

**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

RAXIMOVA SHAXLO SHAROFOVNA
BITIRUV MALAKAVIY ISHI

**AROILTRIFTORASITILMETANLARNING
ASILGIDRAZONLARI SINTEZI VA TUZILISHINI
O'RGANISH**

Ilmiy rahbar

o'qit. M.A.Tursunov

Himoya qilishga ruxsat etildi.

“ ____ ” ____ 2016 yil

Kafedra mudiri

t.f.d., prof. M.R.Amonov

Fakultet dekani

dots. H.T.Artiqova

Buxoro – 2016

MUNDARIJA

	KIRISH	
	ADABIYOTLAR TAHLILI	
1.1.	Chiziqli ftortutgan β -diketonlarning asilgidrazonlari	
1.2.	Chiziqli oddiy ftortutgan β -diketonlar asilgidrazonlari sintezi va tuzilishi.....	
1.3.	Ftortutgan β -dikarbonil birikmalarning N, N-dialmashingan gidrazonlarini reaksiya qobiliyati va tuzilishi.....	
1.4.	Ftortutgan ketoefirlar asosida organik ligandlar sintezi.....	
1.5.	1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning asilgidrazonlari.....	
1.6.	Aroiltriflorasetilmetanlar asilgidrazonlari sintezi va tuzilishi.....	
1.7.	Aroiltriflorasetilmetanlar asilgidrazonlari tautomeriyasi.....	
	EKSPERIMENTAL QISM	
2.1.	Reaktivlar, tahlil va tadqiqot usullari.....	
2.1.	Ftorlangan 1,3-dikarbonil birikmalarining sintezi.....	
2.2.1.	1,1,1-triflormetil-4-fenilbutandion-2,4 sintezi.....	
2.2.2.	1,1,1-triflormetil-4(4-bromfenil)-butandion-2,4 sintezi	
2.2.3.	1,1,1-triflormetil-4(4-metilfenil)-butandion-2,4	
2.3.	Ftorli oddiy β -diketonlar asilgidrazonlari sintezi.....	
2.3.1.	Aroiltrifloratsetilmetan benzoilgidrazoni (L^1) sintezi.....	
	OLINGAN NATIJALAR TAHLILI	
3.2.	Aroiltrifloratsetilmetanlar asilgidrazonlari sintezi va tuzilishi.....	
3.2.1.	Aroiltrifloratsetilmetanlarning tuzilishi.....	
3.2.2.	Aroiltrifloratsetilmetanlar asilgidrazonlari tautomeriyasi.....	
	A) Gidrazon-5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi.....	
	B) Yengidrazin 5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi.....	
3.2.3.	Olingan ligandlarning kristall tuzilishlari.....	
	XULOSA	
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	

«TASDIQLAYMAN»

Kafedra mudiri _____

«___»_2015_yil

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
BITIRUV MALAKAVIY ISHI BO'YICHA TOPSHIRIQ

1. Kafedra Kimyo
 2. Ish mavzusi Aroiltrifor asetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi va tuzilishini o'rganish
 3. Bajaruvchi Sh.Sh. Raximova
 4. Ilmiy rahbar o'qituvchi. M.A. Tursunov
- Universitetning 2015 yil №_____ sonli buyrug'i asosida tasdiqlangan.
5. Yakunlangan ishning topshirish muddati _____ 2016 yil
 6. Bitiruv malakaviy ishni bajarish uchun talabaga berilgan topshiriqlarning qisqacha mazmuni va bajarish muddati
 - a) Mavzuga oid adabiyotlar to'plami va ularni tahlil etish oktyabr 2015 yil
 - b) Ish uchun zarur reaktivlarni tozalash dekabr 2015 yil
 - s) Aroiltriforatsetilmetanlar sintezi va tuzilishini o'rganish fevral 2016 yil
 - d) Aroiltriforatsetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi mart 2016 yil
 - e) Sintez qilingan ligandlarning tuzilishini o'rganish aprel 2016 yil
 - j) Bitiruv malakaviy ishini himoyga tayyorlash may 2016 yil
 7. Chizmalar miqdori 13 ta jadval, 11 ta rasm
 8. Topshiriq berilgan vaqt _____ 2015 yil
 9. Bitiruv malakaviy ishi himoya qilingan kun _____
- va davlat Attestasiya Komissiyasi tomonidan qo'yilgan baho _____

Bakalavr imzosi _____

K I R I S H

Respublikamizda sog'lom va barkamol avlodni tarbiyalash, yoshlarni o'z ijodiy va intellektual salohiyatini ro'yobga chiqarish, mamlakatimiz yigit-qizlarini XXI asr talablariga javob beradigan har tamonlama rivojlangan shaxslarni voyaga yetkazish uchun zarur shart-sharoitlar yaratish bo'yicha keng ko'lamda aniq yo'naltirilgan chora tadbirlarni amalga oshirish maqsadida muhtaram Prezidentimiz I.A. Karimov 2016 yilni "Sog'lom ona va bola" yili deb e'lon qildilar.

2016 yil 9 fevralda Prezidentimiz Islom Karimov tomonidan «Sog'lom ona va bola yili» Davlat dasturi tasdiqlandi. Unda «Ona va bola sog'lom bo'lsa, oila baxtli, oila baxtli bo'lsa, jamiyat mustahkam bo'ladi» degan hayotbaxsh qadriyat va oliyjanob g'oyani jamiyatimizda teran anglash va qaror toptirish, oilani, onalik va bolalikni muhofaza qilish tizimini takomillashtirish, jamiyatda onalarga alohida hurmat-ehtirom muhitini mustahkamlash, barkamol avlodni tarbiyalash, oila institutini mustahkamlashda davlat hokimiyati organlari va jamoat tashkilotlarining hamkorligini kuchaytirishga qaratilgan kompleks chora-tadbirlar ko'zda tutilgan. Muxtasar aytganda, «Sog'lom ona va bola yili» Davlat dasturini amalga oshirish uchun 7 trillion 483,3 milliard so'm va 194,4 million dollar yo'naltiriladi. Bu boradagi ishlar va yangi tashabbuslarni amalga oshirishni izchil davom ettirish, shubhasiz, mamlakatimizda shakllangan onalik va bolalikni muhofaza qilish tizimini yanada mustahkamlash, barkamol avlodni tarbiyalashga xizmat qiladi.

Yurtboshimiz o'zining dono ichki va tashqi siyosati, yosh avlodni qo'llab-quvvatlash, fan cho'qqilarini egallash uchun yaratgan qulay sharoitlari, doimiy g'amxo'rligiga javoban bizlar mo'jizakor "Kimyo" fani sirlarini, ilg'or zamonaviy pedagogik va axborat texnologiyalarini chuqur o'zlashtirishimiz, jonajon O'zbekistonimiz, xalqimiz va Prezidentimizga sodiq, ma'naviy boy va barkamol mutaxassislar bo'lib etishishimiz lozim.

Ishning dolzarbligi. Ftorli birikmalarning ko'pchiligi o'zining xossalariiga 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) sintezidan ko'ra har xil ftortutgan polifunkstional birikmalarning reaksiyon qobiliyatini o'rganish va qo'llash uchun qulay bo'lgan murakkab tuzilishdagi molekulalarli yirik bloklarni yaratish usullariga e'tibor kuchaymoqda. Ko'zlangan maqsadlarni amalga oshirish uchun qo'llaniladigan ftortutgan sintonlarning soni chegaralanganligi, ularning turli-tuman hosilalari sintezi kimyogar olimlarning diqqat-e'tiborlari ana shunday muammolarni hal etishga qaratilgan.

Ilmiy tadqiqot ishining asosiy mazmuni. Terminal holatda trifloralkil o'rinbosarlari, ikkinchi tomondan aromatik halqa *para*-holatida Br va CH₃ guruhlarlari tutgan benzol yadrosining bo'lishi, β-diketonlarning reaksiyon qobiliyatini keskin o'zgartiradi. Sintez qilingan erkin ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolliigi, kimyoviy va katalitik xossalari butunlay boshqa yo'nalishlarda o'zgarishini ta'minlaydi. Chunki markaziy atom ligandlarning donor atomlari bilan mustahkam donor-aksteptor 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.

Ishning maqsadi:

- ftortutgan β -diketonlarning asilgidrazidlar bilan kondensatlanish mahsulotlari asosida yangi kompleks birikmalar hosil qiluvchi organik ligandlar sintez qilish;
- olingan yangi moddalarning elementanaliz, tarkibi va tuzilishini esa zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullar yordamida o'rganish;
- aroiltrifloratsetilmetanlarni kislota gidrazidlari orasidagi reaksiya sharoitini o'zgartirish natijasida kondensatlanish yo'nalishini o'rganish;
- olingan organik ligandlarni kristall va eritmada tautomer shakllarini o'rganish.

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

Ishning ilmiy yangiligi: sanoat usulida ishlab chiqariladigan ftororganik reagentlar (poliftororganik birikmalar va ularning hosilalari) asosida polifunksional, poliftoralkil guruhi tutgan β -dikarbonil birikmalar sintezining yangi usullari o'rganildi. Aroiltrifloratsetilmetanlarning asilgidrazidlar bilan o'zaro reaksiyasi "yumshoq" sharoitda olib borilsa, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil o'rinbosari karbonil guruhi hisobidan, "qattiq" sharoitda esa asosan trifloratsetil karbonili yo'nalishida ketishi aniqlandi.

Klyayzen kondensatlanishi reaksiyasi β -diketonlar sintezining asosiy usuli hisoblanadi. Bunda katalizator sifatida natriy alkogolyati va erituvchi sifatida absolyut efir ishlatiladi. Uning o'rniga katalizator sifatida litiy gidridi va erituvchi sifatida absolyut dietil efiri o'rniga alkanlardan (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16}) foydalanish ish jarayonini osonlashtirdi va bu usul samaradorligi ko'rsatdi.

Ishning ilmiy va amaliy ahamiyati shundan iboratki, trifloratsetilbenzoilgidrazonlarning asilgidrazidlar bilan kondensatlanish mahsulotlar ($\text{L}^1\text{-L}^3$) ning geometrik tuzilishi gidrazon, chiziqli yengidrazin, va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda bo'lishi aniqlandi. Aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazonlari kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi (CDCl_3)

eritmasidahalqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer muvozanatda, qutbli erituvchilar DMCO-d₆ dagi eritmasida tautomer murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo'lishi IQ- va PMR spektroskopiyalari orqali aniqlandi.

Ishning hajmi va tuzilishi. Bitiruv malakaviy ishi 59 betdan iborat bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan. Ishda 13 ta sxema, 13 ta jadval, 11 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 31 nomdagi adabiyotlardan foydalanildi.

I. ADABIYOTLAR TAHLILI

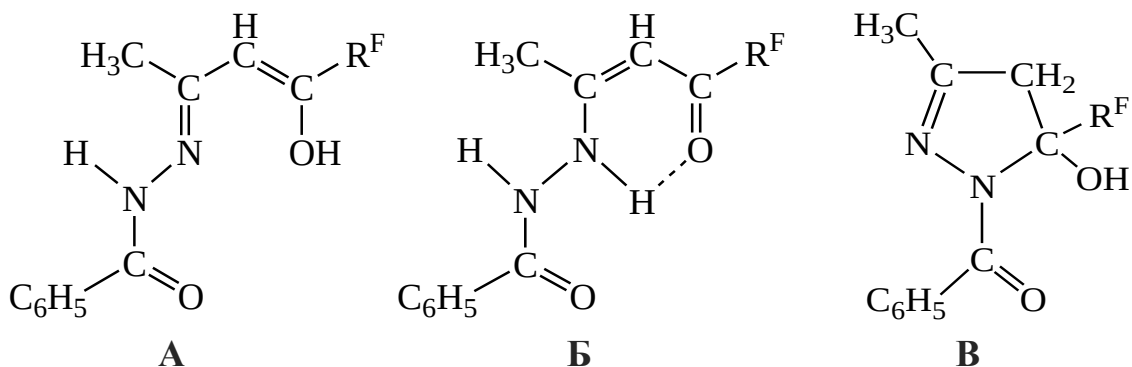
1.1. Chiziqli ftortutgan β -diketonlarning asilgidrazonlari

Ftortutgan birikmalar kimyosi bugungi kunda jadal rivojlanayotgan soha bo'lib, ular tabiatan turli funktsional guruhlar tutgan kimyoviy reaksiya qobiliyati bilan farq qiluvchi moddalar sintezida keng ishlatiladi.

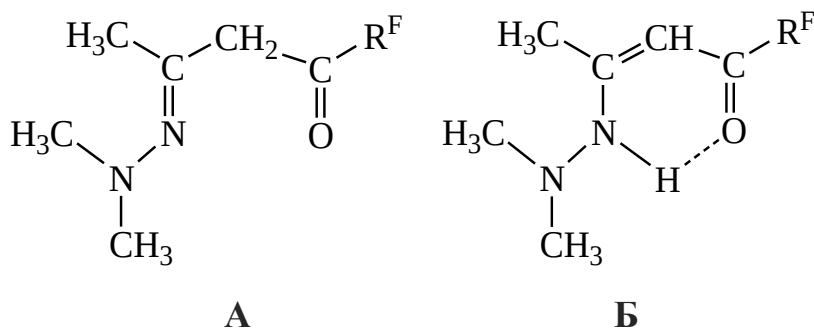
1,3-dikarbonil birikmalar organik sintezda asiklik, karbo- va geterosiklik tuzilishdagi moddalar olish uchun qo'llaniladi[1,2]. Bu ishda ham ftortutgan β -diketonlarning kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari o'rganildi. Triftoimetil o'rinbosari tutgan 1,3-diketonlardan triftoasetilaseton eng sodda tuzilishdagi oddiy vakili bo'lib, asilgidrazidlar bilan alkil o'rinbosariga qo'shni karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi. Ilgari aniqlanganidek, ftorlangan asetilaseton benzoilgidrazin bilan asetil funksiyasi orqali reaksiyaga kirishib, kristall holda va CDCl_3 eritmasida 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega bo'ladi[1-4]. DMSO-d_6 kabi qutbli erituvchilarda tautomer muvozanat murakkablashib, chiziqli gidrazon va engidrazin shakllar hosil bo'ladi, ammo miqdor jihatdan bu tautomer shakllar yig'indisi spektr integral chiziqlari tahliliga ko'ra 7 % dan oshmaydi va eritmada halqa-chiziqli tautomer muvozanat vujudga keladi[1,4,5].

1. 2. Chiziqli oddiy ftortutgan β -diketonlar asilgidrazonlari sintezi va tuzilishi

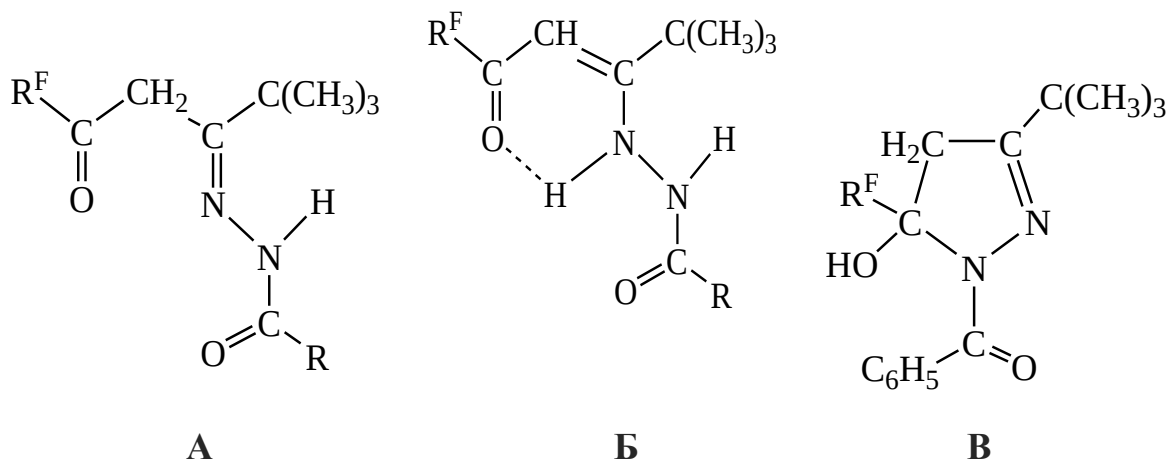
Ekvimolyar nisbatdagi 1,1,1-triftoirpentandion-2,4 (triftoasetilaseton), 1,1,1-triftoir-5,5-dimetilgeksandion-2,4 (pivaloiltriftoiraseton), 1,1,1,2,2,3,3-heptaftorgeptandion-4,6 bilan benzoy kislotagidrazidi, tiosemikarbazid, N,N-dimetilgidrazid spirtli eritmalarining ekvimolyar nisbatda o'zaro reaksiyasi natijasida tegishli organik ligandlar sintez qilindi. Bu ligandlar eritmada murakkab tautomer: gidrazon (A), engidrazin (B) va pirazolin (B) shakllarda bo'ladi.



$R^F = CF_3$ (H_2L^1), C_3F_7 (H_2L^2).



$R^F = CF_3$ (HL^3)



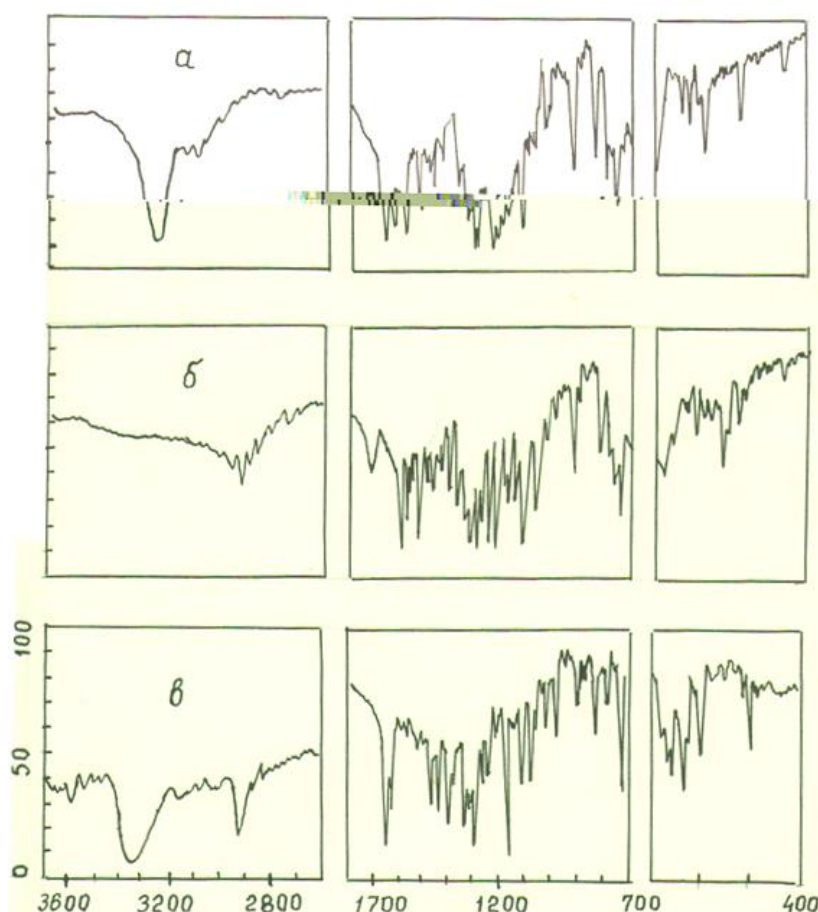
$R^F = CF_3$ (H_2L^4), C_2F_5 (H_2L^5).

Ayrim hollarda konfiguratsion farqlar ham uchraydi. Ftortutgan β -diketonlarning kondensatlanish reaksiyalari oddiy β -diketon reaksiyasiga nisbatan yumshoq sharoitda yuqori samaradorlik bilan kechadi. Mualliflarning [9-12,28-30] fikricha, bu hodisa elektronoakseptor R^F -guruh ta'sirida keto-enol tautomeriyasining oson enollanishi bilan belgilanadi, chunki ftortutgan β -diketon molekulasida elektron bulut zichligining qayta taqsimlanishi o'zgaradi.

Olingan IQ spektr natijalariga ko'ra H_2L^1 va H_2L^3 ligandlari kristall holatida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tautomer shaklga ega. Spektrning 3400 cm^{-1} sohasidagi $\nu_{(O-H)}$ intensiv valent tebranish chastotasi va amid fragmentining $1660-1680\text{ cm}^{-1}$ sohasidagi $\nu_{(C=O)}$ yutilishlari bu fikrlarni tasdiqlaydi[6]. Tutash tizim hosil qiluvchi engidrazin (B) shaklning qo'shbog'lariga xos bo'lgan intensiv tebranishlar qayd qilindi, bular 1565 va 1600 cm^{-1} sohasidagi yutilishlar, intensivligi pastroq bo'lgan 1720 cm^{-1} sohasidagi tebranish chastotasi gidrazon (A) shaklning $\nu_{(C=O)}$ yutilishiga xosdir. Shuni alohida aytish lozimki, HL^3 organik moddasining qattiq holida asosan xelat IMVB hisobidan barqaror sis-engidrazin (B) shaklda mavjud bo'ladi.

