DEGIDROASETIK KISLOTASI ATSETIL GIDRAZONINING SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI

Ramazonov S.H.
Xorazm Ma'mun akademiyasi tayanch doktaranti
E-mail: sanjar3505ramazonov@gmail.com
Tursunov Murod Amonovich
Buxoro davlat universiteti professori, k.f.f.d., professor
E-mail: tursunovma@mail.ru
Xudoyberganov Oybek Ikromovich
Xorazim Ma'mun akademiyasi katta ilmiy xodimi, k.f.f.d., dotsent
E-mail: oybek_hudoyberganov@mail.ru

Annotatsiya: Ushbu maqolada organik kimyoning alohida bir qismi hisoblangan gidrazonlar sintez qilish, ularning tuzilishi va xossalarini o'rganish haqida ma'lumotlar keltirilgan. Jumladan Degidroasetik kislotasi (3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione) bilan atsetogidrazid o'rtasidagi kondensatsiya reaskiyasi natijasida olingan gidrazonning IQ va ^{1}H YaMR spektroskopiya usullari yordamida tuzilishi va xossalari tahlil qilingan.

Kalit so'zlar: Degidroasetik kislotasi, atsetogidrazid, simmetrik va antisimmetrik valent tebranishlar, ^{1}H YaMR, Shiff asoslari, gidrazon.

Аннотация: В данной статье приведена информация о синтезе гидразонов, которые являются отдельной частью органической химии, а также изучении их структуры и свойств. В частности, проанализированы структура и свойства гидразона, полученного в результате реакции конденсации дегидроацетовой кислоты (3-ацетил-6-метил-2H-пиран-2,4(3H)-дион) с ацетогидразидом, с помощью ИК и ^{1}H ЯМР спектроскопических методов.

Ключевые слова: дегидроацетовая кислота, ацетогидразид, симметричные и антисимметричные валентные колебания, ^{1}H ЯМР, основания Шиффа, гидразон.

Abstract: This article provides information on the synthesis of hydrazones, a specific branch of organic chemistry, as well as the study of their structure and properties. In particular, the structure and properties of the hydrazone obtained through the condensation reaction between dehydroacetic acid (3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione) and acetohydrazide were analyzed using IR and ^{1}H NMR spectroscopy methods.

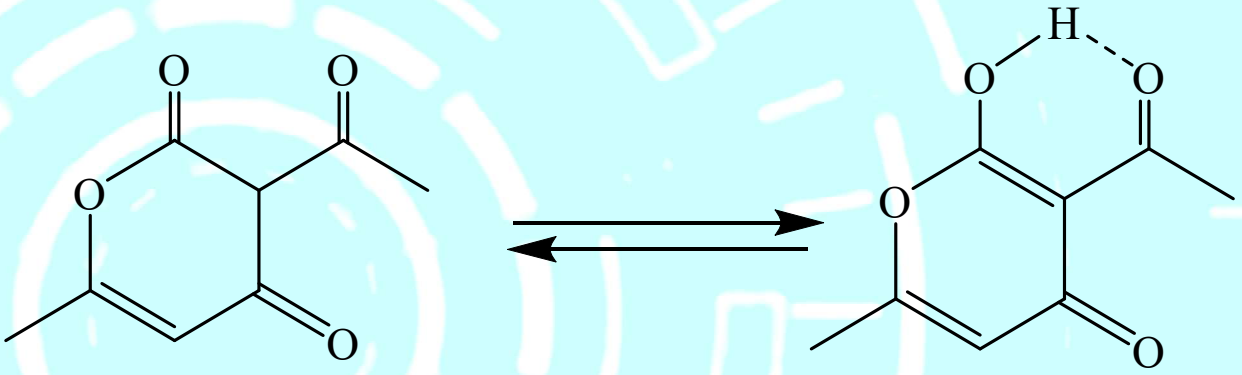
Key words: dehydroacetic acid, acetohydrazide, symmetric and antisymmetric valence vibrations, ^{1}H NMR, Schiff bases, hydrazone.

Asosiy qism.

Quyidagi sxemada degidroasetik kislotasi (DHA) keto-yenol tautomeriyasini ko'rish mumkin.

