва, 2001. – С. 41-48

29. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B., Pakal'nis V.V., Aleksandrov G., Niyazkhanov T.N., Sevinchov N. G., Parpiev N.A. Nickel(II) Complexes Based on Products of Condensation of Aroyl(perfluoroacyl)methanes with Benzoylhydrazine // Russian Journal of Coordination Chemistry, Moscow 2011.- V. 37.- № 4. P. 275-280.

30. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Абдурахмонов С.Ф., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Конденсация 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона с гидразидом изоникотиновой кислоты // Доклады академии наук РУз, Ташкент.– 2004.– № 4.– С. 49-52.

31. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Убайдуллаева М.А. Синтез и исследование строения ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // Материалы V–Республиканской конференции молодых химиков “Проблемы биоорганической химии”.– НамГУ.– 24-25 ноября 2006.– Наманган, 2006.– С. 7-10.

32. Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Гайбуллаев Х.С., Пумпор К.Б., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура бензоилгидразонов 2-трифторацетил- α -пентанона и/или α -гексанона // III Национальная конф. по применению рентгеновского, синхотронного излучений нейтронов и электронов “РСНЭ-2001” ИК РАН: Тез. докл. 21–25 мая 2001.–Москва, С.162

33. Гайбуллаев Х.С., Пумпор К.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса

никеля(II) с бензоилгидразом 2-трифторацетилциклогексанона // III Национальная конф. по применению рентгеновского, синхотронного излучений нейтронов и электронов "РСНЭ-2001" ИК РАН: Тез. докл. – 21–25 мая 2001.– Москва, С. 58.

34. Пашкевич К.И., Хомутов О.Г., Севенард Д.В. Взаимодействие полифторсодержащих 1,3-дикетонов с семикарбазидами // Журн. орг. химии.– Санкт–Петербург, 2000. – Т. 36. – № 8. – С. 1180-1185.

35. Прядеина Б.В., Кузueva О.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. Взаимодействие фторсодержащих 3-оксоэфиров с бензальдегидом // Журн. орг. химии.– Санкт–Петербург, 2002. – Т. 38. – № 2. – С. 244.

36. Якимович С.И., Зерова И.В., Пумпор К.Б. 1-Ацил-5-гидрокси-4,5-дигидроксипиразолы на основе фторированных 1,3-дикетонов: Материалы I Международной конференции "Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов". – М., 2001.– Т. 2.– С. 356.

37. Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Якимович С.И., Зерова И.В. Региоселективность реакции фторированных 1,3-дикетонов с гидразидами и таутомерия её продуктов: Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 21-26 сентября 2003. – Казань, Т. 2. – С. 338.

38. Леонтьева О.С., Чапуркин В.В., Бакланов А.В. Синтез перфторированных дикетоэфиров на основе диметилового эфира перфторадипиновой кислоты // Журн. орг. химии.– Санкт–Петербург, 2002. – Т. 38. – № 9. – С. 1427.

39. Якимович С.И., Зерова И.В., Зеленин К.Н., Алексеев В.В. Мультиатаутомерные равновесия тиобензоилгидразонов 1,3-дикетонов / Сборник научных трудов 4-го Международного симпозиума по химии фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений "Петербургские встречи".- 26–31 мая 2002 .- Санкт-Петербург, С. 293.

MUNDARIJA

KIRISH	3
I. ADABIYOTLAR TAHLILI	5
1.1. Dikarbonil birikmalarning tioatsilgidrazonlari	5
1.1.1. α -dikarbonil birikmalarni tioatsilgidrazonlari	5
1.2. β -dikarbonil birikmalarning tioatsilgidrazonlari	11
1.2.1. β -ketoefirlarning tiobenzoilgidrazonlari	12
1.2.2. Alifatik β -diketonlar tioatsilgidrazonlari	14
1.2.3. Aromatik β -dikarbonil birikmalarning tioasilgidrazonlari	19
II. EKSPERIMENTAL QISM	23
2.1. Reaktivlar, tahlil va tadqiqot usullari	23
2.2. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton bilan aromatik karbon kislotalar gidrazidlarining kondensatlanishi	24
III. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI ..	25
3.1. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlari tuzilishi	25
3.2. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlarining nikelli kompleks birikmalari	32
3.3. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlarining ruxli kompleks birikmalari	37
XULOSALAR	44
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	45