Pivaloiltriflorasetonning benzoilgidrazin va tiosemikarbazid bilan kondensatlanish reaksiyasi boshqacha amalga oshishi bilan yuqoridagi jarayonlardan farq qiladi. Triflorasetilaseton yoki 1,1,1,2,2,3,3-heptaftorgeptandion-4,6 dikarbonil birikmalarining benzgidrazin va N,N-dimetilgidrazin orasidagi o'zaro nukleofil kondensatlanishi CH_3 -bilan qo'shni bo'lgan karbonil funksiyasi hisobidan amalga oshadi. Pivaloiltrifloraseton misolida bu reaksiya *uchlamchi*-butil guruh karbonili hisobidan kechadi. Reaksiyaning bunday noregiospetsifik borishi, ehtimol, CF_3 -guruhining $(CH_3)_3C$ -radikaliga nisbatan yuqori elektromanfiyligi va fazoviy hajmi bilan belgilanadi[6-9]. Aks holda H_2L^4 , H_2L^5 ligandlarining IQ spektrida gidrazon (A) shaklga xos bo'lgan erkin karbonil guruhining valent tebranish chastotasi $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ sohasida qayd qilinishi kerak edi. Barcha ligandlarning IQ spektrlarida C-F-bog'lariga xos bo'lgan tebranishlar mavjud. $1230-1236$, $1120-1130$ va $1040-1060\text{ cm}^{-1}$ sohalaridagi o'rta va kuchli intensivlikdagi yutilish chiziqlari C-F- bog'larining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos keladi. $750-770\text{ cm}^{-1}$ sohasidagi C-F- bog'larining elpiqichsimon (γ_w), $530-550\text{ cm}^{-1}$ sohada kuchsiz yutilish aylanma (d) tebranishlariga taalluqli[4-9]. Triflorasetilaseton va NGFGD kabi ftorli β -diketonlar bilan gidrazidlarning kondensatlanishidan hosil bo'lgan H_2L^1 , H_2L^2 va HL^3 ligandlarning CH_3 - radikaliga qo'shni karbonil

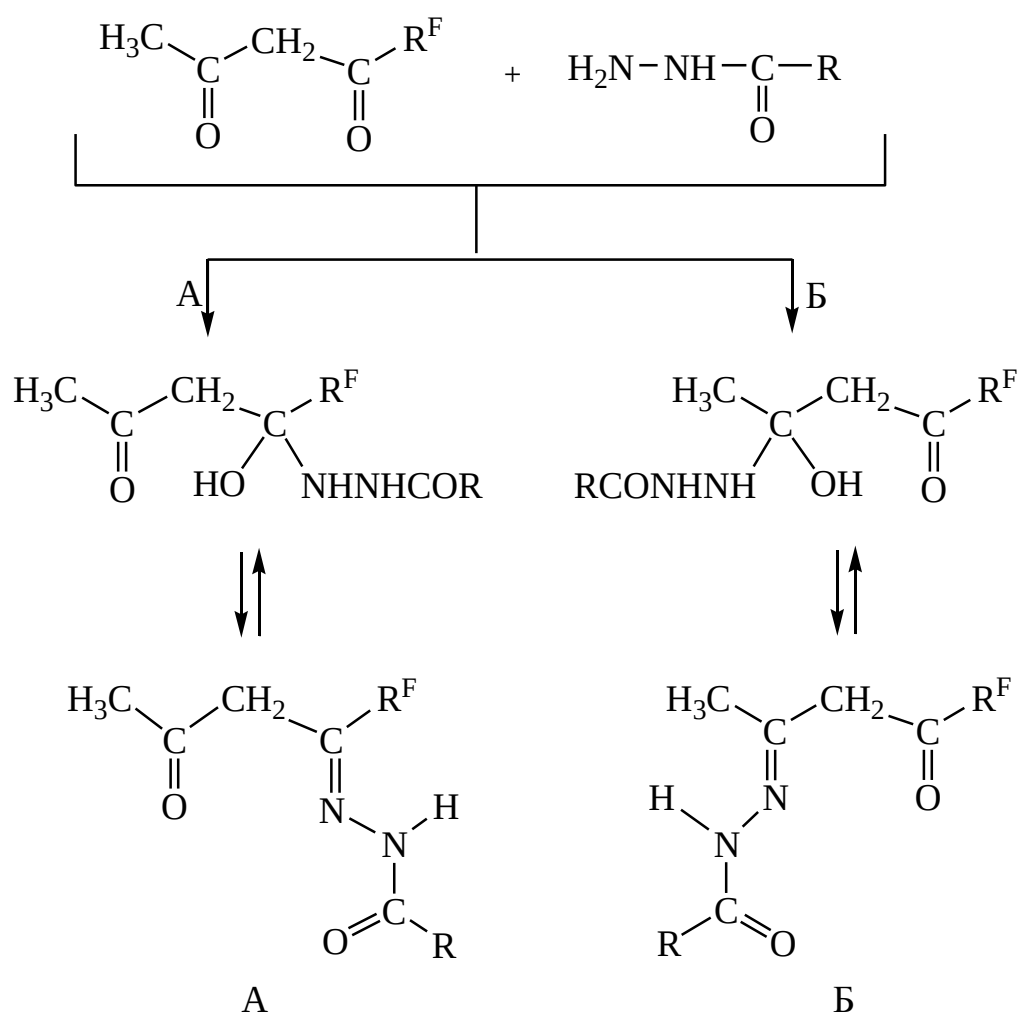
guruhi hisobidan olinishi elektronakseptor CF_3 - va C_3F_7 -guruhlar bilan bog'langan karbonil guruhida induksion δ^+ zaryad borligi bilan izohlanadi[7]. Mualliflar tomonidan reaksiyaning bunday kechishi ikkinchi tomondan boshqacha ham asoslanadi. Reaksiya jarayonida (A) adduktining hosil bo'lish ehtimolligi ikkinchi (B) adduktga nisbatan oson kechsa ham, undan suv molekulasining ajralib chiqishi qiyinlashgan va reaksiya shu bosqichda to'xtaydi. Ikkinchi (B) addukti osonlik bilan suv ajratib, oxirgi mahsulotga aylanadi.



1-rasm. Ftortutgan β -diketonlar asilgidrazonlariining IQ spektrlari: triflorasetil-Aseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) – a; geptaftorgeptandion –4,6 benzoilgidrazoni (H_2L^2) – b; triflorasetilaseton N,N-dimetil-gidrazoni (HL^3) –b.

H_2L^4 va HL^5 ligandlarning IQ spektrlari ko' jihatdan H_2L^1 - HL^3 spektrlarga o'xshasa ham, ayrim tebranish chastotalari bilan farq qiladi (1-rasm). H_2L^5

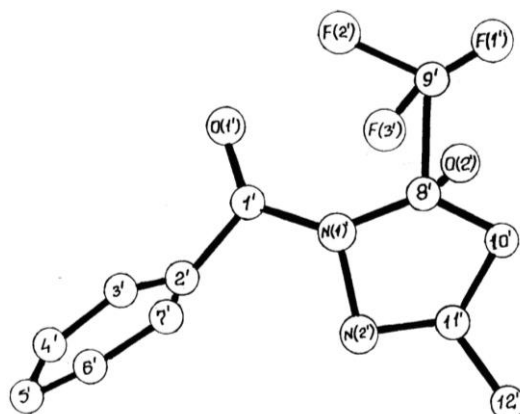
ligandining IQ spektrida 2950 cm^{-1} sohasidagi yutilish $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -guruhining $\nu_{(\text{C-H})}$ valent tebranishiga xosdir. Yuqori chastotali sohadagi o'zgarishlar tiosemikarbazid qoldig'I aminoguruhi simmetrik va antisimmetrik valent tebranishi bo'lib, 3400 , 3310 , 3200 va 3145 cm^{-1} sohalarida nomoyon bo'ladi [8,10]. Ammo, alohida qayd qilish lozimki IQ spektroskopik tadqiqotlar yordamida olinga hulosalar kondensatlanish reaksiyasining triflorasetilaseton misolida CH_3 - yoki CF_3 -guruhlariga qo'shni karbonil hisobidan kechishini aniq ko'rsata olmaydi.



1-sxema

Triflorasetilasetonhosilalari bo'lgan H_2L^1 va HL^2 ligandlarning qattiq holatdagi tuzilishi haqidagi xulosalarga aniqlik kiritish maqsadida triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) metanolda qayta kristallandi. Tarkibi $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3$ bo'lgan (H_2L^1) ligandning triklin kristallarini elementar yacheyka

parametrlari: $a=8,651(4)$, $b=10,304(5)$, $c=15,228(8)$ Å, $\alpha=88,74(4)$, $\beta=74,01(4)$, $\gamma=73,12(4)^\circ$, $V=1246(1)$ Å³, $Z=4$, faz. guruh P1, $2\theta_{\max}=54^\circ$. 4-rasmdan ko'rinadiki, H_2L^1 molekulasida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega. Molekulaning kristall yacheykasida 2 ta A va B alohida molekulalari bor. Har ikki molekulaning besh a'zoli gidroksipirazolin N(1)N(2)C(5)C(4)C(2) va fenil halqalari amalda tekis tuzilishga ega (1-jadval).



2-rasm. Triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) kristall strukturasi.

Bu halqalardagi atomlarning “o'rtacha” tekislikdan og'ish qiymati tegishli ravishda 0,06 va 0,02 Å dan oshmaydi (1-jadval). Bu fragmentlar orasidagi dihedral burchak (A) molekulasida $52,5(3)^\circ$ va (B) molekulasida $72,2(1)^\circ$ ga teng, bu farq yacheykadagi kristallar joylashgan effekt bilan xarakterlanadi; kattaliklar ilgari talqin qilingan 5-gidroksi-2-pirazolin namunalari qiymatlariga mos keladi[28-31].

1-jadval

Triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) kristall strukturadagi atomlarning “o'rtacha” tekislikdan og'shi (Å)

Atomlar va ularning og'ishi, Å							
N(1)	N(2)	C(18)	C(10)	C(11)	O(2)*	C(9)*	C(12)*
-0,042	0,002	0,058	-0,056	-0,038	-0,913	1,452	0,172
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(6)	C(1)*	
0,010	-0,008	0,005	-0,004	0,006	0,006	0,170	
Izoh: * – ushbu atomlar hisoblangan tekislik tarkibiga kirmaydi.							

Triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) kristall strukturasidagi valent bog' kattaliklari va valent burchaklari

Bog'	d, Å	Bog'	d, Å
F(1) – C(9)	1,337(6)	F(2) – C(9)	1,360(6)
F(3) – C(9)	1,279(5)	O(1) – C(1)	1,210(5)
O(2) – C(8)	1,390(5)	N(1) – N(2)	1,405(5)
N(1) – C(1)	1,353(5)	N(1) – C(8)	1,489(6)
N(2) – C(11)	1,280(5)	C(2) – C(3)	1,367(6)
C(1) – C(2)	1,524(6)	C(2) – C(7)	1,389(6)
C(1) – C(5)	1,491(6)	C(4) – C(5)	1,380(8)
C(3) – C(4)	1,396(7)	C(8) – C(9)	1,549(7)
C(6) – C(7)	1,385(7)	C(10) – C(11)	1,525(7)
Burchak	ω , grad	Burchak	ω , grad
F(1)-C(9)-F(2)	105,9(4)	F(2)-C(9)-F(3)	108,3(4)
F(1)-C(9)-F(3)	107,6(4)	F(2)-C(9)-C(8)	109,8(4)
F(1)-C(9)-C(8)	110,1(4)	F(3)-C(9)-C(8)	114,8(4)
O(1)-C(1)-N(1)	121,5(4)	N(1)-C(1)-C(2)	118,5(4)
O(1)-C(1)-C(2)	120,0(4)	N(1)-N(2)-C(11)	107,5(4)
C(2)-C(8)-N(1)	115,7(4)	N(1)-C(8)-C(9)	108,7(4)
O(2)-C(8)-C(9)	108,5(4)	N(1)-C(8)-C(10)	102,6(4)
O(2)-C(8)-C(10)	110,8(4)	N(2)-N(1)-C(1)	124,0(4)
N(2)-C(11)-C(10)	115,1(4)	N(2)-n(1)-C(8)	112,2(3)
C(1)-N(1)-C(8)	123,0(4)	N(2)-C(11)-C(12)	122,0(4)
C(1)-C(2)-C(7)	117,6(4)	C(1)-C(2)-C(7)	122,8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	122,1(5)	C(3)-C(4)-C(5)	118,9(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119,3(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120,6(5)
C(6)-C(7)-C(2)	119,6(5)	C(7)-C(2)-C(3)	119,5(5)
C(8)-C(10)-C(11)	101,5(4)	C(9)-C(8)-C(10)	110,3(4)

Molekuladagi N(1)N(2)C(1)O(1) torsion burchaklari tegishli 2,4° (A) va 163,7° (B) bo'lib, C(1)-O(1) bog' uzunligi 1,210 (A) va 1,223 Å (B) bilan ifodalanadi, C(2)-N(1) 1,280 (A) va 1,277 Å (B) kattaligi jihatidan qo'shbog'ga mos keladi, qolgan bog'lar ularning qiymatlariga ko'ra oddiy bog'larga to'g'ri keladi (2-jadval).

H_2L^1 ligand molekulasi boshqa xarakterli xususiyati shundaki, C–OH va C=O- guruhlarining hosil qilgan dihedral burchagi 2,76 (A) va 8,1° (B) ga teng,

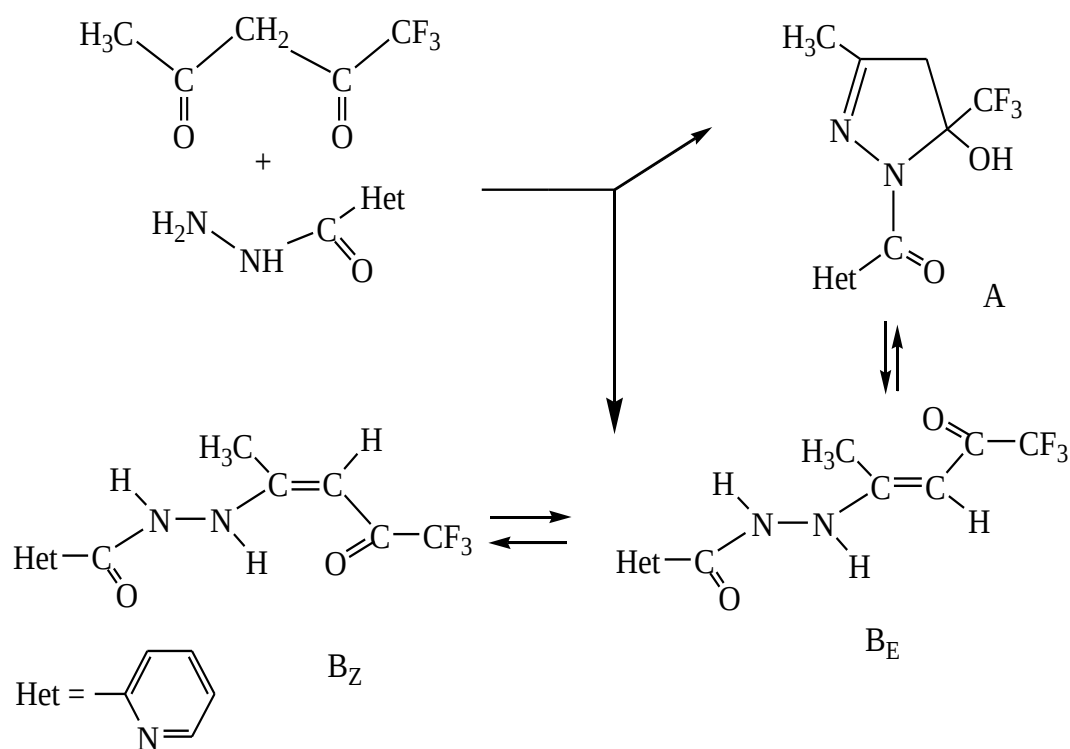
C(1)N(2)C(5)O(2) torsion burchak – 41,2 (A) va 42,6° (B). Bu burchak kattaliklari kristall molekula O(1)C(1)N(2)C(5)O(2) fragmentidagi C(5)–O(2)-bog'i C(5) atomining sp³-gibrod holati natijasida pirazolin halqasiga nisbatan fazoda qisman burilgan. HAr ikki (A va B) molekulaning bu qismida O(2)–H···O(1) IMVB hosil bo'lgan. C(5)–O(2)- bog' uzunligi 1,390(5) (A) va 1,352(5) Å (B), O(1)···O(2) orasidagi masofa 2,78(4) (A) va 2,80(3) Å (B) qiymatlari bilan ifodalanadi va ilgari e'lon qilingan ishlardagi kristallar parametriga mos keladi. H₂L¹ ligandning CDCl₃ eritmasida olingan PMR spektri parametrlariga ko'ra, molekula halqali (B)tuzilishga ega (1-sxema) va vaqt o'tishi bilan spektr shakli o'zgarmaydi. Birinchi molekula oksipirazolin halqasining 4-holatidagi C atomi protonlaridan AB-shaklidagi nosimmetrik dublet signallar (δ_A 2,87-3,34 va δ_B 3,08-3,20 m.h., J=19 Gts) qayd qilindi, 5-holatdagi C atomi bilan bog'langan OH-guruh protoni δ 5,45 m.h. maydonida rezonanslashadi. CH₃-guruh protonlari singlet δ 1,98 m.h. va fenil halqasining besh protoni δ 7,25 va 7,50 m.h. maydonida multiplet signallar shaklida kuzatiladi.

PMR spektroskopik tadqiqot natijalariga ko'ra, TFAsAs dimetilgidrazoni (HL₃) eritmada gidrazon (A) va engidrazin (B) tautomer shakllarni namoyon qiladi. Bu fikrimizning isboti sifatida PMR spektrdagi δ 5,42 m.h. maydonda vinil protoni, (CH₃)₂N-fragmenti protonlaridan δ 2,59 m.h. va iminoguruh protonidan δ 11,74 m.h. maydondagi rezonans signallarini dalil qilib ko'rsatish mumkin.

H₂L₄ va HL₅ ligandlarining CDCl₃ eritmasida olingan PMR spektri parametrlari ularning 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda barqaror ekanligini anglatadi. HL₄ ligandining CDCl₃ va DMSO-d₆ eritmalaridagi PMR spektri (5-rasm, v) vaqt birligida o'zgarmaydi. Halqali (B) shakl barqarorligi molekuladagi OH-guruh va C=O- funktsiyasi orasida IMVB hosil bo'lishi, hamda C=N- bog', ikkinchi azot atomining erkin elektron jufti va benzoil radikalidagi C=O-bog'larining o'zaro π -p- π - tutash tizim hosil qilishi bilan izohlanadi. b-diketon qoldig'idagi C=N- fragmenti bilan bog'langan katta hajmli (CH₃)₃C- guruh ham sterik faktor hisobidan tautomer muvozanatini halqali shakl tomonga siljitadi [8]. H₂L₁, H₂L₄ va HL₅ ligandlarining PMR spektri shakli va parametrlari bir-biriga

yaqin bo'lgani uchun ularni batafsil muhokama qilish kerak emas. Ftorlangan b-diketonlar geteroaromatik kislota gidrazidlari bilan kondensatlanganda ham reaksiya yo'nalishi va tautomer muvozanatga uncha ta'sir etmaydi, ammo ftorli 1,3-dikarbonil birikmalarning 2-piridinkarbon kislota gidrazidi bilan o'zaro reaksiyasi mahsulotlari orasida asosan ichki molekulyar vodorod bog' (IMVB) yordamida barqarorlashgan engidrazin (B) shaklda bo'lishi bilan farqlanadi.

Masalan, trifloratsetilatsetonning 2-piridinoilgidrazid bilan (2-sxema) ekvimolyar nisbatdagi absolyut metanolli eritmalarida xona haroratida aralashtirilganda kristall mahsulot ajratib olindi. Yangi tayyorlangan deyteriylangan xloroformdagi eritma PMR spektrining parametrlariga ko'ra reaksiya mahsuloti tutash tizimli engidrazin (B_Z) shaklda bo'ladi.



2-sxema

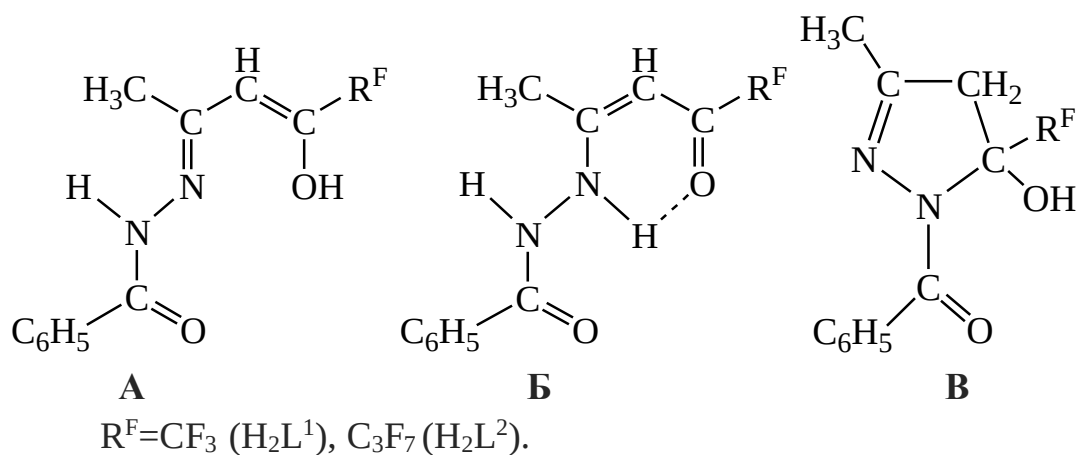
Triflorasetilasetonning 2-piridinoilgidrazid bilan (2-sxema) ekvimolyar nisbatdagi absolyut metanolli eritmalarida xona haroratida aralashtirilganda kristall mahsulot ajratib olindi. Yangi tayyorlangan deyteriylangan xloroformdagi eritma PMR spektrining parametrlariga ko'ra reaksiya mahsuloti tutash tizimli yengidrazin (B_Z) shaklda bo'ladi.