ISSN 3030-3907

3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione molekulasida ikkita karbonil (C=O) va bitta yenolizatsiyalanuvchi harakatlanuvchi α-vodorod mavjud



Keton shakl **Yenol shakl**

Keton shakli boshqa diketonlar singari ancha barqaror va bu shakl qattiq holatdagi (kristall) DHA aynan shu ko'rinishda bo'ladi. Yenol shakli esa DHA ning qattiq holatdagi kristall shaklini spirtda (etanol, metanol) yoki qutbli muhitdagi erituvchilarda eritilgan vaqtda harakatchan vodorod ko'chishi (tautomerizatsiya) natijasida hosil bo'ladi va ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida yenol tautomer shakl barqarorlashadi. Turli eritmalarda masalan, etanol, metanol, DMSO kabi erituvchilarda keto-yenol shakl muvozanat o'rnatsada ammo eritmada doimiy yenol shakli ustunlik qiladi (70%-80%). DHA ning yenol shakli (3-acetyl-2-hydroxy-6-methyl-4H-pyran-4-one) atsetogidrazid bilan gidrazon hosil qilish uchun faol shakl hisoblanadi va natijada gidrazon hosil bo'lishini kuzatish mumkin.

Eksperimental qism.

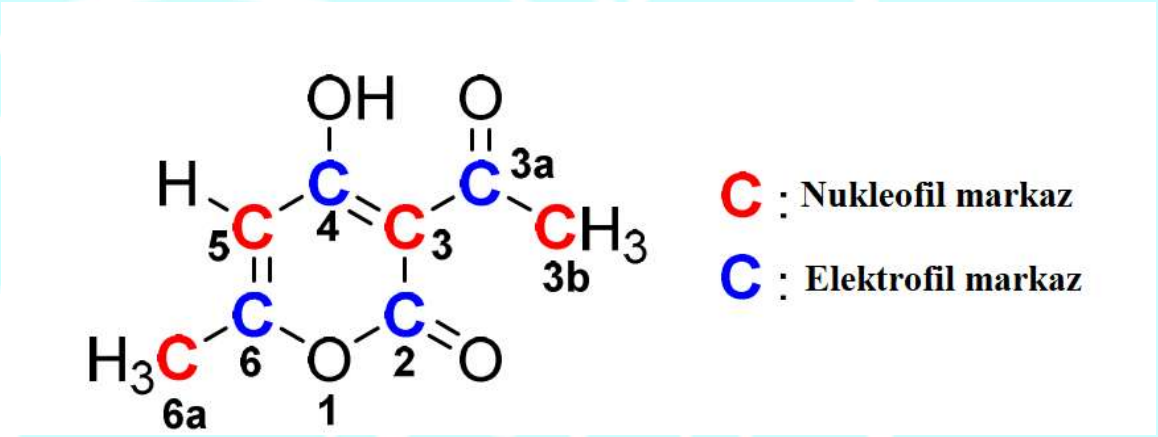
100 ml dumaloq tubli kolbaga degidroasetik kislotasidan 3,36 g (0.02 mol) va 1,48 g (0.02 mol) atsetogidrazididan o'lchab solindi. Ustiga 50 ml etanol qo'shildi, so'ngra ustiga 2-3 tomchi sirka kislota (reaksiyani borishini tezlashtirish uchun katalizator sifatida) qo'shildi. Kolbaga qaytarma sovutgich ulandi va aralashma 78°C haroratda qaynatildi. Reaksiyaning borishini YQX (yupqa qatlamli xromatografiya) yordamida nazorat qilib borildi. Dumaloq tubli kolbadagi barcha reagentlar sarflangach, aralashma xona haroratiga qadar sovitildi. Aralashma xona sharoitida 10 kun qoldirildi. So'ngra eritma filtrlab olinib, ochiq havoda quritildi. Mahsulot alohida ravishda Fosfatidiletanolamin/etilatsetat (1/2) eritmasida ikki marotaba kristallab (yuvib), kerakli tozalik darajasiga yetkazildi. Natijada 3.288 g mahsulot olindi (reaksiya mahsulotining unumi 73.4 %).Olingan ligandning suyuqlanish harorati o'lchab ko'rilganda dastlabki degidroasetik kislotasi va atsetogidrazidning suyuqlanish haroratidan farqlanishi aniqlandi.