Spektr natijalariga ko'ra CH₃-guruh uchta protonlarining intensiv singlet signali δ 2,19 m.h. maydonida qayd etildi. Molekulaning aminovinilketon qismidagi vinil (C=CH) protoni δ 5,56 m.h. va gidrazin qoldig'i (N–NH) kuchsiz (δ 11,95 m.h.) maydonda rezonanslashadi. Piridin halqasining to'rtta protonlaridan birmuncha kengaygan multiplet signallar δ 7,55-8,61 m.h. oralig'ida kuzatilsa, amid (HN-CO) fragmentidagi birta protondan kengaygan signal δ 9,83 m.h. sohasida kuzatiladi. Shu eritma bir necha kunga qoldirilib, vaqt o'tishi bilan qayta olingan PMR spektri shakli butunlay o'zgaradi, uning natijalariga ko'ra kristall holdagi engidrazin (B_Z) shakl asta-sekin yo'qoladi va to'liq 5-gidroksi-2-pirazolin (A) tautomer shaklga o'tadi. PMR spektrida halqali pirazolin tautomer tuzilishini ifodalovchi signallar majmuasi kuzatiladi. Umumiy intensivligi ikkita protonga mos keluvchi spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) $J=18,1$ Gts bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet ko'rinishdagi δ 3,09 va 3,36 m.h. da qayd etilgan signallar halqali (A) shaklning metilen guruhi protonlariga, intensivligi uchta protonga teng bo'lgan δ 2,06 m.h. singlet signal molekulaning b-diketon qismidagi CH₃-guruh protonlariga, δ 5,7-6,8 m.h. sohasidagi intensivligi bitta protonga teng bo'lgan signal pirazolin halqasi 5-uglerod atomi bilan bog'langan OH- guruhiga, δ 7,45: 7,86 va 8,56 m.h. maydonidagi integral intensivligi 1:2:1 nisbatdagi kengaygan multiplet signallar 2-piridinoilgidrazid qoldig'idagi piridin halqasining to'rtta protonlariga tegishlidir. Bu ma'lumotlar to'g'riligi haqidagi xulosani tasdiqlash uchun trifloratsetilatseton 2-piridinoilgidrazoni YaMR ¹³C spektri tahlil qilindi. Pirazolin halqasining CF₃-guruhi bilan bog'langan 5-uglerod atomiga taalluqli bo'lgan kvartet signal δ 92,32 m.h. (SSTK $J=33,7$ Gts, tegishli uglerod atomi va qo'shni uchta fluor atomi yadrolarining o'zaro spin-spin ta'siri) sohada kuzatiladi. CH₃-guruhining uglerod atomi δ 16,17 m.h., pirazolin halqasidagi metilen uglerodi δ 49,09 m.h., CF₃- guruh uglerod atomi δ 123,67 m.h., amid guruh (C=O) uglerodi δ 170,22 m.h., piridin geterohalqasining C atomlari δ 126,71-148,88 m.h. maydonida rezonanslashadi. Olib borilgan spektroskopik tadqiqot ishlari kondensatlanish mahsuloti sifatida olingan engidrazin (BZ) shaklidagi moddaning

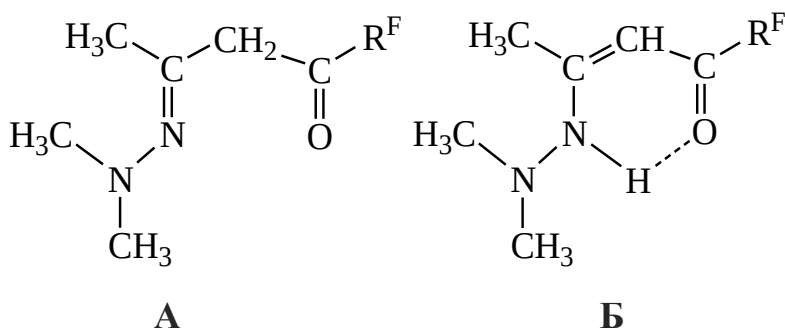
eritmada vaqt o'tishi bilan halqali pirazolin shaklga o'tishini isbotladi va ilgari olingan natijalarga to'liq mos kelishi bilan asoslanadi[9]. Natijada olib borilgan spektral tadqiqotlar va RSA xulosalari bilan shu narsa isbotlandiki, ftorli b-diketonlar bilan atsilgidrazidlar kondensatlanish reaksiyasi yo'nalishi TFAsAs o'rinbosarlarining elektron va sterik xossalari bilan belgilanadi. Pivaloiltrifloratsetonning benzgidrazid va tiosemikarbazid bilan kondensatlanishi ancha qiyin kechib, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - guruhga qo'shni karbonili yo'nalishida amalga oshadi. Chunki triflormetil guruhining elektronaktseptorligi va sterik ta'siri $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ - guruhga nisbatan kuchliroq ta'sir etadi va reaksiya yo'nalishini belgilaydi.

1.3. Ftortutgan β -dikarbonil birikmalarning N, N-dialmashigan gidrazonlarini reaksiya qobiliyati va tuzilishi

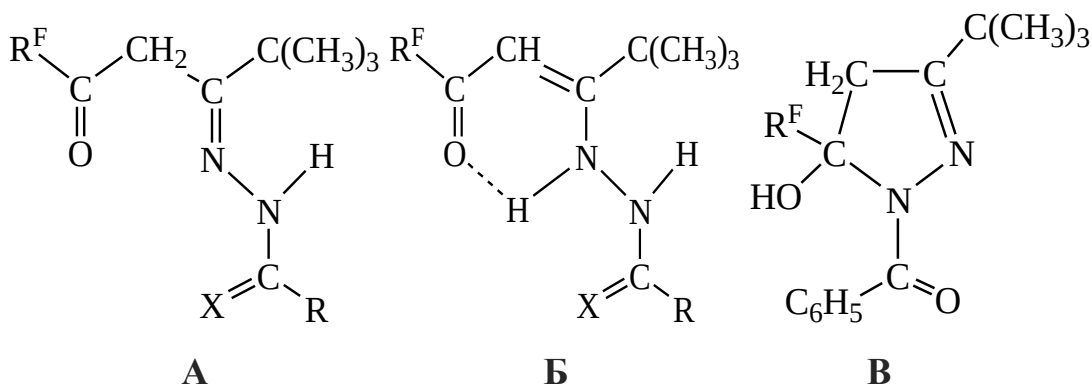
β -dikarbonil birikmalarning azotli hosilalari imin-enamin muvozanatdagi tautomer aralashmalar hosil qilishga layoqatli hisoblanadi [11-13]. Bu ishda N, N-dialmashigan β -dikarbonil birikmalarning gidrazonlari ya'ni zanjir oxirida kuchli elektroaksteptor triflormetil guruhi (F_3C) saqlagan birikmalarning, imin-enamin tautomeriyasi o'rganilgan.



O'rganilayotgan birikmalarning tuzilishi PMR spektroskopiyasi yordamida aniqlandi. Ularni PMR spektrlarida imin va enamin tautomer shakl bittadan rezonans signallar to'plami mavjud. Bu xar bir tautomer shakllar ichida o'zaro raqobat natijasida muvozanatni siljiganligidan dalolat beradi (imin $\rightarrow$ enamin).



$R^F = CF_3$ (HL³)



$R^F = CF_3$ (H₂L⁴), C_2F_5 (H₂L⁵).

Imin shaklni (A) planar yoki planarga yaqin tuzilishli gidrazon fragmentini birikishini amalga oshirish kerak.

Triflorasetosirkaetilefirini dimetilgidrazonlarini tetra almashingan gidrazonlar $R^1R^2C=N-NR^3R^4$ sinfiga kirishini hisobga olsak, $C=N$ bog'i ikkinchi azot elektron juftlari bilan $p=\pi$ tutashish hosil qiladi [12]. Shunday qilib imin (A) shakl triflorasetosirkaetilefir dimetilgidrazonida barqarorlik ortishi to'g'risida taxmin to'g'ri hisoblanadi. Bu birikmada tautomer aralashmasida $C=N$ bilan dialkilaminoguruh o'rtasidagi elektron birikish energiyasi natijasida muvozanat vujudga keladi.

Ko'shni triflormetil guruhining akseptor xossasi tufayli energiyada planar yoki planarga yaqin tuzilishli gidrazon fragmentining o'tishi bilan bog'liq. Imin shakldagi (A) azot atomi bilan birikkan metil guruxi signali δ -2,72 m.h. sohada joylashadi. Aldegidlarning dimetilgidrazonlari spektrlaridagi signallariga muvofik kelgan holda gidrazon fragmenti planar tuzilishga ega bo'ladi [11].

Ketonlarning dimetilgidrazonlari PMR spektrida $p-\pi$ tutashish bo'lmaganligi uchun aminlar azot atomi piramidal konfigurastiyaga ega bo'ladi. Azot atomidagi

metil guruxining signallari δ 2,25; 2,30 m.h. da nisbatan kuchli sohada yotadi.

Tabiiyki, hajmiy triftometil guruhi bilan fazoviy ta'sir natijasida enamin (B) shakl barqarorlashadi. Ikkinchi azot atomidagi o'rinbosarlar hajmini oshirish imin (A) shaklni barqarorlashtirishi kerak. Enamin (B) shaklning barqarorligi murakkab efir radikali C=O bog'i va birinchi azot atomi bilan bog'langan C=C bog'i bilan tutash tizim hosil qilishi bilan aniqlanadi. Bu enamin (B) shaklni yuqori fazoviy barqarorlashuviga ega bo'lishini ta'minlaydi.

Triftorastetilpinakolin nosimmetrik β -diketon bo'lib, reaksiya metilarilgidrazinlar bilan ikki xil yo'nalishda borish mumkin. Chetki o'rinbosar sifatida uchlamchi butil guruhi kiritilganda bizning fikrimizcha reaksiya triftometil radikaliga qo'shni bo'lgan karbonil guruhidan ketishi kerak edi. Birikmalarni CHCl_3 eritmasidagidagi PMR spektrida imin (A) shaklning azot atomi bilan bog'langan metil guruhi protonlarini signallari δ -3,20; 3,30 m.h. sohada kuzatiladi. β -diketon efirlarni $\text{RCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ metilfenilgidrazonlari spektrida ohirgi silkil guruhi uchlamchi butil bo'lganda azot atomidagi metil guruhi signallari nisbatan kuchli maydonda kuzatiladi [13].

Ikkinchi azot atomi aromatik halqa saqlagan birikmalarda elektronoakseptor o'rinbosar kiritish imin (A) shaklni massa ulushini kamaytiradi. Tautomer muvozanat konstantasi logarifmik o'rinbosar konstantasi bilan bog'liqligini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin

$$\lg K_T = 0,42 + 0,33b : G \ 0,98, \text{ Sp } 0,01 \text{ So } 0,05$$

O'rganilgan birikmalarda tautomer tarkibning o'zgarishida ma'lum qonuniyat kuzatiladi. β -dikarbonil birikmalarda ohirgi alkil yoki aril guruhining triftometilga almashishi bilan engidrazon tautomer shaklni ulushi ortadi.

1,1,1-triftor pentandion-2,4 ni dimetilgidrazon bilan kondensatlanishidan nukleofil reagentning hujumi CH_3 - o'rinbosar bilan bog'langan karbonil hisobidan amalga oshadi, ya'ni CF_3 - elektronoakseptor guruhi bilan bog'langan karbonilda yuqori δ^+ zaryad to'planadi. Bunday nukleofil yo'nalishini ftor tutgan o'rinbosar bilan bog'langan karbonil guruhining protonlar bilan izohlash mumkin. Bunda ftortutgan elektronoakseptor guruhi ta'sirida β -diketon molekulasidagi elektron

zichlikning o'zgarishi bilan tushintirish mumkin.

Olingan ligand murakkab tautomer hosil qiladi. Ular uchun gidrazon A sis-yengidrazin B va trans-yengidrazin B shakllarda bo'ladi. Olingan triflorpentanon-2,4 ni dimetilgidrazonining IQ- spektrlarida xarakterli bo'lgan 3400 va 1660 cm^{-1} soxada tegishli chiziqlar yo'q. Yengidrazin shakl B ning 1565, 1600 cm^{-1} va gidrazon A ga tegishli ($\text{C}=\text{O}$) gidrazon shaklning valent tebranishlari 1720 cm^{-1} soxada kuchsiz intensiv sohadagi tebranish chastotalari kuzatiladi [15].

Ustunlik qiluvchi yengidrazin shakl B sis-konfiguratsiyada bo'ladi va bu tautomer shakllar xelat ichki molekulyar vodorod bog'lanish hisobiga barqarorlashadi.

Triflorasetilaseton dimetilgidrazonining PMR spektriga ko'ra u eritmada gidrazon A, sis-yengidrazin B va trans-yengidrazin V tautomer shakllar bo'ladi. Buni bir qancha signallar: vinil protonining δ 5,45 m.h. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - fragment protonlarining δ 2,59 m.h. dagi va imino guruh N-H protonining δ 11,74 m.h. dagi signali orqali ko'rinib turibdi.

Triflorasetilaseton dimetilgidrazonining qattiq holatda va eritmada ichki molekulyar vodorod bog'lanish barqarorligi hisobiga sis-yengidrazin shaklda bo'ladi. Spektral tadqiqotlar birgalikda ftortutgan diketonlarning kondensatlanish reaksiyasining yo'nalishi ftorlangan asetilasetondagi o'rinbosarlarning elektron xossalari bog'liqligini isbotlaydi [14].

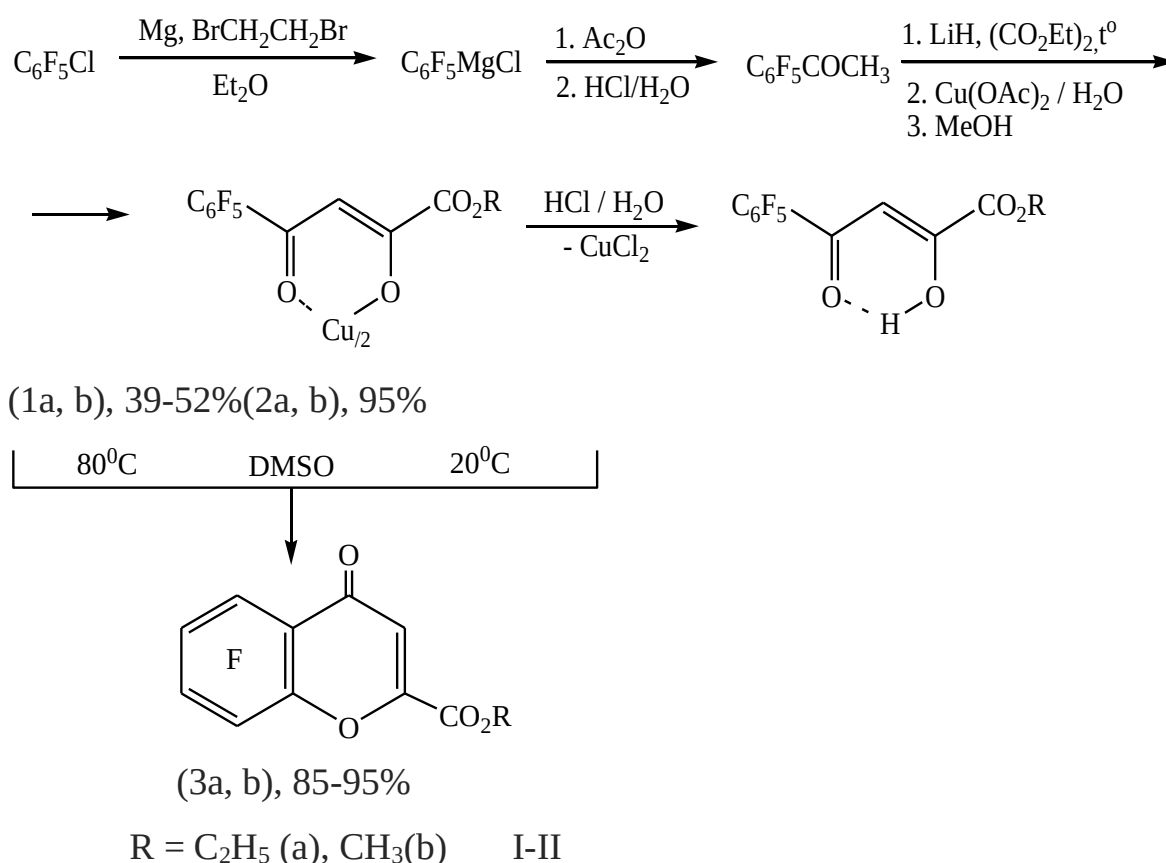
1.4. Ftortutgan ketoefirlar asosida organik ligandlar sintezi

Ftortutgan birikmalar kimyosi bugungi kunda jadal rivojlanayotgan soha bo'lib, ular tabiatan turli funktsional guruhlar tutgan kimyoviy reaksiya qobiliyati bilan farq qiluvchi moddalar sintezida keng ishlatiladi. Shunday moddalar jumlasiga yuqori reaksiya qobiliyatga ega 4-pentaftorfenil-2,4-dioksobutan (pentaftorfenilpirouzum yoki pentaftorbenzoilpiruvatlar) kislota hosilalarini misol sifatida ko'rsatish mumkin.

Ma'lumki, murakkab efirlar osonlik bilan qayta eterifikatsiya reaksiyasiga kirishadi. Ammo, xelat birikmalar uchun oddiy qayta eterifikatsiyalanish

reaksiyalarini qo'llash imkoniyati mavjud emas, chunki kislota va asoslar xelat halqadan tashqari karbonil guruhlarini ham destruktiv buzadi. Bular orasidan pentaftorbenzoilpiruvatlar beqaror moddalar bo'lib, 20°C dan yuqori haroratda oson parchalanadi. Ularning mis(II) li xelatleri butanol va borneol kabi spirtlar bilan mo'l spirt ishtirokida yoki oktan muhitida oson eterifikatsiyalanadi, ammo metanol bilan bu reaksiyaning borish-bormasligi aniqlanmagan[16-17].

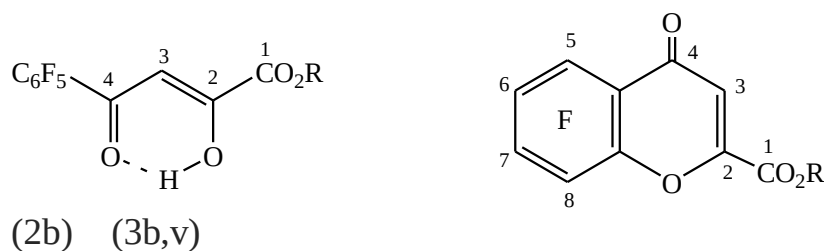
Dastlab pentaftorxlorbenzoldan foydalanib, ma'lum usullar bilan pentaftorfenilmagniy xloridi va pentaftoratsetofenon olindi va so'ngra litiy gidridi ishtirokida dietiloksalat ta'sir etib mis(II) bis-(etilpentaftorbenzoil piruvat) olindi. Hosil bo'lgan mis(II) tuziga dixlormetan – universal erituvchi eritmasida xlorid kislota ta'sir etib, ancha beqaror (15-20°C haroratda bir oy davomida parchalanmaydi, qizdirilganda darhol parchalanadigan) alkilpentaftorbenzoil-piruvat (2a, b) lar sintez qilindi. Olingan birikmalar (2a,b) DMSO kabi aproton qutbli erituvchilar va xona haroratida, xelat tuzlari esa 80-90 °C darajada tezlik bilan ichki molekulyar halqalanib 5,6,7,8-tetraftor-4H-xromen-4-on-2-karbon kislota efirlari (3 a,b)ga aylanadi:



Olingan alkilpentaftorbenzoilpiruvat (2) yoki ularning mis(II) li xelatlar (1) ning NH – (gidrazin, fenilgidrazin, 1,2-etilendiamin (EDA), 1,2-fenilendiamin (OFDA)), NH–, OH – (gidroksilamin, 2-aminofenol), NH –, SH – (2-aminotiofenol) kabi nukleofillar bilan reaksiyasi o'rganildi [12-17]. Sintez qilib olingan (1,2) birikmalar molekulasida ko'p reaksiyon markazlar borligi uchun ular yoki β -diketon (C-2 va C-4 atomlari tutgan karbonil) yoki α -ketoefir (C-2 va C-1 karbonillari) fragmentlari hisobidan yoki bulardan tashqari C₆F₅-guruhining F-2 va F-4 atomlari bilan ishtirok etadi[17].

Bunday ko'p yo'nalishli reaksiyalar va ularning selektiv kechishi reaksiyon sharoit va nukleofil agentlar tabiati bilan belgilanadi. Reaksiyalar kechishining bunday ko'p yo'nalishda borishi xelatlar (1), ayniqsa erkin ligandlar (2) ning ko'p funktsionalligi va yuqori reaksiyon qobiliyati bilan izohlanadi.

Sintez qilingan (2 b, 3b,v) yangi moddalarning reaksiyon qobiliyatini aniq tasavvur etib, muhokama qilish uchun MNDO-90 dasturining AM-1 yo'nalishi bo'yicha atomlardagi zaryadlar taqsimotini va elektrofilyar markazlardagi Fukui indeksini (quyi vakant molekulyar orbitallar (QVMO) aniqlash uchun yarimempirik kvant kimyoviy hisoblash bajarildi [17].



3-jadval

2b, 3b,v birikmalardagi elektrofilyar markazlar zaryadi taqsimoti

№	R	C – 1	C – 2	C – 4	C – 5	C – 6	C – 7	C – 8
2 b	–	0,3302	0,1456	0,3252	–	–	–	0,2651*
3 b	CH ₃	0,3454	0,0564	0,3041	0,1618	0,006	0,1015	0,0429
3 v	H	0,3531	0,0543	0,3033	0,1620	0,0072	0,1019	0,0440
3 v, anion	–	0,3916	0,0754	0,3138	0,1539	0,0306	0,0748	0,0297

Izoh: * – yengil vodorodga taalluqli

3-jadval ma'lumotlariga ko'ra Pirsonning qattiq va yushoq kislota va asoslar printsiplari hamda zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlarga ko'ra (2) va (3) birikmalar qattiqligi jihatidan farq qiluvchi turli elektrofilyar markazlarga ega: (2, 3)

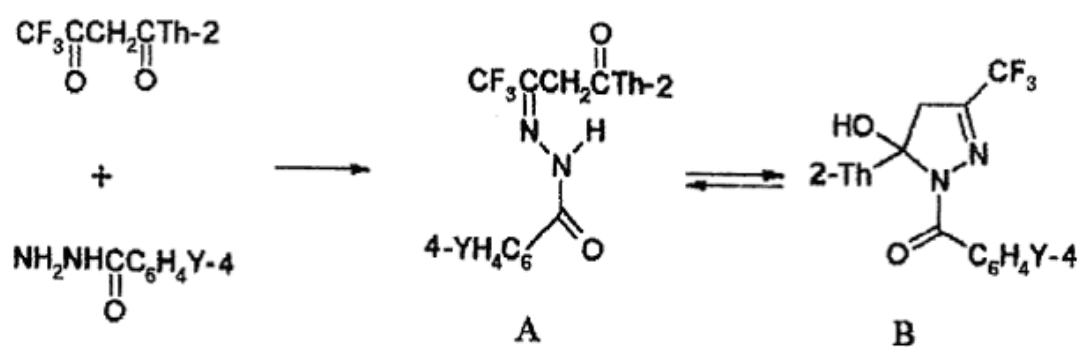
moddalaridagi C – 1 atomi, piruvat (2b) dagi yenol vodorod atomi, (3v) kislota anionidagi C – 4 atomlari qattiq, piruvat (2b) dagi C – 4 atomi, xromonlar (3b, v) dagi C – 7, C – 5, C – 8 atomlari yumshoq, (2, 3) birikmalaridagi C – 2 atomi, xromon (3b,v) lardagi C – 4 atomlari oraliq holatni egallaydi. Klopman kondensatsiyasiga ko'ra reaksiyalar qattiq nukleofillarning yuqorida ko'rsatilgan (2,3) birikmalardagi qattiq markazlari, yumshoq nukleofillar esa (2,3) moddalarning qulay vaziyat tug'diruvchi orbitallar nazoratiga ko'ra yumshoq markazlar bilan amalga oshadi. Shu bilan birga xromonlar (3) dagi C – 6 atomidagi zaryad miqdori va Fukui indeksleri kichik qiymatga ega bo'lgani uchun bu markaz nukleofillar ta'siriga moyillik (inertlik) namoyon qilmaydi.

1.5. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning atsilgidrazonlari

Ilgari aniqlaganimizdek, ftortutgan β -dikarbonil birikmalarning kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi har ikki karbonil guruhi hisobidan borishi mumkin [21-23].

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

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloraseton 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^{12}); CH₃(H_2L^{13}); OCH₃ (H_2L^{14}); Cl (H_2L^{15}); Br(H_2L^{16}); NO₂ (H_2L^{17}).

Olingan ligandlar kristall holatda gidrazon (A) tautomer shaklda bo'ladi. Gapimizning tasdig'i H_2L ligandining IQ- spektri (4-rasm) tahlilida o'z isbotini topadi, chunonchi karrali bog'larning valent tebranishlari kuzatiladigan sohada bir qator intensiv yutilishlar qayd etildi. Tebranish chastotasi 1700 sm^{-1} dan yuqori sohada $CF_3-C=O$ fragmentiga xos bo'lgan $\nu_{(C=O)}$ qayd qilinmagan [8, 13, 26]. Bu kondensatlanish reaksiyasi aynan triftormetilga qo'shni bo'lgan karbonil guruhi hisobidan borganini anglatadi, aks holda $1740-1750\text{ sm}^{-1}$ sohada CF_3 - guruhiga qo'shni $\nu_{(C=O)}$ valent tebranish qayd qilinishi lozim edi.

Sintez qilingan ligandlarning eritmadagi tautomer holatini o'rganish uchun YaMR spektroskopik usuldan foydalandik. Masalan, H_2L^{13} ligandining yangi tayyorlangan $DMCO-d_6$ da olingan PMR spektri (2-rasm) kuzatilganda nisbiy intensivligi 3:2:1 bo'lgan δ 2,40; 4,50 va 11,45 m.h. maydonda molekulaning β -diketon qismi bilan bog'langan metil guruhi, α -metilen protonlari va NH-guruh protonlariga xos bo'lgan signalar kuzatildi. Fenil guruhi protonlari esa markazlari δ 7,28; 7,70 m.h. da joylashgan multiplet signallar ko'rinishida, tienil fragmentining 3 ta protonlari δ 7,26; 7,46 va 8,02 m.h. sohalarda teng intensivlikdagi dublet ko'rinishida qayd etildi.

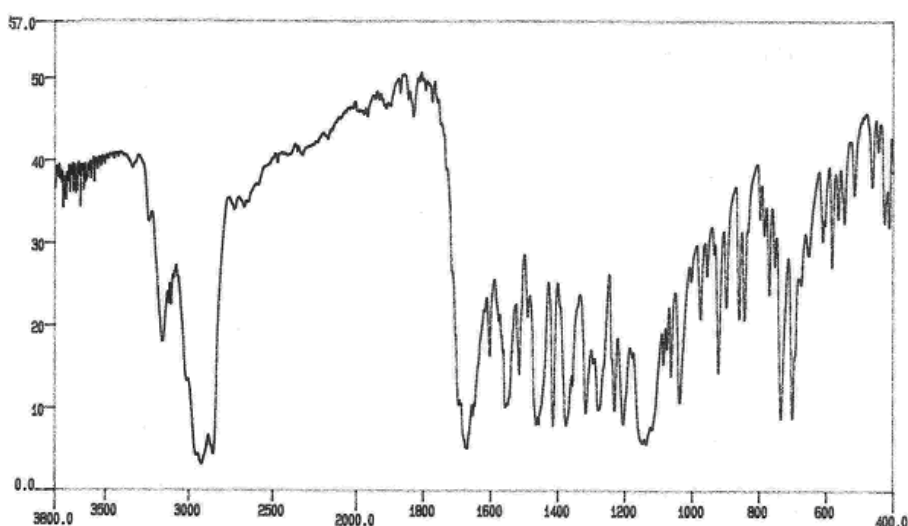
4-jadval

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

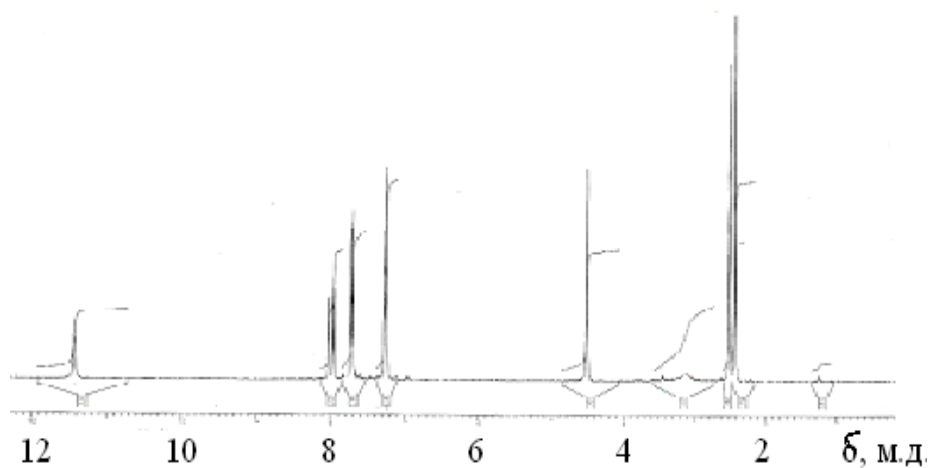
Y	CH_2	NH	C_6H_4-X	C_4H_3S	Y
H	4,55	11,52	7,48; 7,78	7,26; 7,56; 7,96	—
CH_3	4,50	11,45	7,28; 7,70	7,26; 7,46; 8,02	2,40
OCH_3	4,52	11,45	7,56; 7,77	7,28; 7,53; 8,00	3,92
Cl	4,57	11,59	7,50; 7,80	7,28; 7,96; 8,06	—
Br	4,58	11,55	7,48; 7,75	7,28; 7,88; 8,03	—
NO_2	4,69	11,62	7,54; 7,86	7,28; 7,49; 8,04	—

Boshqa aromatik kislotalar gidrazidlarining 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloraseton bilan kondensatlanish mahsulotlarining ($H_2L^{12}, H_2L^{14}-H_2L^{17}$ birikmalar) $DMSO-d_6$ eritmasida olingan PMR spektrlari H_2L^{13} ligandning PMR spektriga o'xshash bo'lib, H_2L^{12} va H_2L^{14} birikmalar aromatik yadrodagi o'rinbosarlarning protonlari va aromatik yadro protonlarining signallari ko'rinishi bilan farq qiladi (4-jadval).

Ular qisman aromatik yadro protonlari signallari bilan qoplanadi. Spektr ko'rinishining vaqt o'tishi bilan o'zgarmasligi bu erituvchida birikmaning boshqa (yengidrazin va 5-gidroksipirazolin) tautomer shakllarga o'tmasligini ko'rsatadi (4-rasm, 4-jadval).



3-rasm. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloraseton benzoilgidrazonining (H_2L^1) IQ- spektri.



4-rasm. 1-*para*-toluil-3-triftoimetil-5-gidroksi-5-tienil-2-pirazolinning (H_2L^2) $DMSO-d_6$ eritmasidagi PMR spektri.

Masalan, H_2L^2 ligandining metil guruhi δ 2,40 m.h. maydonida qayd qilingan bo'lsa, 1-(2-tenoil)-3,3,3-triflorasetonning anis kislota gidrazidi bilan kondensatlanish mahsuloti bo'lgan H_2L^3 ligandning PMR spektrida (5-rasm) CH_3O -guruhi protonlari δ 3,92 m.h. sohada singlet signal ko'rinishida qayd etiladi. Bularning hammasi kondensatlanish mahsuloti trifloratsetil karbonili bo'yicha borganligini va eritmada ham, kristall holatdagidek, gidrazon (A) shaklda bo'lishini hamda DMSO- d_6 eritmasida boshqa tautomer shakllarga o'tmasligini isbotlaydi (5-jadval).

5-jadval.

1-(2-tenoil)-3,3,3-triflorasetona atsilgidrazonlari (III)ning $CDCl_3$ eritmasida olingan PMR spektri parametrlari (δ , m.d.) va tautomer tarkibi

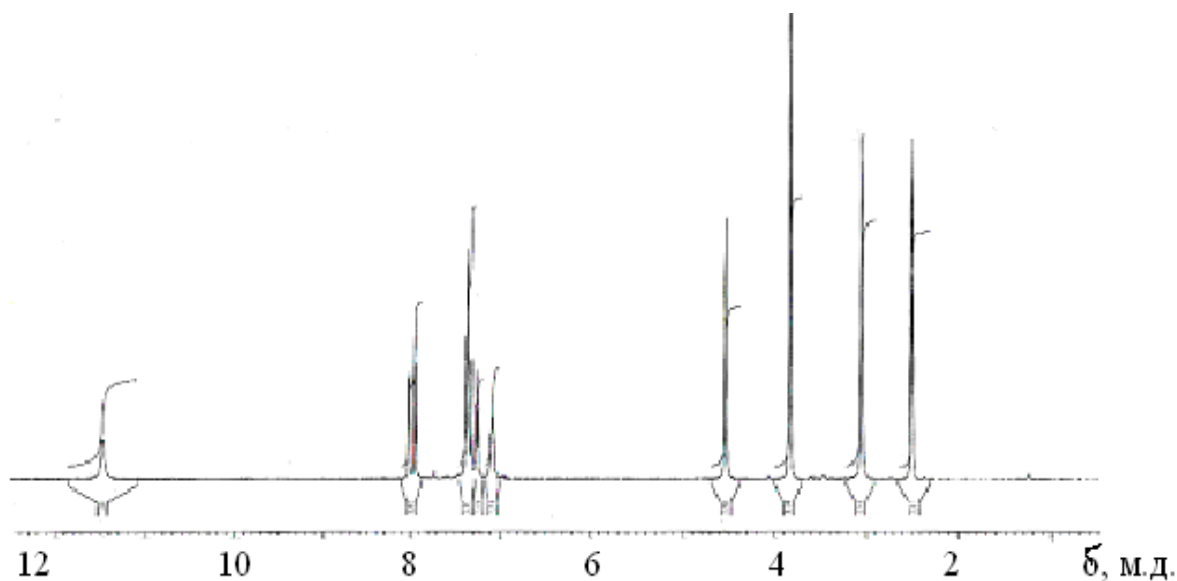
A^2		V^2		A^2 ,	V^2 ,
CH_2	NH	CH_2^*	OH	%	%
4,55	11.52	3,38; 3,58	5,66	75	25
4,50	11,45	3,38; 3,60	5,61	77	23
4,52	11.45	3,39; 3,61	5,58	78	22
4,57	11.59	3,39; 3,60	5,52	75	25
4,58	11,55	3,43; 3,66	5,44	75	25
4,69	11,62	3,46; 3,69	5,48	75	25

* Izoh. $J_{AB} = 19-20$ Gst

PMR spektrlari bo'yicha olingan xulosalar to'g'riligini H_2L^{14} ligandi uchun olingan YaMR ^{13}C spektri natijalari ham tasdiqlaydi; 5-gidroksipirazolin halqasining beshinchi a'zosi bilan bog'langan uglerod atomining singlet signali δ 94,00 m.h. maydonida rezonanslashadi. Bu ko'rsatkich yana bir karra nukleofil o'rin olish reaksiyasi trifloratsetil karbonili bo'yicha amalga oshganini isbotlaydi.

Shunday qilib, aroiltrifloratsetilmetan kabi β -dikarbonil birikmalarning atsilgidrazidlar bilan kondensatlanishi 1-(2-tenoil)-3,3,3-triflorasetonga 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-

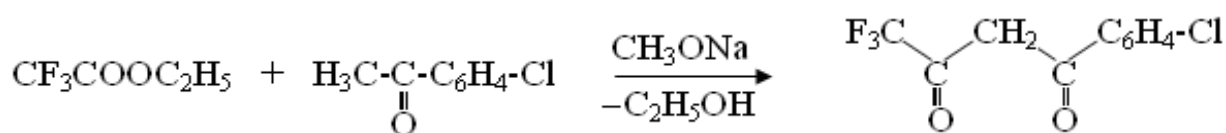
triflorasetonning bunday reakstion qobiliyati kuchli elektrondonor oltingugurt atomining qo'shni karbonil guruhi bilan tutash tizim hosil qilib, uning nukleofil zarrachalar ta'siriga reakstion qobiliyatini pasayishi bilan izohlanadi.



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

1.6. Aroiltriflorasetilmetanlar asilgidrazonlari sintezi va tuzilishi

Aroiltriflorasetilmetanlar Klyaezen kondensatlanish reaksiyasi bo'yicha natriy metilati ishtirokida absolyut dietilefir muhitida sintez qilindi:



3-sxema

Sintez qilingan aroiltriflorasetilmetanlar eritmada tutash tizimga ega bo'lgan va ichki molekulyar vodorod bog' hosil qilgan keto-enol tautomer shaklda bo'ladi (4-sxema).

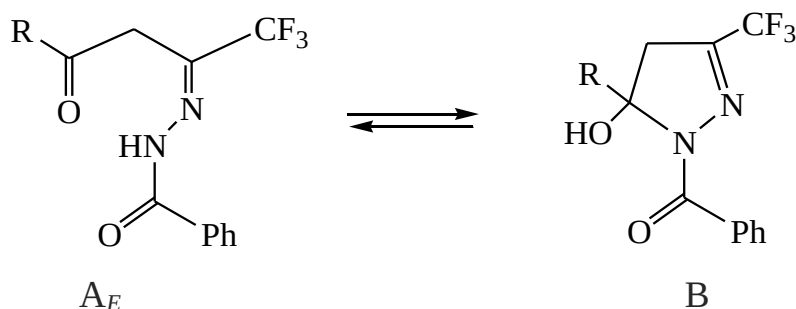
Amalga oshirilgan ishlarning ijobiy natijasiga qaramasdan biz Klyayzenning kondensatlanish reaksiyasi uchun yangi sharoit yaratishga erishdik. Katalizator sifatida litiy gidridi va erituvchi sifatida alkanlar (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16})dan foydalanilganda β -diketonlar sintezi osonlashadi, reaktsiya selektivligi ortadi va b-dikarbonillarning ajratib olish bosqichlari kamayib vaqt samaradorligi kuzatiladi.

Olingan b-diketonlarning litiyli tuzlari uzoq vaqt saqlanganda o'zgarmaydi. Ajratib olingan litiyli tuzlarni osonlik bilan erkin β -diketon yoki β -gidroksi-ketonga aylantirish mumkin (3-sxema). Yangi olingan aroiltriflorasetilmetanlar CDCl_3 dagi eritmasining PMR spektri tahlil qilinganda, ular eritmada asosan enollangan holda mavjud bo'lishi isbotlandi.

Adabiyotlar [24-26] tahlili va olib borilgan tadqiqot ishlari shuni ko'rsatadiki, olingan β -diketonlar bir-biriga o'tib turuvchi ikkita sis- enollar (A va B) shaklida bo'ladi. Yenollar bir-biriga faqatgina β -diketon shakl (B) orqali o'tib turishini e'tiborga olinsada, YaMR shkalasining qayd qilish qobiliyati vaqt birligi jihatdan cheklangan bo'lgani uchun metilen guruhi protonining ichki xelat migratsiyalanishi va oralamatma π -bog' elektron orbitallarining qayta taqsimlanishi juda tez amalga oshadi va erkin β -diketon (B) shaklga xos signallar spektroskop tomonidan qayd qilinmaydi.

1.7. Aroiltriflorasetilmetan asilgidrazonlari tautomeriyasi

Aroil(getaril) triflorasetonlarning benzoilgidrazonli hosilalari 1a (II)-5 a(II), 6a(II)-6a(II) triflorasetil guruhga qo'shni karbonil guruh bilan kondensatlanish mahsulotlari kristall holda gidrazon (A_E) yoki 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tuzilishga ega bo'lib chiqdi. Bu tautomerlar (A_E va B) ning CDCl_3 dagi eritmalari o'rganilganda, ular orasida halqa-chiziqli muvozanat hosil bo'lgani aniqlandi (4-sxema)



1a(II)–4a(II), 6a(II), 7a(II) R= 4- ClC_6H_4 (2), Ph (3), 4- MeC_6H_4 (4), 4- MeOC_6H_4 (5), 2-furil (6), 2-tienil (7)

4-sxema

Bu birikmalarning tautomer shakllar orasidagi muvozanat nisbatlari qiymatlari PMR spektrlaridagi signallarning integral intensivliklarini hisoblash bilan isbotlandi. 6-jadval qiymatlaridan ko'rinadiki tautomer shakllar orasidagi muvozanat qiymatlari R o'rinbosarlari elektron tabiatiga katta moyilligini ko'rsatmoqda.

6-jadval

1a(II) - 5a(II), 9a(II) va 10a(II) hosilalarining xona haroratidagi (20-25°C) va CDCl₃ eritmasidan olingan PMR spektr bo'yicha aniqlangan tautomer tarkibi

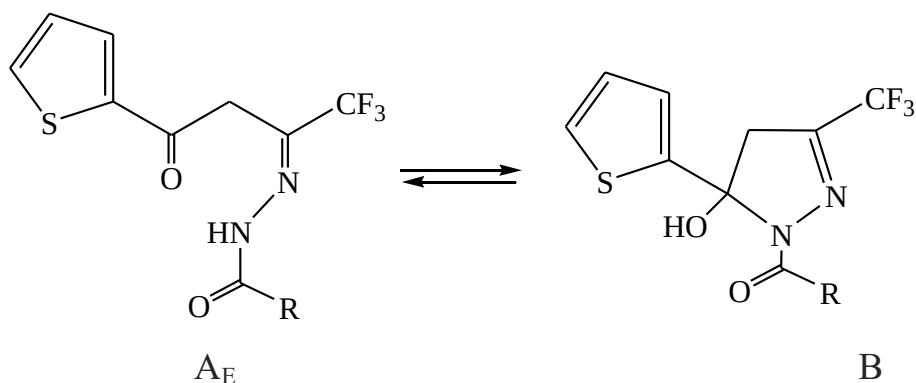
Бирикма	R	A _E , %	B , %
1a (II)	Ph	17	83
2a (II)	4-MeC ₆ H ₄	4	96
3a (II)	4-MeOC ₆ H ₄	46	54
5a (II)	4-ClC ₆ H ₄	4	96
6a(II)	2-фурил	80	20
7a (II)	2-тиенил	78	22

Tenoiltrifloratseton hosilalari N-atsil fragmentidagi o'rinbosarlar elektron tabiatining o'zgarishi muvozanat holatiga deyarli ta'sir ko'rsatmaydi (5-sxema, 7-jadval). Perftoralkil o'rinbosarga nisbatan uzoqdagi karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari, odatda, chiziqli engidrazin (Б) yoki halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tuzilishga ega bo'ladi. Ularning eritmasida bu ikki tautomer shakl orasida muvozanat vujudga kelishi mumkin.