Natijalar va ularning muhokamasi.

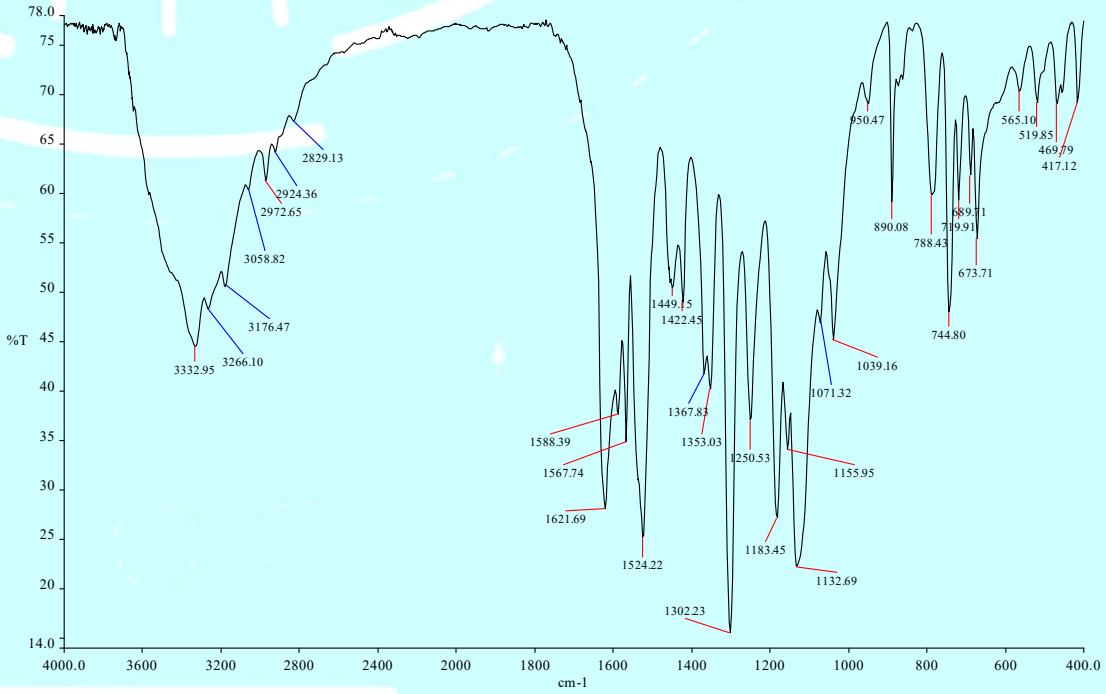
Quyidagi rasmda DHA kislotasining enol shaklidagi nukleofil va elektrofil

ISSN 3030-3907

markazlarini ko’rish mumkin.



Ushbu holatdagi 3a uglerodning (C=O) bilan atsetogidrazidning (-NH_2) o’rtasida kondensatlanish reaksiyasi sodir bo’ldi. Reaksiya odatda etanol yoki metanol eritmasida, oz miqdorda katalizator (masalan, bir necha tomchi sirka kislota) ishtirokida olib borildi. Natijada Shiff asoslariga o‘xshash C=N gidrazon bog‘i hosil bo‘ldi. Sintez mahsulotlarning tuzilishi IQ, ^{1}H YaMR va ^{13}C YaMR spektral tadqiqot usullari yordamida tadqiq qilindi va mavjud adabiyot ma'lumotlari bilan taqqoslash orqali xulosa chiqarildi. Birikmaning KBr bilan presslab olingan IQ spektrida karbonil guruh (C=O) 1652 sm^{-1}, (C-NH) 1576 sm^{-1}, (C–O) 1247 sm^{-1} sohada tebranish chastotalari kuzatildi o’zaro kondensatlanish jarayoni brogan. Degidroasetik kislotasi atsetil gidrazonining IQ spektr ma’lumotiga ko’ra (C=N) bog’ paydo bo’lganligidan bilishimiz mumkin.