7-jadval

7a(II), 7b (II), 7e(II)-7i (II) hosilalarining xona haroratidagi (20-25°C) va CDCl₃ eritmasidan olingan PMR spektr bo'yicha aniqlangan tautomer tarkibi

Бирикма	R	A _E , %	B , %
7a (II)	Ph	78	22
7e (II)	4-NO ₂ C ₆ H ₄	71	29
7ж (II)	4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	67	33
7б (II)	2-Py	>98	< 2
7з (II)	3-Py	67	33
7и (II)	4-Py	70	30



7a(II), 7b(II), 7c(II)–7n(II)

R= H (a), 4-O₂NC₆H₄ (e), 4-Me₂NC₆H₄ (ж) 2-Py (б), 3-Py(з), 4-Py (и)

5-sxema

Bu turkum birikmalarning CDCl₃ eritmalarida halqali B 5-gidroksi-2-pirazin shakl saqlanib qoladi, DMSO-d₆ eritmaları uchun ikki tautomer B va B shakl orasida muvozanat vujudga keladi.

Ilgari kuzatilgan halqa-chiziqli tautomeriyada asosan engidrazin tautomerning Z-konfiguratsiyasi qayd qilingan edi. Molekulaning gidrazin fragmentidagi elektrondonor o'rinbosardan elektronaktseptor o'rinbosar tomoniga o'tish chiziqli B shakl ulushi ortishiga olib keladi (8-jadval).

8-jadval

8a(I)– 8л (I) hosilalarining xona haroratidagi (20-25°C) va DMSO-d₆ eritmasidan olingan PMR spektr bo'yicha aniqlangan tautomer tarkibi

Birikma	R	B _Z + B _E , %	B , %
18a (I)	Ph	26	74
8e (I)	4-NO ₂ C ₆ H ₄	50	50
8з (I)	3-Py	44	56
8и(I)	4-Py	47	53
8к(I)	4-BrC ₆ H ₄	32	68

Bu hodisa aminoguruh protonlari bilan asosli erituvchi DMSO-d₆ molekulalari orasidagi molekulalararo vodorod bog'lanish (MAVB) vujudga kelishi bilan izohlanadi, bu hodisa oqibatida amid guruhi protonlarining PMR spektridagi signallar o'rni kuchsiz maydonga siljishidan ham aniqlanishi mumkin (9-jadval). Enon birikma (8) hosilalari trifloratsetilatseton hosilalari bilan

solishtirganda 1,3-dikarbonil qoldig'idagi vodorod atomining metil guruhi bilan almashtirilishi halqali 5-gidroksi-2-pirazolin shakl barqarorligini oshiradi. b-diketon qoldiqidagi terminal alkil o'rinbosarining 5-gidroksi-2-pirazolin halqasi 3-holatidagi aromatik yadro yoki geterotsikl halqasining o'rinbosarlari o'zgarsa, muvozanat holatidagi engidrazin tautomer shaklning eritmadan butunlay yo'qolishiga olib keladi.

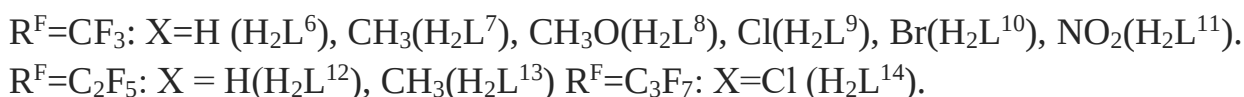
9-jadval

8a (I)–8л (I) birikmalar ДМCO-d₆ eritmasidan olingan PMR spektrlari yengidrazin tautomer shakl uchun NH-guruh protonlarini kimyoviy siljishi qiymatlari, 20-25°C

Birikma	8л (I)	8a (I)	8к (I)	8e (I)	8з (I)	8и (I)
R	C ₆ H ₄ OCH ₃ -4	Ph	C ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₄ NO ₂ -4	3-Py	4-Py
δ _{NHCO}	10,94	11,12	11,20	11,48	11,31	11,47
δ _{NH}	10,61	10,68	10,67	10,75	10,70	10,74

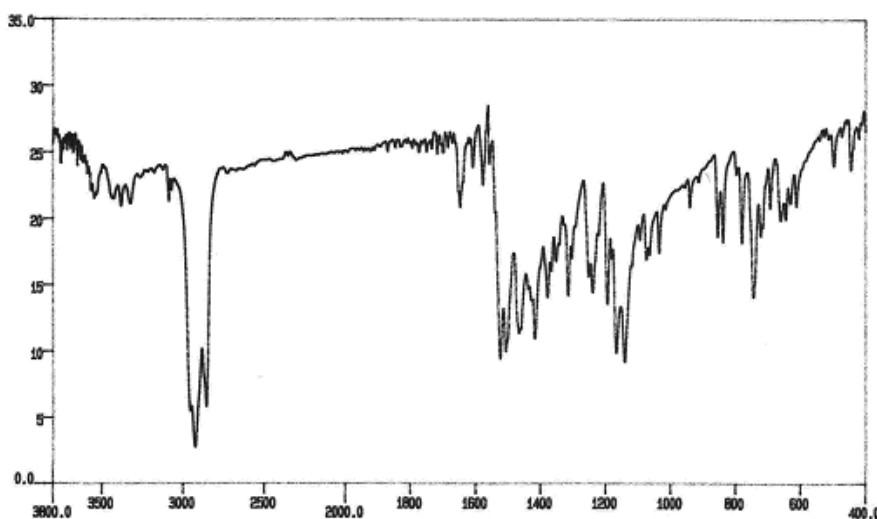
Sintez qilingan perftoralkil o'rinbosari tutgan β-diketonlarning atsilgidrazidlar bilan nukleofil kondensatlanish reaksiyalarining borish sharoitlari o'rganildi. Ma'lumki, aroiltrifloratsetilmetanlar eritmada tutash tizim hosil qilgan enollar shaklida bo'ladi [27-28], uning PMR spektrida diketon tautomer shaklga xos signallar kuzatilmaydi. Ammo, shu bilan birga shuni alohida qayd qilish lozimki, nukleofil agentlar ta'sirida aroiltrifloratsetilmetanlar faqatgina diketon shaklda reaksiyaga kirishadi. Juda oz miqdorda uchraydigan diketon shaklning miqdori reaksiya unumiga ta'sir etmaydi, chunki sis-enolga nisbatan uning yuqori reaksiya qobiliyati nukleofil o'rin olish jarayonini to'liq amalga oshirishini ta'minlaydi. 1,3-dikarbonil birikmalarning bunday reaksiya qobiliyati alohida o'rganilmangani uchun mualliflar e'tiborini shu reaksiyalarning borish shart-sharoitlarini o'rganishga qaratishdi.

Ftorlangan β-diketonlar bilan benzoilgidrazidlarning ekvimolyar nisbatdagi reaksiyasi xona harorati va etanol muhitida olib borilganda, kondensatlanish aroiltrifloratsetilmetan turkumidagi β-dikarbonil birikma molekulasi bilan aroil

$$\text{R}^{\text{F}}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{X-4} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$$


IQ- va YaMR spektroskopik tadqiqotlar yordamida reaksiya mahsulotlari asosan halqali oksipirazolin tuzilishga ega ekanligi isbotlandi. H_2L^{10} ligandining KBr bilan presslangan tabletkasidan olingan IQ spektri o'rganilganda karrali bog'lar valent tebranishlari chegarasida, shu jumladan 1730 cm^{-1} sohasida ham tebranish chastotalari kuzatiladi (6-rasm). Bu natijalar olingan H_2L^{10} organik birikmaning kristall holatda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda ekanligini va kondensatlanish yo'nalishi aroil karbonili hisobidan kechganini anglatadi. Bu xulosalarning to'g'riligini molekulaning IQ spektrdagi amid fragmentining $\nu_{(C=O)}$ valent tebranish chastotasi (1660 cm^{-1}) va oksipirazolin halqa 5-uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhining $\sim 3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ bo'lgan sohadagi valent tebranishlari ham tasdiqlaydi.

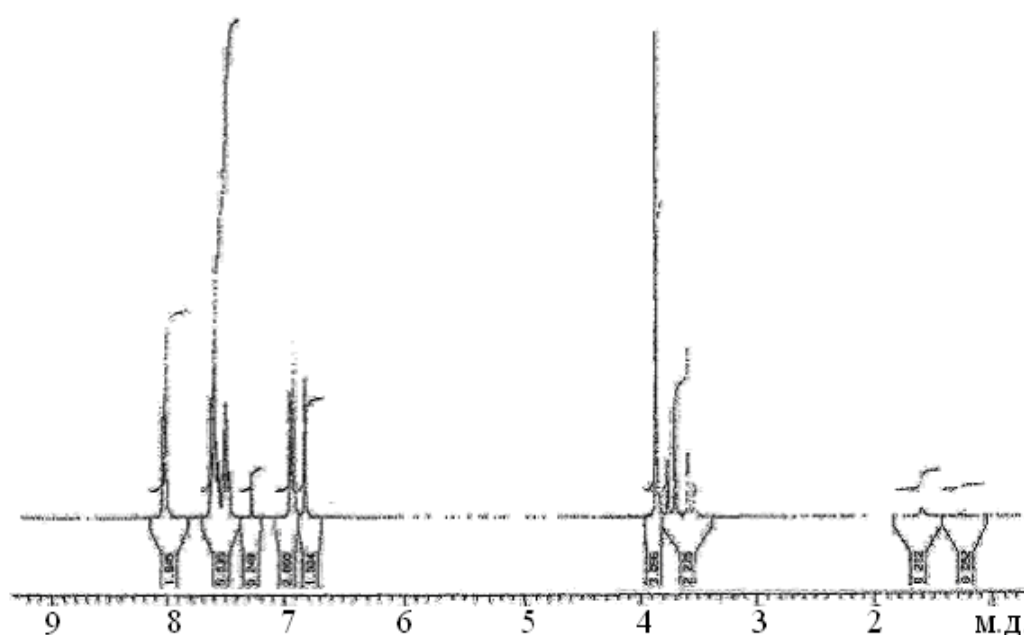
33



6-rasm. 1-benzoil-3-(4-bromfenil)-5-gidroksi-5-triftormetil-2-pirazolin (H_2L^{10}) ligandining IQ spektri.

Bu spektrda (6-rasm) C-F-bog'lariga xos bo'lgan yutilishlar ham bor. 1238-1277, 1119-1131 va 1039-1059 cm^{-1} sohalarida qayd qilingan o'rta va kuchli intensivlikdagi yutilish maksimumlari C-F-bog'ining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos keladi. O'rtacha intensivlikdagi 755 cm^{-1} sohasida tebranish chastotasi elpig'ichsimon, 528 cm^{-1} sohasidagi tebranish - deformatsion va, nihoyat, 541 cm^{-1} atrofidagi tebranish esa aylanma tebranish chastotalariga taalluqlidir[28]. Qolgan organik ligandlarning IQ spektrlari muhokama qilingan H_2L^{10} ligandning spektriga o'xshash bo'lib, adabiyotlardagi ma'lumotlardan uncha katta farq qilmaydi [28]. Ammo, IQ spektroskopik ma'lumotlar va tadqiqot natijalarining xulosasi kondensatlanish reaksiyasining CF_3 yoki C_6H_4X-4 o'rinbosarlariga qo'shni bo'lgan karbonillar hisobidan amalga oshganligini to'liq tasdiqlash uchun yetarli emas, chunki bu ma'lumotlar bir-birini inkor etuvchi ayrim noto'g'ri xulosalarga ham olib keladi. Bunday mavhumliklarni yo'qotish va olingan ligandlarning qattiq holdagi va eritmadagi tuzilishini yana bir karra tasdiqlash uchun sintez qilingan organik ftortutgan birikmalarning bevosita yangi tayyorlangan eritmalarining PMR spektrlarini va vaqt o'tishidan keyingi PMR spektrlarini olib tahlil qilindi. Masalan, H_2L^8 ligandining kristall holidagi tuzilishini ifodalovchi yangi tayyorlangan deyteriylangan xloroformdagi eritmasidan olingan PMR spektrida (7-rasm) 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer

shaklga xos bo'lgan signallar majmuasi kuzatiladi. Umumiy intensivligi ikkita protonga mos keluvchi spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) 20 Gts bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AV-sistema ko'rinishidagi δ 3,57 va 3,73 m.h. da qayd etilgan signallar 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining metilen guruhi protonlariga, intensivligi uchta protonga teng bo'lgan δ 3.87 m.h. dagi singlet signal molekulaning β -dikarbonil qismidagi aromatik halqa bilan bog'langan CH_3 - guruhi protonlariga, δ 6,82 m.h. sohadagi intensivligi bitta protonga teng bo'lgan signal OH- guruhiga, δ 6.91-8.03 m.h. dagi signallar esa aromatik halqalarning 9 ta protoniga tegishlidir (7-rasm, 10-jadval).



7-rasm. 1-benzoil-3-(4-metoksifenil)-5-gidroksi-5-triftormetil-2-pirazolin H_2L^8 ligandining CDCl_3 eritmasida olingan PMR spektri.

Vaqt o'tishi bilan olingan PMR spektri ko'rinishi o'zgarmaydi, mumkin bo'lgan gidrazon A_1 yoki engidrazin B_1 tautomer shakllarga o'tishlar kuzatilmaydi. Bu ma'lumotlar, albatta, kondensatlanish mahsuloti aroil karbonili tomonidan borganligi to'g'risida xulosa chiqarish uchun etarli hisoblanmaydi. H_2L^8 ligandning YaMR ^{13}C spektri tahlil qilinganda 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining triftormetil guruhi bilan bog'langan 5-uglerod atomiga taalluqli bo'lgan kvartet signal δ 93,58 m.h. (SSTK 32 Gts) sohada kuzatildi (8-rasm). Aromatik halqaning

para-holatida joylashgan metoksi (-OCH₃) guruhi uglerodi signali δ 153,36 m.h., C=N- bog' δ 162,33 m.h., C=O esa δ 171,36 m.h. maydonida qayd etildi.

10-jadval

1-benzoil-3-aril-5-gidroksi-5-triftormetil-2-pirazolinni (I), CDCl₃ eritmasida olingan PMR spektri parametrlari (δ , m.h.)

Birikma	X	CH ₂ *	OH	C ₆ H ₅	X
H ₂ L ⁶	H	3,59; 3,73	6,72	7,45 _M ;7,55 _M ;7,96 _M	—
H ₂ L ⁷	CH ₃	3,57; 3,75	6,77	7,25 _M ;7,56 _M ;8,02 _M	2,44
H ₂ L ⁸	OCH ₃	3,57; 3,73	6,82	6,91 _M ; 8,03 _M	3,87
H ₂ L ⁹	Cl	3,58;3,76	6,72	7,45 _M ; 8,01 _M	—
H ₂ L ¹⁰	Br	3,56; 3,75	6,74	7,50 _M ; 7,95 _M	—
H ₂ L ¹¹	NO ₂	3,61; 3,80	6,60	7,48 _M ;7,63 _M ;8,05 _M	—
Izoh: * -J _{AB} = 20–22 Гц					

Bu usul keltirilgan birikmalarning kondensatlanish reaksiyasi atsetil karbonilidan borganligini va olingan modda 5-gidroksi-2-pirazolin shaklda ekanligini ko'rsatadi. Kondensatlanish mahsulotining PMR spektri chiqarilgan xulosaga to'liq mos keladi. (CH₃-guruhi protonlari signali δ 2,06 m.h. da, metilen guruhi protonlarining SSTK 19 Gts bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AV-sistema shaklidagi signali δ 3,09 va 3,25 m.h. da, pirazolin halqasining 5-uglerod atomi bilan bog'langan OH-guruhi protoni signali δ 6,70 m.h. sohada qayd etiladi.

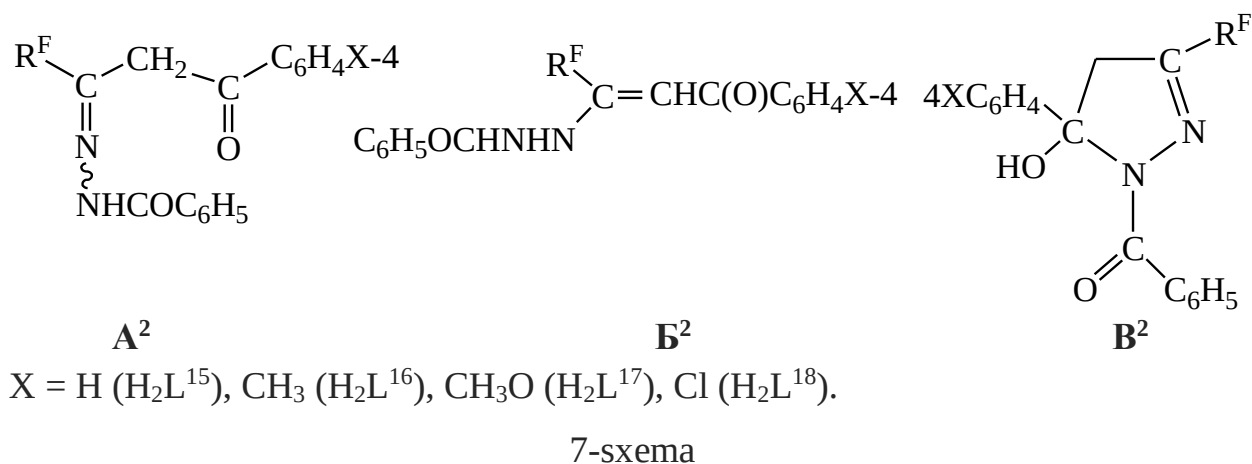
Birikmaning YaMR ¹³C spektrida esa halqaning 5-uglerod atomi signali δ 94,80 m.h. maydonda fayd etildi va SSTK 32 Gts ga teng bo'lgan kvartet signal ko'rinishga ega bo'ldi. H₂L⁸ ligandiga va tuzilishi rentgenstruktur analiz usulida o'rganilgan triftoratsetilatsetonning benzoilgidrazin bilan kondensatlanish mahsulotiga tegishli bo'lgan spektroskopik ma'lumotlar H₂L⁸ birikmaning aroil karbonili kondensatlanish mahsuloti ekanligini va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin B₁ tautomer shaklda ekanligini to'la ishonch bilan aytishga olib keladi. Bu haqdagi ma'lumotlarning ilmiy muhokamasiga va xulosalariga hech qanday o'rin qoldirmaslik maqsadida etalon model sifatida geksaftoratsetilatseton bilan benzoy kislota gidrazidining kondensatlanish mahsuloti ajratib olindi va uning tuzilishi YaMR spektroskopiyasi bilan o'rganildi. Bu birikmaning deyteriylangan

xloroformdagi eritmasidan olingan YaMR ^1H va ^{13}C spektrlari uning 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega ekanligini isbotladi.

PMR spektrida oksipirazolin halqasidagi 4-uglerod atomi bilan bog'langan diastereotop protonlardan SSTK 20 Gts dan iborat AV-sistema shaklidagi signallar δ 3,37 va 3,65 m.h. maydonida qayd etildi, 5-uglerod bilan bog'langan OH-guruh protoni δ 6,43 m.h. maydonida rezonanslashadi. YaMR ^{13}C spektrida halqaning 5-uglerod atomi bilan bog'langan CF_3 -guruhining uglerod atomi SSTK 32 Gts bo'lgan kvartet signali δ 93,26 m.h., va $\text{C}=\text{N}$ - bog' uglerod atomining signali δ 143,16 m.h. (SSTK, $J=32$ Gts) maydonlarida kuzatildi. Demak, aroiltrifloratsetilmetanlar benzoilgidrazonlari, RSA usuli bilan tuzilishi isbotlangan trifloratsetilatseton benzoil-gidrazoni va nihoyat, geksaftrorasetilatseton benzoilgidrazonlarining YaMR spektral tadqiqot natijalarini solishtirish orqali sintez qilingan $\text{H}_2\text{L}^6\text{-H}_2\text{L}^{11}$ birikmalarida kondensatlanish yo'nalishi aroil karbonili bo'yicha kechgani va ular 5-gidroksi-2-pirazolin (B^1) tuzilishga ega ekanligi (6-sxema) haqidagi xulosalar to'liq o'z isbotini topdi. Boshqa aroiltrifloratsetilmetanlarning kondensatlanish natijasida olingan mahsulotlari ($\text{H}_2\text{L}^6\text{-H}_2\text{L}^{11}$ birikmalar) uchun ham shunga o'xshash kattaliklar qayd qilingan. β -diketonning aroil qismidagi aromatik halqaning *para*-holatida joylashgan xlor atomi tutgan birikmaning PMR spektrida halqali shakl hisobiga signallarning kuchsiz maydon sohasiga siljishi kuzatiladi, signallar intensivligi 95 % dan ortadi. Bu ligandning CDCl_3 dagi eritmasidan vaqt o'tishi bilan olingan PMR spektrida yengidrazin shaklga tegishli bo'lgan signallarning ikkinchi to'plami namoyon bo'ladi. Shunday qilib, aroiltrifloratsetilmetanlarning benzoilgidrazin bilan yumshoq sharoitda o'tkazilgan reaksiyasi aroil karbonili kondensatlanish mahsuloti hosil bo'lishi bilan boradi va ular kristall holatda 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilish B^1 ga ega bo'ladi ($\text{H}_2\text{L}^6\text{-H}_2\text{L}^{11}$ birikmalar). $\text{H}_2\text{L}^6\text{-H}_2\text{L}^{10}$ ligandlarning CDCl_3 dagi eritmalarida 1,3-diketon molekulasida tarkibidagi aromatik yadro o'rinbosarlariga bog'liq bo'lmagan holda A_1 va B_1 tautomer shakllarga o'tish sodir bo'lmaydi.

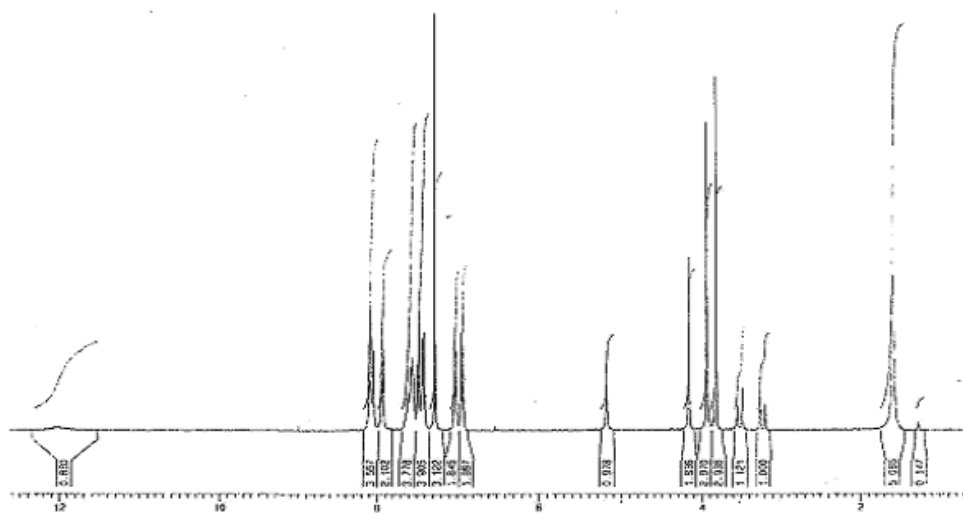
$\text{H}_2\text{L}^6\text{-H}_2\text{L}^{10}$ birikmalarning DMSO-d_6 dagi eritmasida olingan PMR spektrida ilgari o'tkazilgan tadqiqotlarga mos ravishda gidrazon va engidrazin

tautomer shakllarga xos signallar kuzatiladi, lekin A¹ va B¹ shakllarga xos signallarning rezonanslashuvi qayd qilinmagan. Benzoilgidrazin bilan aroiltrifloratsetilmetanlarning kondensatlanish rektsiyalari qaynoq izopropil spirtida, ya'ni birmuncha qattiq sharoit (yuqori harorat)da o'tkazilganda esa butunlay boshqacha natijalar olindi, ya'ni nukleofil o'rin olish ikkinchi karbonil guruhidan amalga oshadi:



Benzoilgidrazinning 1,3-diketon tarkibidagi aromatik yadroning paraholatida metoksi- guruh bo'lgan ligand (H₂L¹⁷) ning tuzilishini ko'rib chiqamiz. Bu birikmaning CDCl₃ eritmasidagi PMR spektrida signallarning ikkita to'plami kuzatiladi (9-rasm). Ularning biri 5-gidroksi-2-pirazolin shaklga taalluqli: δ 3,23 va 3,53 m.h. sohadagi ikkita nosimmetrik dublet signallar metilen protonlariga hamda δ 3,85 m.h. va δ 5,18 m.h. sohadagi singlet signallar metoksi- guruhiga va gidroksil guruhi protonlariga tegishlidir. H₂L⁸ ligandning spektri bilan solishtirganda metilen va gidroksil guruhi protonlarining signallari birmuncha kuchli maydon sohasida joylashadi.

Signallarning ikkinchi to'plami gidrazon shaklga taalluqli: intensivligi 3:2:1 bo'lgan δ 3,95; 4,18 va 12,02 m.h. sohadagi singlet signallar metoksi- guruhi protonlari, α-metilen guruhi protonlari va NH- guruhi protoniga tegishli bo'lib chiqdi. Ikkinchi to'plam signallarining intensivligi tayyorlangan eritmaning vaqt o'tishi bilan ortib boradi, ba'zan spektr ko'rinishi juda tez o'zgaradi.



8-rasm. 1-benzoyl-3-trifluorometil-5-gidroksi-5-(4-metoksifenil)-2-pirazolin (H_2L^{17}) ning $CDCl_3$ eritmasida olingan PMR spektri.

Ma'lumki, sintez qilingan trifloratsetil karbonili kondensatlanish mahsuloti kondensirlangan holatda 5-gidroksi-2-pirazolin B^2 (II) tuzilishga ega. $CDCl_3$ dagi eritmasida qisman gidrazon A^2 shaklga o'tish sodir bo'ladi hamda muayyan vaqt davomida gidrazon A^2 - 5-gidroksi-2-pirazolin B^2 shakllar o'rtasida halqa-zanjirli muvozanat vujudga keladi. Vaqt o'tishi bilan paydo bo'lishi kutilgan engidrazin tautomer shakl B^2 hosil bo'lmaydi.

H_2L^{17} ligandining YaMR ^{13}C spektrida δ 96,48 m.h. sohada kuzatilgan singlet signal 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining 5-holatida joylashgan C atomiga taalluqli (9-rasm). Bu H_2L^{17} ning trifloratsetil guruhi karbonili mahsuloti ekanligi to'g'risida qo'shimcha ma'lumot beradi.

Chunonchi, δ 3,61 va 3,80 m.h. maydonida SSTK $J=19$ Gts bo'lgan nosimmetrik protonlarga xos AV sistema signallari qayd qilindi. Trifloratsetil guruh karbonili bo'yicha hosil bo'lishi kutilgan kondensatlanish mahsulotidan kutilgan halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (V^2) va chiziqli gidrazon (A^2) tautomer shakllarga xarakterli bo'lgan PMR spektridagi protonlar rezonans signallari kuzatilmaydi. Tahlil qilingan H_2L^{17} organik ligandlarning PMR spektriga o'xshab, H_2L^{15} , H_2L^{16} , va H_2L^{18} birikmalarning $CDCl_3$ eritmasida gidrazon (A^2) va 5-gidroksi-2-pirazolin (B^2) protonlariga xos signallar qayd qilinadi.

Spektrlar tahlili natijasida shu narsa aniqlandiki, H_2L^{15} ligandidan H_2L^{18} ligandga o'tib borgan sari halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B^2) tautomer shaklining miqdori ortib boradi. Bu hodisaning mohiyatini elektrodonor hisoblangan H, CH_3 , CH_3O o'rinbosarlarning almashtirib borish bilan molekulaning β -diketon fragmentidagi aromatik benzol halqasi π -bog'i elektron orbitallari orasidagi tutash tizim kuchayishi bilan izohlash mumkin[29].

Aroiltrifloratsetilmetanlarning benzoilgidrazin bilan kondensatlanish reaksiyalarining xona haroratidagi etil spirti muhitida va qaynoq izopropil spirti muhitida turlicha amalga oshirishni dastlabki xulosalarga ko'ra quyidagicha tushuntirish mumkin. Ehtimol, benzoilgidrazonning dastlab trifloratsetil karbonili bilan reaksiyaga kirishi aroil karboniliga nisbatan ancha oson bo'lib tuyuladi: trifloratsetil guruhi manfiy induktiv effektiga ega va uning fazoviy hajmi aromatik halqaga nisbatan kichikroq, bundan tashqari aroil guruhidagi $C=O$ bog'ining aromatik halqa bilan tutash tizim hosil qilish natijasida elektrofilligi zaiflashgan. Aniqroq qilib aytganda benzoilgidrazin ayni bir paytda ham aroil-, ham trifloratsetil guruhlar karbonili bilan oson reaksiyaga kirishadi, ammo keyingi yo'nalish bo'yicha reaksiyaning amalga oshirish har jihatdan qulay hisoblanadi. Natijada asosan yoki katta miqdorda trifloratsetil karbonili bo'yicha nukleofil almashinish reaksiyasi mahsuloti olinadi.

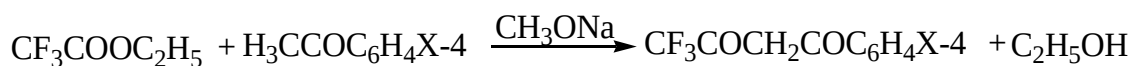
1,3-diketonlarning tarkibida kuchli elektronaktseptor guruhi tutgan 4-nitrofenil o'rinbosari tutgan aroiltrifloratsetilmetan hosilasi bu xulosaga xilof tarzda reaksiyaga kirishadi. Benzol halqasining para- holatidagi NO_2 -guruhi tutash tizim hosil qilishga monelik qilgani uchun ham reaksiya mahsuloti bir xil - asosan aroil karbonili bo'yicha ajratib olindi.

EKSPERIMENTAL QISM

2.1. Reaktivlar, tahlil va tadqiqot usullari

2.2. Ftorlangan 1,3-dikarbonil birikmalarining sintezi

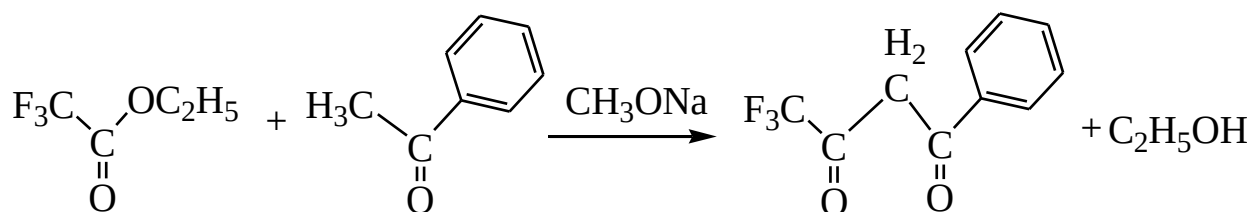
Rejalashtirilgan ishlarni amalga oshirish uchun dastlab Klyayzen kondensatlanish reaksiyasiga ko'ra aroiltrifloratsetilmetanlar $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}-4$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Br}, \text{CH}_3$) sintez qilindi (8-sxema). Biz β -dikarbonil birikmalar sintezi uchun Klyayzen kondensatlanish reaksiyasini natriy metilati ishtirokida dietil efiri muhitida olib borishning turli shakllaridan foydalandik. Bir qator tadqiqotlarda bu reaksiyaning borishi uchun natriy alkogolyatlari yoki amidlari ishlatilgan.



8-sxema

2.2.1. 1,1,1-triflormetil-4-fenilbutandion-2,4 sintezi

Katalizator sifatida litiy gidridi ishlatilganda reaksiya xona haroratida konussimon kolbada olib boriladi. 8 g (1 mol) litiy gidridining 300 ml geksandagi suspenziyasi ustiga tomizgich voronka orqali 1 moldan triflorsirka kislota etil efiri va asetofenon aralashmasi asta-sekin qo'shildi. Reakstion aralashma magnit aralashtirgich yordamida xona haroratida 10 soat davomida aralashtirib turiladi. Reaksiya boshlangandan keyin 3-3,5 soat o'tgach aralashma qiziy boshlaydi, bu holda aralashtirish sekinlashtiriladi va kolba 35-40°C haroratigacha sovutiladi. Hosil bo'lgan cho'kma Shott voronkasida filtrlab olinadi van-geksan bilan 2-3 marta yuviladi. Olingan β -diketonning litiyli tuzi *n*-geksan va aseton aralashmasidan qayta kristallanadi.

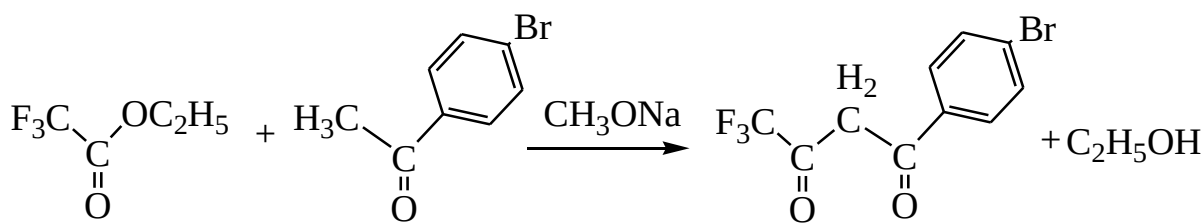


9-sxema

2.2.2. 1,1,1-triftormetil-4(4-bromfenil)-butandion-2,4 sintezi

0,5 litrli kolbadagi 0,1 mol yangi tayyorlangan natriy metilati ustiga 150 ml suvsizlantirilgan dietil efiri qo'shiladi. Alohida stakanda 13 ml *para*-bromasetofenon va 12 ml yuqorida sintez qilingan murakkab efir aralashtiriladi va tomizgich voronka orqali reaksiyon kolbadagi dietil efiri va natriy metilati ustiga 1 soat davomida asta-sekin aralashtirib qo'shiladi. Kolba 10 soat davomida suv hammomida (50-60°C) qaynatiladi.

Bir sutkadan keyin reaksiyon aralashmadan erituvchi dietil efiri haydab olinadi, kolbadagi qoldiqqa mis(II) astetatining to'yingan issiq eritmasi mo'l miqdorda qo'shiladi. Cho'kmaga tushgan β -diketonning mis(II) kompleks birikmasi konsentrlangan sulfat kislota bilan parchalandi. Ajralib chiqqan moysimon ftortutgan 1,3-dikarbonil birikma reaksiyon aralashmadan muz qo'shilgan dietil efiri yordamida ekstrakstiya usuli bilan ajratib olindi. Efirda ajralib chiqqan β -diketon frakstiyalari birlashtirilib, uning muhiti neytral bo'lguncha diistillangan suv bilan yuvildi va Na₂SO₄ yordamida quritildi. Dietil efiri haydalgandan keyin, yangi sintez qilingan β -dikarbonil birikma past bosimda frakstion haydash usulida ajratib olindi. Reaksiya unumi 8,5 g (34 %), T.suyuq. = 54–55°C

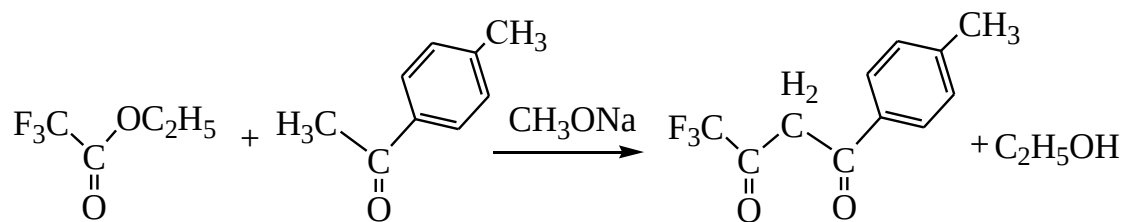


10-sxema

2.2.3. 1,1,1-triftormetil-4(4-metilfenil)-butandion-2,4

1,1,1-triftormetil-4(4-metilfenil)-butandion-2,4 ning olinishi yuqoridagi usuldan farq qiladi: natriy metilati ustiga 9 ml triftorsirka kislota ning etil efiri quyildi, so'ngra uning ustiga 450 ml absolyut dietil efirida eritilgan 8,25 g 4-metilasetofenon eritmasi aralashtirib turgan holda tomchilab qo'shildi. Reaksiyon

aralashma 6 soat davomida 40-45°C haroratda qaynatildi. Reakstion aralashmadan 1,3-diketonning ajratib olinishi yuqoridagidek amalga oshirildi.



11-sxema

Sintez natijalari 11-jadvalda keltirilgan. Sintez qilingan β-diketonni erkin holda ajratib olish uchun, yuqoridagidek, litiyli tuz konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida parchalanadi, yuvib quritiladi va frakstiyalash usuli bilan tozalandi.

Olingan aroiltrifloratsetilmetanlar $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}-4$ sintezining natijalari 11-jadvalda keltirilgan.

11-jadval

Aroiltrifloratsetilmetanlar $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}-4$ sintezi natijalari

X – 4	Brutto-formulasi	Unum, %	T _{suyuq.} , °C
H	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{F}_3$	85	39
Br	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{BrF}_3$	81	64
CH_3	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3$	66	129

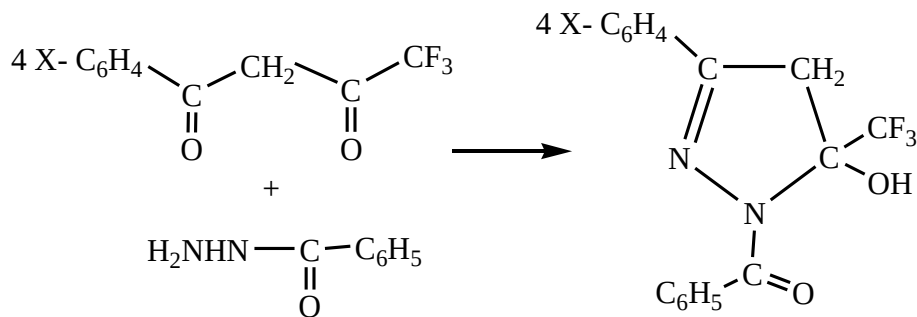
2.3. Ftorli oddiy β-diketonlar atsilgidrazonlari sintezi

Chiziqli tuzilishdagi oddiy ftorli β-diketonlar gidrazonlari asosidagi ligandlar (L^1-L^3) benzoilgidrazidlar va β-diketonlarning ekvimolyar nisbatdagi absolyut spirtli eritmalarini aralashtirish orqali sintez qilindi[28-31].

2.3.1. Aroiltrifloratsetilmetan benzoilgidrazoni (L^1) sintezi

8,64 g (0,04 mol) aroiltrifloratsetilmetan 50 ml absolyut metanolda eritildi va uning ustiga 5,44 g (0,04 mol) benzoy kislota gidrazidining 100 ml absolyut metanoldagi eritmasi asta-sekin quyildi va reakstion aralashma solingan tubi

dumaloq kolba 3 soat davomida teskari sovutgich ulab, suv hammomida qaynatildi. Bir sutkadan keyin erituvchining 2/3 qismi past bosimda haydaldi va reakstion aralashma 2 sutkaga qoldirildi. Cho'kmaga tushgan reaksiya mahsuloti Shott voronkasi yordamida filtrlandi, metil spirti bilan yuvib, vakuum-eksikatorida quritildi. Reaksiya unumi – 5 g (67 %). T.suyuq. = 54-55°C.



12-sxema

L^2 – L^3 ligandlari ham shu usulda tegishli β -diketonlar bilan atsilgidrazidlarning spirtli eritmaları o'zaro reaksiyasidan olindi. Ularning unumi va element analiz natijalari 12-jadvalda keltirilgan.

12 -jadval.

Ftortutgan chiziqli oddiy β -diketonlar asosida olingan L^1 – L^3 ligandlarning unumi va element analiz natijalari

Birik- ma	Unum, %	$T_{\text{suyuq.}}$ $^{\circ}\text{C}$	Aniqlandi, %		Brutto- formulasi	Hisoblandi, %	
			C	H		C	H
L^1	64	54-55	61,28	3,91	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3$	61,08	3,89
L^2	66	147-148	49,48	2,97	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3\text{Br}$	49,39	2,90
L^3	58	55-57	62,14	4,39	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2\text{F}_3$	62,07	4,31

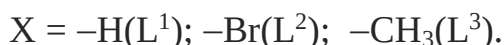
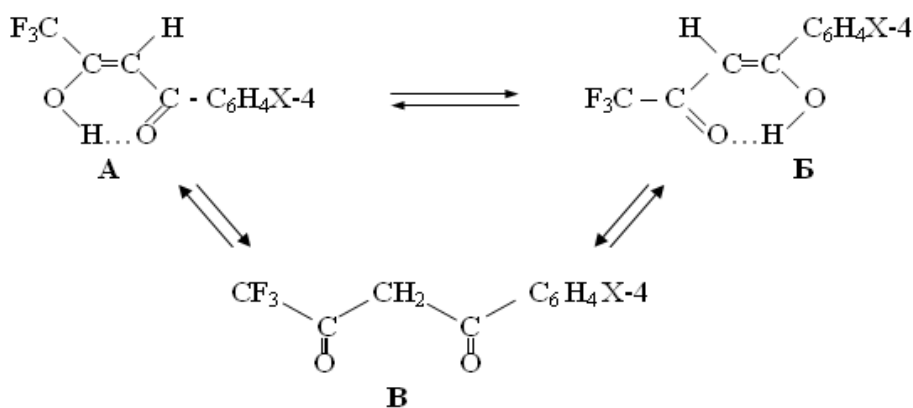
OLINGAN NATIJALARNING MUHOKAMASI

Ma'lumki, 1,3-dikarbonil birikmalar organik sintezda astiklik, karbo- va geterostiklik tuzilishdagi moddalar olish uchun qo'llaniladi. Bu ishda ham ftortutgan β -diketonlarning kislota gidrazdlari bilan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari o'rganildi. Triftormetil o'rinbosari tutgan 1,3-diketonlardan triftoratsetilaseton eng sodda tuzilishdagi oddiy vakili bo'lib, atsilgidrazidlar bilan alkil o'rinbosariga qo'shni karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi. Ilgari aniqlanganidek, ftorlangan atsetilaseton benzoilgidrazin bilan triftoratsetil karbonili orqali reaksiyaga kirishib, kristall holda va CDCl_3 eritmasida 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega bo'ladi. DMSO-d_6 kabi qutbli erituvchilarda tautomer muvozanat murakkablashib, yangi chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo'ladi, ammo miqdor jihatdan bu tautomer shakllar yig'indisi spektrdagi integral chiziqlar tahliliga ko'ra 7 % dan oshmaydi va eritmada halqa-chiziqli tautomer muvozanat vujudga keladi[28-31].