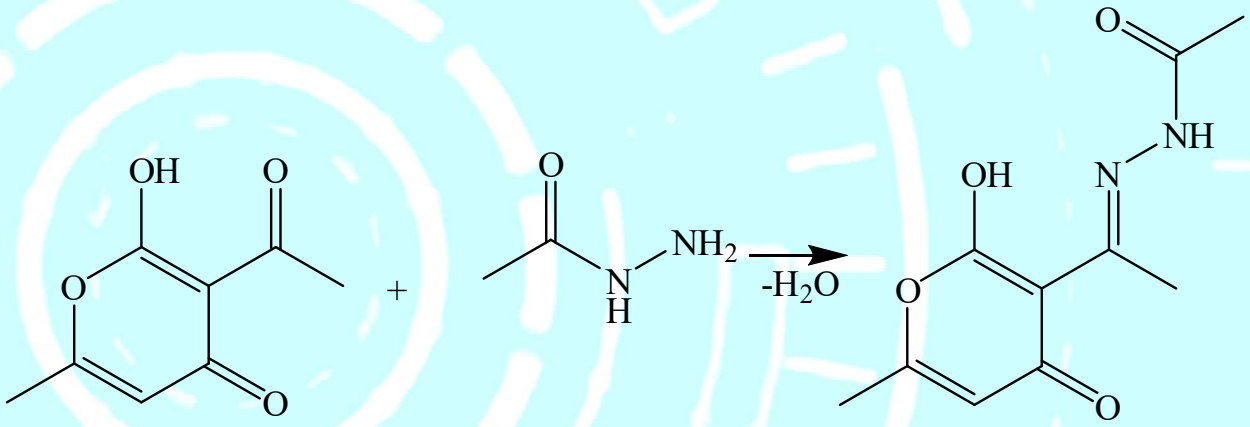


1-rasm. Degidroasetik kislotasining atsetil gidrazonini KBr da presslab olingan IQ spektri

Birikmalarning IQ spektrlarida karrali bog‘larning valent tebranishlari sohasida intensiv yutilish chiziqlari 1630, 1558 va 1490 sm^{-1} da mavjud. 1633 sm^{-}

ISSN 3030-3907

[1] dagi yutilish chizig‘i C=N bog‘ning mavjudligini ko‘rsatadi, qolgan yutilish chiziqlari N–H bog‘ining va boshqa bog’larning deformatsion tebranishlariga tegishli hisoblanadi.



IQ spektrlari esa gidrazonlarning IQ spektrida N–H, C=O, C=N, hamda fenolik –OH guruhlariga oid cho‘zilish tebranishlari yaqqol namoyon bo‘ladi. Olgan moddaning yuqoridagi sxema bo’yicha reaksiya amalga oshganligini RSA usulida ham o’rganilgan.

Dehidroasetik kislota (DHA) bilan atsetogidrazid o‘rtasidagi reaksiyadan olingan gidrazon hosilasi — bu C=N–NH–CO fragmentiga ega, elektron donor va akseptor markazlari bo‘lgan faol organik ligand turiga kiradi. Shuning uchun u ko‘plab ilmiy va amaliy sohalarda ishlatilishi mumkin.

DHA asosidagi gidrazonlar azometin (C=N) va karbonil (C=O) markazlari orqali 3d-metallar (Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II) va Fe(III)) bilan oson kompleks hosil qiladi.Bunday komplekslar katalizator, antibakterial, antikorroziya, va ferment modellashtiruvchi tizimlar sifatida ishlatish mumkin.Gidrazonlar ko‘plab tadqiqotlarda antimikrob, antifungal, antivirus, antituberkulyoz, hamda antikanser (o‘simtaga qarshi) faollikka ega ekanligi aniqlangan.C=N guruhiga ega gidrazonlar selektiv xelat hosil qiluvchi reagentlar sifatida metall ionlarini (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) aniqlashda qo‘llaniladi.Ular kolorimetrik tahlil uchun ham ishlatiladi — ya’ni metall bilan bog‘langanda eritmaning rangi o‘zgaradi.