3.2. Aroiltriftoratsetilmetanlar atsilgidrazonlarisintezi va tuzilishi

3.2.1. Aroiltriftoratsetilmetanlarning tuzilishi

Aroil triftoratsetilmetanlar Klyayzen kondensatlanish reaksiyasi bo'yicha natriy metilati ishtirokida absolyut dietil efiri muhitida sintez qilindi. Olingan triftoratsetil-metanlar eritmada tutash tizimga ega bo'lgan va ichki molekulyar vodorod bog' hosil qilgan keto-yenol tautomer shaklda bo'ladi.



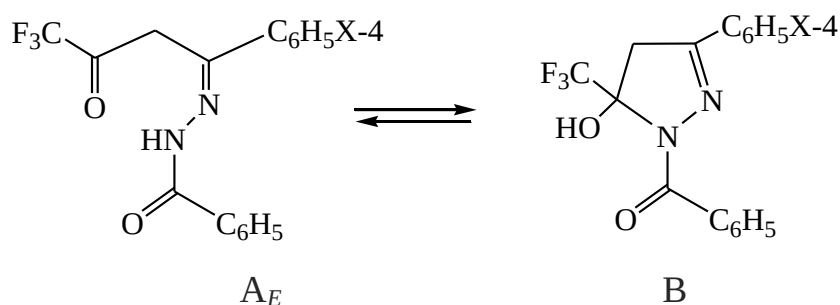
Amalga oshirilgan ishlarning ijobiy natijasiga qaramasdan biz Klyayzenning kondensatlanish reaksiyasi uchun yangi sharoit yaratishga erishdik.

Katalizator sifatida litiy gidridi va erituvchi sifatida alkanlar (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16}) dan foydalanilganda β -diketonlar sintezi osonlashadi, reaksiya selektivligi ortadi va β -dikarbonillarning ajratib olish bosqichlari kamayib vaqt samaradorligi kuzatiladi. Olingan aroiltrifloratsetilmetanlar $CDCl_3$ dagi eritmasining PMR spektri olinganda, ular eritmada diketon tautomer shaklda bo'lmagan, asosan yenollangan holda mavjud bo'lishi isbotlandi. Adabiyotlar tahlili va olib borilgan ishlar shuni ko'rsatadiki, asosan olingan β -diketonlar bir-biriga o'tib turuvchi ikkita sis-yenollar (A va B) shaklida bo'ladi. Yenollar bir-biriga faqatgina β -diketon shakl (B) orqali o'tib turishini e'tiborga olsakda, YaMR shkalasining qayd qilish qobiliyati vaqt birligi jihatdan cheklangan bo'lgani uchun metilen guruhi protonining ichki xelat migrastiyalanishi va oralatma π -bog' elektron orbitallarining qayta taqsimlanishi juda tez amalga oshadi va erkin β -diketon (B) shaklga xos signallar spektroskop tomonidan qayd qilinmaydi.

3.2.2. Aroiltrifloratsetilmetanlar atsilgidrazonlaritautomeriyasi

A) gidrazon-5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi

Aroil(getaril) triflorasetonlarning benzoilgidrazonli hosilalari L^1 - L^3 trifloratsetil guruhga qo'shni karbonil guruh bilan kondensatlanish mahsulotlari kristall holda gidrazon (A_E) yoki 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tuzilishga ega bo'lib chiqdi. Bu tautomerlar (A_E va B) ning $CDCl_3$ dagi eritmaları o'rganilganda, ular orasida halqa-chiziqli muvozanat hosil bo'lgani aniqlandi (6-sxema)



$R = C_6H_4X-4$; $X = -H(L^1), -Br(L^2), -CH_3(L^3)$

13-sxema

Olingan ligandlarning xona haroratidagi(20-25°C) va CDCl_3 eritmasidan olingan PMR spektr bo'yicha aniqlangan tautomer tarkibi

Birikma	A_E , %	B, %
L^1	17	83
L^2	6	94
L^3	18	82

Bu birikmalarning tautomer shakllar orasidagi muvozanat nisbatlari qiymatlari PMR spektrlaridagi signallarning integral intensivliklarini hisoblash bilan isbotlandi. 13-jadval qiymatlaridan ko'rinadiki tautomer shakllar orasidagi muvozanat qiymatlari $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4$ o'rinbosarlari elektron tabiatiga katta moyilligini ko'rsatmoqda.

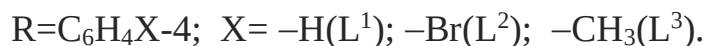
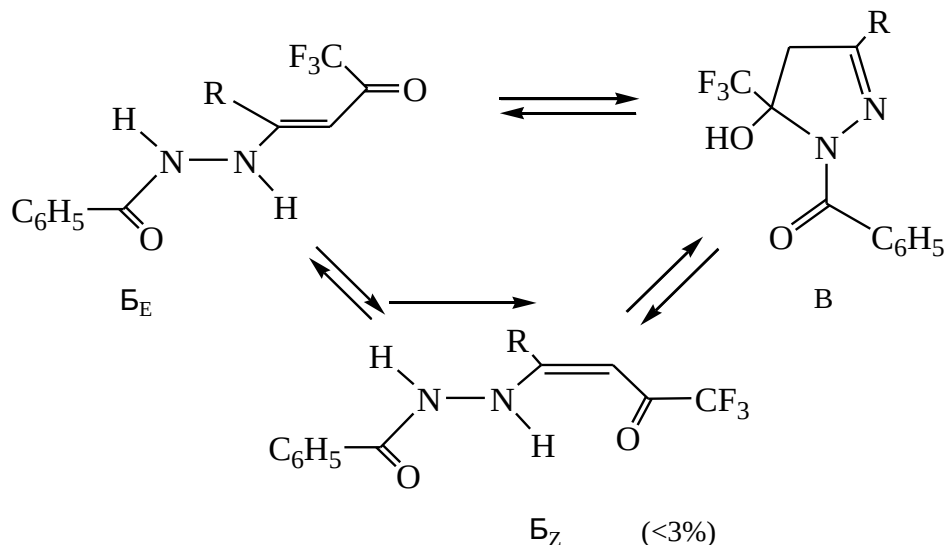
B) Yengidrazin 5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi

Perftoralkil o'rinbosarga nisbatan uzoqdagi karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari, odatda, chiziqli yengidrazin B yoki halqali 5-gidroksi-2-pirazolin B tuzilishga ega bo'ladi. Ularning eritmasida bu ikki tautomer shakl orasida muvozanat vujudga kelishi mumkin. Bunga misol tariqasida formiltrifloraseton analogi bo'lgan 1,3-enonning bir qator gidrazidlar bilan olingan hosilalarini misol qilib keltiramiz.

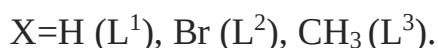
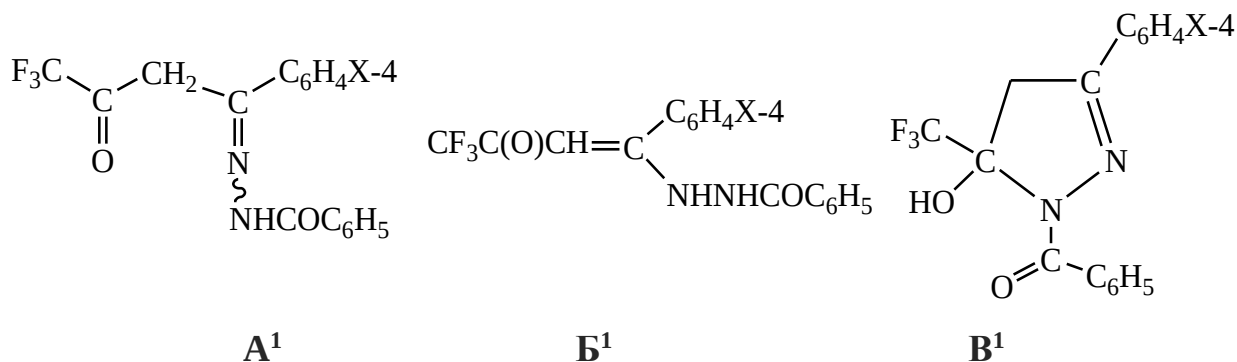
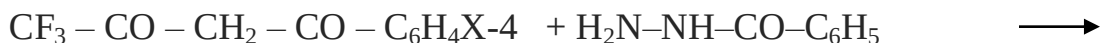
Bu turkum birikmalarning CDCl_3 eritmalarida halqali B 5-gidroksi-2-pirazolin shakl saqlanib qoladi, $\text{DMSO}-d_6$ eritmaları uchun ikki tautomer B va B shakl orasida muvozanat vujudga keladi.

Ma'lumki, aroiltrifloratsetilmetanlar eritmada tutash tizim hosil qilgan yenollar shaklida bo'ladi [26-30], uning PMR spektrida diketon tautomer shaklga xos signallar kuzatilmaydi. Ammo, shu bilan birga shuni alohida qayd qilamizki, nukleofil agentlar ta'sirida aroiltrifloratsetilmetanlar faqatgina diketon shaklda reaksiyaga kirshishi mumkin. Juda oz miqdorda uchraydigan diketon shaklning konstantrostiyasi reaksiya unumiga ta'sir etmaydi, chunki sis-yenolga nisbatan

uning yuqori reakstion qobiliyati nukleofil o'rin olish jarayonini to'liq amalga oshishini ta'minlaydi. 1,3-dikarbonil birikmalarning bunday reakstion qobiliyati alohida o'rganilmangani uchun biz e'tiborimizni shu reaksiyalarning borish shart-sharoitlarini o'rganishga qaratdik.

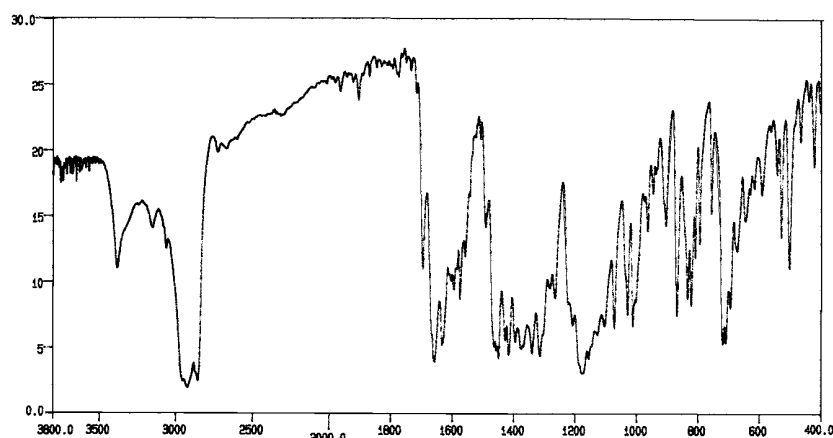


Ftorlangan β -diketonlar bilan benzoilgidrazidlarning ekvimolyar nisbatdagi reaksiyasi xona harorati va etanol muhitida olib borilganda, kondensatlanish aroiltrifloratsetilmetan turkumidagi β -dikarbonil birikma molekulasining aroil fragmentiga qo'shni bo'lgan karbonil guruhi hisobidan borishi isbotlandi:



IQ- va YaMR spektroskopik tadqiqotlar yordamida reaksiya mahsulotlari asosan halqali oksipirazolin tuzilishga ega ekanligi isbotlandi. L^1 ligandining KBr bilan presslangan tabletkasidan olingan IQ- spektri o'rganilganda karrali bog'lar

valent tebranishlari chegarasida, shu jumladan 1730 cm^{-1} sohasida ham tebranish chastotalari kuzatiladi (9-rasm). Bu natijalar olingan H_2L^1 organik birikmaning kristall holatda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda ekanligini va kondensatlanish yo'nalishi aroil karbonili hisobidan kechganini anglatadi. Bu xulosalarning to'g'riligini molekulaning IQ- spektrdagi amid fragmentining $\nu_{\text{C=O}}$ valent tebranish chastotasi (1660 cm^{-1}) va oksipirazolin halqa 5-uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhining $\sim 3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ bo'lgan sohadagi valent tebranishlari ham tasdiqlaydi.

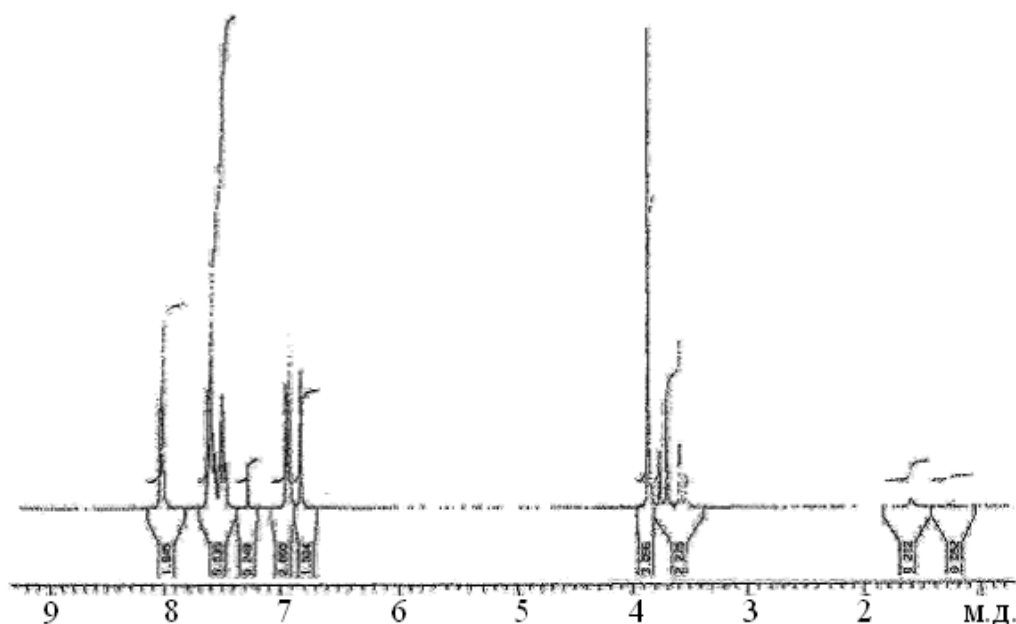


9-rasm. 1-benzoil-3-fenil-5-gidroksi-5-triftormetil-2-pirazolin L^1 ligandining IQ spektri.

Biz ko'rib chiqayotgan L^1 ligandlarning IQ- spektridagi bir qator valent tebranish chastotalari ($1633, 1594, 1574, 1558$ va 1490 cm^{-1}) karrali bog'larga xos kattaliklardir. 1633 cm^{-1} sohasidagi katta intensivlikdagi yutilish C=N guruh mavjudligini anglatadi, qolgan tebranish chastotalari benzol halqasidagi aromatik xarakterdagi yaxlit π -bog' va N-H bog'iniing deformastion tebranishlariga tegishlidir. Bu spektrda (9-rasm) C-F -bog'lariga xos bo'lgan yutilishlar ham bor. $1238\text{--}1277, 1119\text{--}1131$ va $1039\text{--}1059\text{ cm}^{-1}$ sohalarida qayd qilingan o'rta va kuchli intensivlikdagi yutilish maksimumlari bizning fikrimizcha, C-F -bog'ining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos keladi. O'rtacha intensivlikdagi 755 cm^{-1} sohasida tebranish chastotasi yelpig'ichsimon, 528 cm^{-1} sohasidagi tebranish – deformastion va nihoyat, 541 cm^{-1} atrofidagi tebranish esa aylanma tebranish chastotalariga taalluqlidir. Qolgan organik ligandlarning IQ-spektrlari muhokama qilingan ligandning spektriga o'xshash bo'lib, adabiyot-

lardagi ma'lumotlardan uncha katta farq qilmaydi. Ammo IQ- spektroskopik ma'lumotlar va tadqiqot natijalarining xulosasi kondensatlanish reaksiyasining CF_3 yoki $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4$ o'rinbosarlariga qo'shni bo'lgan karbonillar hisobidan amalga oshganligini to'liq tasdiqlash uchun etarli emas deb hisoblaymiz, chunki bu ma'lumotlar bir-birini inkor etuvchi ayrim noto'g'ri xulasalarga ham olib keladi.

Bunday mavhumliklarni yo'qotish va olingan ligandlarning qattiq holdagi va eritmadagi tuzilishini yana bir karra tasdiqlash uchun sintez qilingan organik ftortutgan birikmalarning bevosita yangi tayyorlangan eritmalarining PMR spektrlarini va vaqt o'tishidan keyingi PMR spektrlarini olib tahlil qilindi. Masalan, HL^2 ligandining kristall holdagi tuzilishini ifodalovchi yangi tayyorlangan deyteriylangan bromoformdagi eritmasidan olingan PMR spektrida (10-rasm)



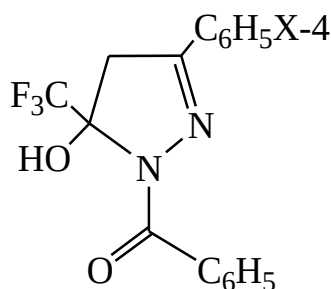
10-rasm. 1-benzoil-3-(4-bromfenil)-5-gidroksi-5-triftormetil-2-pirazolin L^2 ligand-ning CDCl_3 eritmasidan olingan PMR spektri.

5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklga xos bo'lgan signallar majmuasi kuzatiladi. Umumiy intensivligi ikkita protonga mos keluvchi spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) 20 Gst bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AB-sistema ko'rinishidagi δ 3,57 va 3,73 m.h. da qayd etilgan signallar 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining metilen guruhi protonlariga, intensivligi uchta protonga teng bo'lgan δ

3.87 m.h. dagi singlet signal molekulaning β -dikarbonil qismidagi aromatik halqa bilan bog'langan CH_3 -guruhi protonlariga, δ 6,82 m.h. sohadagi intensivligi bitta protonga teng bo'lgan signal OH-guruhiga, δ 6.91-8.03 m.h. dagi signallar esa aromatik halqalarning 9 ta protoniga tegishlidir (10-rasm, 14-jadval).

Vaqt o'tishi bilan eritmadan olingan PMR spektri ko'rinishi o'zgarmaydi, mumkin bo'lgan gidrazon A^1 yoki yengidrazin B^1 tautomer shakllarga o'tishlar kuzatilmaydi. Bu ma'lumotlar, albatta, kondensatlanish mahsuloti aroil karbonili tomonidan borganligi to'g'risida xulosa chiqarish uchun etarli hisoblanmaydi.

Aroiltrifloratsetilmetanning benzoilgidrazin bilan kondensatlanish mahsulotining rentgenstruktur tahlili o'rganilgan ilmiy izlanishlar bizning xulosalarimiz to'g'riligini isbotlaydi.



14-jadval.

1-benzoil-3-aril-5-gidroksi-5-triftormetil-2-pirazolinni (I), CDCl_3 eritmasida olingan PMRspektri parametrlari (δ , m.h.)

Birikma	X	CH_2^*	OH	C_6H_5
L^1	H	3,59; 3,73	6,72	7,45 m; 7,55 m; 7,96 m
L^2	Br	3,58;3,76	6,72	7,45 m; 8,01 m
L^3	NO_2	3,61; 3,80	6,60	7,48 m; 7,63 m; 8,05 m
IZOH: * $-\text{J}_{\text{AB}} = 20-22$ GTS				

Bu usul keltirilgan birikmalarning kondensatlanish reaksiyasi benzoil karbonilidan borganligini va 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishida ekanligini ko'rsatadi. Kondensatlanish mahsulotining PMR spektri chiqarilgan xulosaga to'liq mos keladi (CH_3 -guruhi protonlari signali δ 2,06 m.h. da, metilen guruhi protonlarining SSTK 19 Gts bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AB-sistema

shaklidagi signali δ 3,09 va 3,25 m.h. da, pirazolin halqasining 5-uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhi protoni signali δ 6,70 m.h. sohada qayd etiladi) Bu birikmaning deyteriylangan bromoformdagi eritmasidan olingan YaMR ^1H va ^{13}C spektrlari uning 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega ekanligini isbotladi. PMR spektrida oksipirazolin halqasidagi 4-uglerod atomi bilan bog'langan diastereotop protonlardan SSTK 20 Gts dan iborat AB-sistema shaklidagi signallar δ 3,37 va 3,65 m.h. maydonida qayd etildi, 5-uglerod bilan bog'langan OH-guruh protoni δ 6,43 m.h. maydonida rezonanslashadi. YaMR ^{13}C spektrida halqaning 5-uglerod atomi bilan bog'langan CF_3 -guruhining uglerod atomi SSTK 32 Gst bo'lgan kvartet signali δ 93,26 m.h., va $\text{C}=\text{N}$ -bog' uglerod atomining signali δ 143,16 m.h. (SSTK, $J=32$ Gts) maydonlarida kuzatildi [31].

Demak, aroiltrifloratsetilmetanlar benzoilgidrazonlari, RSA usuli bilan kondensatlanish yo'nalishi aroil karbonili bo'yicha kechgani va ular 5-gidroksi-2-pirazolin (B^1) tuzilishga ega ekanligi haqidagi xulosalar to'liq o'z isbotini topdi.

Boshqa aroiltrifloratsetilmetanlarning kondensatlanish natijasida olingan mahsuloti (L^3 birikma) uchun ham shunga o'xshash kattaliklar qayd qilingan. β -diketonning aroil qismidagi aromatik halqaning *para*-holatida joylashgan brom atomi tutgan birikmaning PMR spektrida halqali shakl hisobiga signallarning kuchsiz maydon sohasiga siljishi kuzatiladi, signallar intensivligi 95 % dan ortadi. Bu ligandning CDCl_3 dagi eritmasidan vaqt o'tishi bilan olingan PMR spektrida yengidrazin shaklga tegishli bo'lgan signallarning ikkinchi to'plami namoyon bo'ladi[30,31].

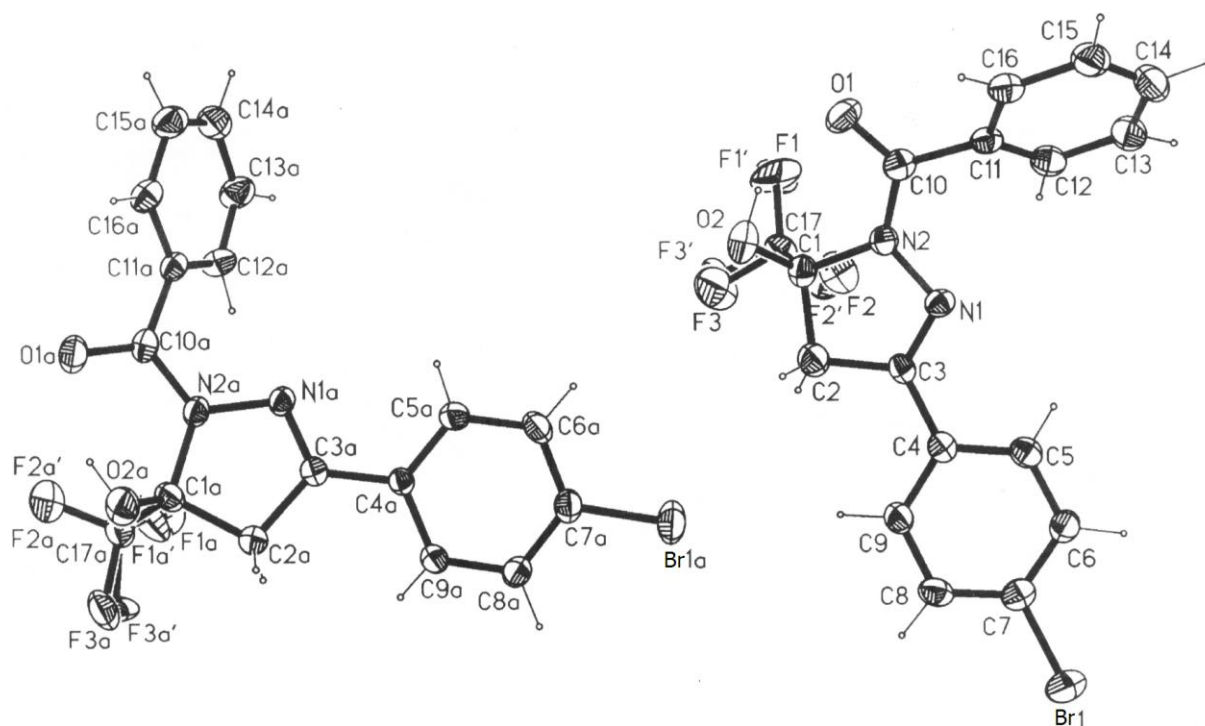
Shunday qilib, aroiltrifloratsetilmetanlarning benzoilgidrazin bilan yumshoq sharoitda o'tkazilgan reaksiyasi aroil karbonili kondensatlanish mahsuloti hosil bo'lishi bilan boradi va ular kristall holatda 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilish B^1 ga ega bo'ladi (L^1 – L^3 birikmalar).

L^1 – L^3 birikmalarning $\text{DMSO}-d_6$ dagi eritmasida olingan PMR spektrida ilgari o'tkazilgan tadqiqotlarga mos ravishda gidrazon va yengidrazin tautomer shakllarga xos signallar kuzatiladi, lekin A^1 va B^1 shakllarga xos signallarning rezonanslashuvi qayd qilinmagan.

Benzoilgidrazin bilan aroiltrifloratsetilmetanlarning kondensatlanish rekstiyalari qaynoq izopropil spirtida, ya'ni birmuncha qattiq sharoit (yuqori harorat)da o'tkazilganda esa butunlay boshqacha natijalar olindi,

3.2.3. Olingan ligandlarning kristall tuzilishlari

Aroiltrifloratsetilmetan sifatida olingan 1,1,1-triflor-4-(4-brom)-fenilbutandion-2,4 bilan benzoy kislota gidrazidining o'zaro kondensatlanishidan olingan mahsulotning spektral tadqiqot natijalariga ko'ra reaksiya β -diketonning aroil guruh tomonidagi karbonil hisobidan amalga oshganligi aniqlangan edi.



11-rasm. 1,1,1-triflor-4-(4-brom)-fenilbutandion-2,4 benzoilgidrazoni

$C_{17}H_{12}BrF_3N_2O_2$ (L^2) kristall strukturasi umumiy ko'rinishi.

Qayta kristallash natijasida ajratib olingan (L^2) monokristallari rentgenstruktur analiz bilan o'rganilganda uning ortorombik singoniyali kristallari $C_{17}H_{12}BrF_3N_2O_2$ elementar yacheykasi parametrlari aniqlandi: $a = 12,249(3)$, $b = 20,650(5)$, $c = 26,073(7)$ Å, $V = 6595(3)$ Å³, $Z = 16$, $d_{naz.} = 1,486\text{g/sm}^3$.

Erkin L^2 ligand molekulasi kristallari rentgenstruktur analiz usuli bilan o'rganilganda boshqa tahlil qilingan molekulyar strukturalardek, uning tarkibida

ikkita aromatik halqalarda yaxlit π -bog' orbitallari mavjudligi va β -dikarbonil birikma fragmentidagi fenil halqasining *para*-holatida brom atomi borligi isbotlandi. Benzol halqalarining molekulardagi o'rni va holatidan qat'iy nazar ular Xyukkelning aromatiklik qoidasiga muvofiq yaxlit π -bog'ga ega ekanligini ko'rsatdi. 5-gidroksi-2-pirazolin halqasidagi C(3)–H(1) 1,265(4) va C(10)–O(1) 1,229(4) Å bog'lari karpali bog' xarakteriga ega.

Ilgari o'rganilgan organik ligandlar kristall tuzilishidagidek, molekuladagi atomlar va atom guruhleri bir-biriga bevosita ta'sirlashib, ayrim oddiy bog'larning kattaligini o'zgartirgan. C(3)–H(1) 1,265(4) va C(10)–O(1) 1,229(4) Å qo'shbog'lar ta'siri natijasida N(2) atomining erkin p-elektron jufti ham tutash tizim hosil qiladi va oddiy bog'lar qisman o'zgaradi, masalan kabi oddiy bog'lar birmuncha qisqargan: C(10)–N(2) 1,355(5) Å va O(2)–C(1) 1,392(5) Å.

Molekulaning atsilgidrazon fragmentidagi C=O- va OH- guruhlarining borligi ularning ichki molekulyar vodorod bog' O(2)–H(2)···O(1) hosil qilishiga olib keladi. O(2)–H(2) 0,900 Å, H(2)···O(1) 1,858 Å va O(2)–H(2)···O(1) masofasi 2,651 Å qiymat bilan ifodalanadi, O(2)H(2)O(1) valent burchagi esa 145,70° ga teng.

XULOSA

1. Ftorlangan 1,3-dikarbonil birikmalar, ularning hosilalari sintezi va tuzilishiga oid o'zbek, rus va xorij adabiyotlari keng tahlil qilinib, yangi 3 ta organik ligand sintez qilinib, tuzilishi, tautomeriyasi o'rganildi.

2. Aroiltrifloratsetilmetanlarning atsilgidrazidlar bilan o'zaro reaksiyasi "yumshoq" sharoitda olib borilsa, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil o'rinbosari tutgan karbonil guruhi hisobidan, "qattiq" sharoitda esa asosan trifloratsetil karbonili yo'nalishida ketishi aniqlandi.

3. Olingan organik ligandlar eritmada gidrazon, yengidrazin va 5-gidroksi-2-pirazolin shakllarda bo'lib, ularning halqa-chiziqli tautomer muvozanat holatidagi miqdori o'rinbosarlarning elektron va erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda o'zgarishi PMR spektroskopiya usuli bilan o'rganildi.

4. Qayta kristallash natijasida ajratib olingan (L^2) monokristallari rentgenstruktur analiz bilan o'rganildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra reaksiya β -diketonning aroil guruh tomonidagi karbonil hisobidan amalga oshganligi aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Фрейманис Я.Ф. Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енаимнотионов.- Рига.- Зинатне.- 1974.- 274 с.
2. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами – Ташкент.- Фан.- 1988.- 161 с.
3. Филякова В. И., Ратнер В. Г., Карпенко Н. С., Пашкевич К. И. Взаимодействие полифторалкилсодержащих 1,3-дикетонс с аминами // Изв. АН СССР, Сер.хим. - 1996. -№9.-С. 2278-2283.
4. Пашкевич К.И., Филякова В.И., Ратнер В.Г., Хомутов О. Г. Получение и перспективы использования фторалкилсодержащих полифункциональных соединений // Журн. орг. химии.– Санкт–Петербург, 1994. – Т. 30. – № 12. – С. 1833-1837.
5. Филякова В.И. Новые полифункциональные фторалкилсодержащие синтоны: методы получения и синтетические возможности: Дис. в форме научного доклада.... докт. хим. наук.- Екатеринбург.- Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, 1999. – 56 с.
6. Якимович С.И. Каюкова Л.А., Ержанов К.Б. Ацилирование азотистых производных карбонильных соединений.- Алма-Ата.- Наука.- 1985.- 184 с.
7. Якимович С., Хрусталеv В. Реакционная способность и механизмы органических реакций.- Л.: Изд. ЛГУ, 1974.- Вып. 2.- С. 239-266.
8. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений // Вопросы физической органической химии.- Л.: Изд. ЛГУ, 1984.- Вып. 2.- С. 137-154.
9. Якимович С.И., Николаев В.Н., Куценко Э.Ю. Таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилацетона и бензоилуксусного альдегида // Журн. орг. хим.- 1983.- Т. 19.- Вып 11.- С. 2333-2339.

10. Леонтьева О.С., Чапуркин В.В., Бакланов А.В. Синтез перфторированных дикетозэфиров на основе диметилового эфира перфторадипиновой кислоты // Журн. Орг. химии.- 2002.- Т. 38.- № 9.-С.1427.
11. Geraldес C. F. G. C., Barros M. T., Maycock C. D., Silva M. I. The Preferential Direction of Y-enolization of Some Asymmetric 1,3-Dicarbonyl Compounds in Solution: a Study by Multinuclear NMR Spectroscopy // J.Mol. Struct.- 1990.- V. 238.- P. 335-346.
12. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β-дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук.- Ленинград.- ЛГУ.- 1988.- 415 с.
13. Dutta R.L., Hossain M.M. Coordination chemistry of acyl, aroyl, heteroaroyl hydrazones and related ligands // J. Scient. Indust. Revs.- 1985.- V. 44.- № 12.- P. 635-674.
14. Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений / Под ред. Р.Р. Костикова.- Л.: изд. ЛГУ.- 1990.- 156 с.
15. 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.
16. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны.- М.: Наука.- 1974.- 415 с.
17. Потапов В. М., Гришина Г. В., Талебаровская И. К. Стереохимические исследования. XXXIX. Стереохимия ацилирования (1R, 4S)-ментона // Журн. Орг. химии. - 1976. - Т. 12.- С. 1410-1415.
18. Умаров Б.Б., Ларин Г.И., Якимович С.И., Парпиев Н.А. и др. Синтез и спектры ЭПР комплексов меди(II) на основе ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журнал.- 1993.- № 3.- С. 12-14.
19. Пашкевич К. И., Салоутин В. И. Фторсодержащие β-кетозефиры // Успехи химии. - 1985. -Т. 54.-С. 1997-2026.

20. Крамарова Е. П., Бауков Ю. И., Луценко И. Ф. Ацилирование О-сигилзамещенных енолов ангидридами галогенуксусных кислот // ЖОХ. - 1975. - Т. 45. - С. 478-479.

21. Пашкевич К. И., Севенард Д. В., Хомутов О. Г. Взаимодействие 2-полифторацилциклоалканонов с 1,2-диаминоаренами // Изв. АН, Сер.хим. - 1999. - № 3. -С. 562-565.

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

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

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

25.Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Производные перфторалкильных β-дикетонных и их комплексов.- Ташкент.- Dizayn-Press.- 2013.- 332 с.

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

27. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Александров Г.Г.,Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура бензоилгидразонов2-полифторацилцикло-алканонов // Материалы

VII Международного Симпозиума “Фундаментальные и прикладные проблемы науки”. - 11-13 сентября 2012. - М.: РАН.- 2012.- Т. 3.- С. 23-32.

28. 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 кетоэфиров. Материалы VII Международного Симпозиума “Фундаментальные и прикладные проблемы науки”.- 11-13 сентября 2013.- М.: РАН.- 2013.- Т. 3.- С. 23-42.

29. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Ароилтрифторацетилметанлар диметилгидразонларининг таутомерияси. Тез.докл. I Республиканской конференции “Актуальные проблемы аналитической химии” .- 23-25-апреля 2002 .- Термез.- ТермГУ.- С. 77.

30. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Мардонов У.М., Убайдуллаева М.А., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура ацилгидразонов фторированных β -дикарбонильных соединений // IV Национальная конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования материалов “РСНЭ-2003” ИК РАН: Тез.докл.- 17–22 ноября 2003.– Москва, С. 171.

31. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Мардонов У.М., Убайдуллаева М.А., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура ацилгидразонов фторированных β -дикарбонильных соединений // IV Национальная конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования материалов “РСНЭ-2003” ИК РАН: Тез.докл.- 17.

Buxoro davlat universiteti Tabiiy fanlar fakulteti 5 140500 – kimyo
ta’limi yo’nalishi IV kurs talabasi Raximova Shaxlo Sharofovnaning
**“Aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi va tuzilishini
o’rganish”** mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

Sh.Sh. Raximovaning bitiruv malakaviy ishi “Aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi va tuzilishini o’rganish” mavzusiga bag’ishlangan bo’lib, ish kafedradagi F7-20 davlat grantining bir qismi sifatida bajarilgan.

Bitiruv ishining kirish qismida ilgari ftorlangan diketonlar asilgidrazonlari sintezi va ularning tuzilishini o’rganishga taalluqli xorij va o’zbek adabiyotlardagi ilmiy ishlar keng tahlil qilingan. Sh. Raximova bitiruv malakaviy ishining ikkinchi qismi sintezda ishlatiladigan reaktivlar, erituvchilar, ularning tozalash va identifikatsiyalash usullari yoritilgan, ligandlar sintez qilish va fizik konstantalarini aniqlashga bag’ishlangan.

Bitiruvchi ishning uchinchi qismida 1,1,1-triflorometil-4-fenilbutandion-2,4, 1,1,1-triflorometil-4(4-bromfenil)-butandion-2,4 va 1,1,1-triflorometil-4(4-metilfenil)-butandion-2,4 larning benzoilgidrazonlari sintezi va tuzilishini o’rganish spektral muhokama qilishga erishgan. Birikmalarning kristall va eritmadagi tautomer shakllarini chuqur muhokama qilgan. Aroiltriflorasetilmetanlarning benzoilgidrazon bilan kondensatlanish mahsulotlarini olgan. Aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazidlar bilan o’zaro reaksiyasi “yumshoq” sharoitda olib borilganda, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil o’rinbosarining karbonil guruhi hisobidan, “qattiq” sharoitda esa asosan triflorasetil karbonili yo’nalishida ketishi aniqlangan.

Sintez qilgan ligandlarni tautomer shakllarini IQ- va PMR spektroskopiya usullari yordamida o’rganilganda ular qattiq holatda gidrazon (A), eritmada esa gidrazon (A) va yengidrazin (B) tautomer holatlarda bo’lishini isbotlangan. Bitiruvchi ishni bajarishda o’z oldiga qo’ygan maqsadga erisha olgan deb o’ylayman.

Qayta kristallash natijasida ajratib olingan (L^2) monokristallari rentgen-struktur analiz bilan o’rganilganda, reaksiya β -diketonning aroil karbonili tomonidan kondensatlanish borganligi aniqlandi.

Sh.Raximova 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

M.A.Tursunov

Buxoro davlat universiteti Tabiiy fanlar fakulteti 5 140500 – kimyo
ta'limi yo'nalishi IV kurs talabasi Raximova Shaxlo Sharofovnaning
“Aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi va tuzilishini o'rganish”
mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

Shaxlo Raximovanning bitiruv malakaviy ishi “Aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi va tuzilishini o'rganish” mavzusiga bag'ishlangan.

Terminal holatda trifloralkil o'rinbosarlari, ikkinchi tomondan aromatik halqa *para*-holatida Br va CH₃ guruhlarini tutgan benzol yadrosining bo'lishi, β-diketonlarning reaksiya qobiliyatini keskin o'zgartiradi. Olingan ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolligi, kimyoviy va katalitik xossalari butunlay boshqa yo'nalishlarda o'zgarishini ta'minlaydi.

Bitiruvchi aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazidlar bilan o'zaro reak-siyasi “yumshoq” sharoitda olib borilsa, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil o'rinbosari karbonil guruhi hisobidan, “qattiq” sharoitda esa asosan triflorasetil karbonili yo'nalishida ketishini o'rgangan. Bunda katalizator sifatida natriy alkogolyati va erituvchi sifatida absolyut efir ishlatiladi. Uning o'rniga katalizator sifatida litiy gidridi va erituvchi sifatida absolyut dietil efiri o'rniga alkanlardan (C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₆) foydalanish ish jarayonini osonlashtirdi va bu usul samaradorligi aniqlangan.

Triflorasetilbenzoilgidrazonlarning asilgidrazidlar bilan kondensatlanish mahsulotlar (L¹-L³) ning geometrik tuzilishi gidrazon, chiziqli yengidrazin, va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda bo'lishi o'rganilgan. Aroiltriflorasetilmetanlarning asilgidrazonlari kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi (CDCl₃) eritmasidahalqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer muvozanatda, qutbli erituvchilar DMCO-d₆ dagi eritmasida tautomer murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo'lishi IQ- va PMR spektroskopiyalari orqali aniqlanganligi ishning yuqori darajada yozilganligidan dalolat beradi.

Bitiruv malakaviy ishi 59 betdan iborat bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan. Ishda 13 ta sxema, 13 ta jadval, 11 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 31 nomdagi adabiyotlar tahlil qilingan va bajarilgan ishlar ko'lamiga ko'ra qo'yilgan talablarga to'liq javob beradi.

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, Sh.Raximova o'z oldiga qo'yilgan vazifani tug'ri anglab, bitiruv malakaviy ishini talab darajasida ilmiy–uslubiy jihatdan yozgan va uni yuqori ball bilan baholash mumkin deb hisoblayman.

Taqrizchi
Buxoro davlat universiteti
kimyo kafedrasi dotsenti

k.f.n. N.G.Sevinchov

Buxoro davlat universiteti Tabiiy fanlar fakulteti 5 140500 – kimyo
ta’limi yo’nalishi IV kurs talabasi Raximova Shaxlo Sharofovnaning
**“Aroiltriforasetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi va tuzilishini
o’rganish”** mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

IV kurs bitiruvchisi Shaxlo Raximovanning bitiruv malakaviy ishi koordinasion birikmalar kimyosi fanining “Aroiltriforasetilmetanlarning asilgidrazonlari sintezi va tuzilishini o’rganish” mavzusiga bag’ishlangan.

Organik ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolligi, kimyoviy va katalitik xossalarga ega. 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. Bu hodisaga “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, organizmdagi bioelementlarning ta’sirchanligini turli yo’nalishlarda o’zgartirish bu kundagi kimyogarlar oldiga qo’yilgan muhim muammolarning biri hisoblanadi. Shuning uchun ham bu xildagi polifunktsional ko’p dentatli ligandlar bilan oraliq metallar koordinatsion birikmalari tadqiqoti sintetik kimyoning o’ta dolzarb muammosi hisoblanadi.

Ko’rib chiqilayotgan bitiruvchi Sh.Raximovanning ishi ham ana shunday sohaga bag’ishlangan. Bitiruvchi bu sohadagi bir qator ilmiy ishlarni tahlil qilib, ulardan ayrimlarini tekshirib tahlil etgan.

Ishda birikmalarni raqamlashda ba’zi kamchiliklar uchraydi. Ushbu kamchilik ishning mazmuniga salbiy ta’sir ko’rsatmaydi.

Ishning oxirida qilingan xulosalar bitiruv malakaviy ishining maqsadi, vazifalari va mazmuniga to’la mos keladi.

Bitiruv malakaviy ish 59 betda yozilgan, 31 nomdagi ilmiy jurnal va maqola tezislar tahlil qilingan va bajarilgan ishlar ko’lamiga ko’ra qo’yilgan talablarga to’liq javob beradi.

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, Sh.Raximova o’z oldiga qo’yilgan vazifani tug’ri anglab, bitiruv malakaviy ishini talab darajasida ilmiy–uslubiy jihatdan yozgan va uni yuqori ball bilan baholash mumkin deb hisoblayman.

Taqrizchi

Buxoro muhandislik texnologiya
instituti, kimyo kafedrası dotsenti

k.f.n. M.M.Karimov