Gidrazon skeleti ko‘plab dori moddalarning farmakofor fragmenti hisoblanadi.Bunday birikmalar antioksidant xususiyat ko‘rsatadi va biologik faol kompleks dorilar sintezida ishlatiladi. DHA-gidrazon komplekslari oksidlanish-qaytarilish (redoks) jarayonlarini tezlashtiruvchi katalizator sifatida ham qo’llanilishi mumkin.

Xulosa qilib aytganda olingan birikmaning tuzilishi IQ va ^1H YaMR spektroskopiya usullari yordamida tahlil qilindi. IQ spektrida 1630–1652 sm^{-1} da C=N valent tebranish chizig‘ining paydo bo‘lishi gidrazon bog‘ining hosil bo‘lganini tasdiqlaydi. Shuningdek, 3332 sm^{-1} (N–H), 1250 sm^{-1} (C–O) sohalardagi tebranishlar DHA fragmentining saqlanib qolganini ko‘rsatadi.

ISSN 3030-3907

^{1}H YaMR spektrida 2,2–2,4 ppm oralig‘ida –CH_3 guruhlari, 7,5–8,2 ppm da =CH–N protoni va 10,5–11,8 ppm da –NH signallarining mavjudligi kuzatildi. Ushbu ma’lumotlar IR natijalari bilan to‘liq mos keladi hamda DHA va atsetogidrazid o‘rtasida C=N gidrazon bog‘i hosil bo‘lganini tasdiqlaydi.

Tadqiqot natijalari shuni ko‘rsatadiki, degidroasetik kislota asosida sintez qilingan gidrazonlar barqaror tuzilishga ega bo‘lib, ularning kelgusida 3d-metallar bilan koordinatsion komplekslar sintezida ligand sifatida qo‘llanishi mumkin.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.- Ташкент.- Нишон-ношир.- 2016.- 350 с.
2. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров; их строение и свойства : Дис. … канд.хим.наук.- Т.: БГУ.- 2019.- 120 с.
3. Умаров Б.Б., Ларин Г.М., Якимович С.И., Минин В.В., Парпиев Н.А. Синтез и спектры комплексов меди(II) на основе ароилгидразонв формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журн.- 1993.- № 3.- С. 12-14.
4. Гайбуллаев Х.С., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Комплексы никеля(II) на основе ацил-, ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журнал.- 1994.- № 3.- С. 12-16.
5. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование пара-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // Современные технологии и инновации горно–металлургической отрасли.- НавГГИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.
6. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров // Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки”. Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.
7. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №12(54).- С. 50-53.
8. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Бахронова Д.А. Темплатный синтез комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты // Международная конференция “Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых

ISSN 3030-3907

соединений. Нефтехимия. Катализ" Посвящается 100-летию Национального университета Узбекистана и 80-летию со дня рождения профессора Т.С. Сирлибаева.- 14-17 ноября. 2018.- Ташкент.- С. 305-306.
9. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии.- СПб.- Изд-во СП(б)ГУ.- 1995.- 264 с.
10. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. Fundamentals of Analytical Chemistry. Brooks // Cole C, Cengage Learning. - 2014. - 958 p.
11. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A., Sevinchov N.G., Parpiev N. A., and Aleksandrov G.G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) Complex Based on 2-Trifluoroacetylcyclo-alkanone Benzoylhydrazones. ISSN 1070 3284, Russian Journal of Coordination Chemistry, 2014, Vol. 40, No. 7, pp. 474-477.
12. Liu, J.; Xue, J.; Yang, G.-P.; Dang, L.-L.; Ma, L.-F.; Li, D.-S.; Wang, Y.-Y. Recent advances of functional heterometallic-organic framework (HMOF) materials: Design strategies and applications. Coord. Chem. Rev. 2022, 463, 214521.
13. Nehra, K.; Dalal, A.; Hooda, A.; Bhagwan, S.; Saini, R.K.; Mari, B.; Kumar, S.; Singh, D. Lanthanides β-diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. J. Mol. Struct. 2022, 1249, 131531.

ISSN 3030-3907