PARA-ALMASHINGAN AROILSIRKA ALDEGIDLARI BILAN BENZOILGIDRAZIN KONDENSATLANISH MAHSULOTLARI TAUTOMERIYASI

Halimova Hulkar Amin qizi

Buxoro davlat universiteti, 2-kurs kumyo yo‘nalish talabasi

Аннотация. Из конденсации пара-замещённых ароилуксусных альдегидов с бензоилгидразином были получены новые органические соединения (H_2L^{1-5}). Структуры синтезированных лигандов в растворе и твёрдом состоянии были исследованы с использованием ^1H ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Ключевые слова: пара-замещённый ароилуксусных альдегидов, бензоилгидразид, гидразон, енгидразин, циклический 5-гидроксипиразолин, асимметричный, конфигурация, диастереотопный, константа спин-спинового взаимодействия.

Annotatsiya. Para-almashingan aroilsirka aldegidlar bilan benzoilgidrazinni o‘zaro kondensatlanishidan (H_2L^{1-5}) yangi organik birikmalar olindi. Sintez qilingan ligandlar eritmada va qattiq holatdagi tuzilishi ^1H YaMR spektroskopiya va PSA tadqiqot usullari yordamida o‘rganildi.

Kalit so‘zlar: para-almashingan aroilsirka aldegid, benzoilgidrazid, gidrazon, engidrazin, halqali 5-gidroksipirazolin, asimmetrik, konfiguratsiya, diastereotop, spin-spin ta’sir konstantasi.

Annotation. New organic compounds (H_2L^{1-5}) were obtained from the condensation of para-substituted aroylsulfonyl aldehydes with benzoylhydrazine. The structures of the synthesized ligands in solution and in the solid state were studied using ^1H NMR spectroscopy and X-ray structural analysis (XRD).

Key words: para-substituted aroylacetic aldehydes, benzoylhydrazide, hydrazone, engydrazine, hydrazine derivative, cyclic 5-hydroxypyrazoline, asymmetric, configuration, diastereotopic, spin–spin coupling constant.

Kirish

Ketoaldegidlarning azotli hosilalari selektiv kompleks hosil qiluvchi xususiyatlari bilan oraliq metallarning analitik reagenti sifatida qo‘llaniladi [1-5]. Ular eritmada turli tautomer shakllarida bo‘lish qobiliyatiga ega; imin va yenamin shakllar orasidagi tautomer muvozanati ancha yillar davomida o‘rganilgan. Bu ishda aroilsirka aldegidlari benzoilgidrazonlari (I–V) misolida ularning chiziqli tautomerlari bilan birga halqali 5-gidroksipirazolin shaklda bo‘lishi mumkinligi muhokama qilinadi:

ISSN 3030-3907

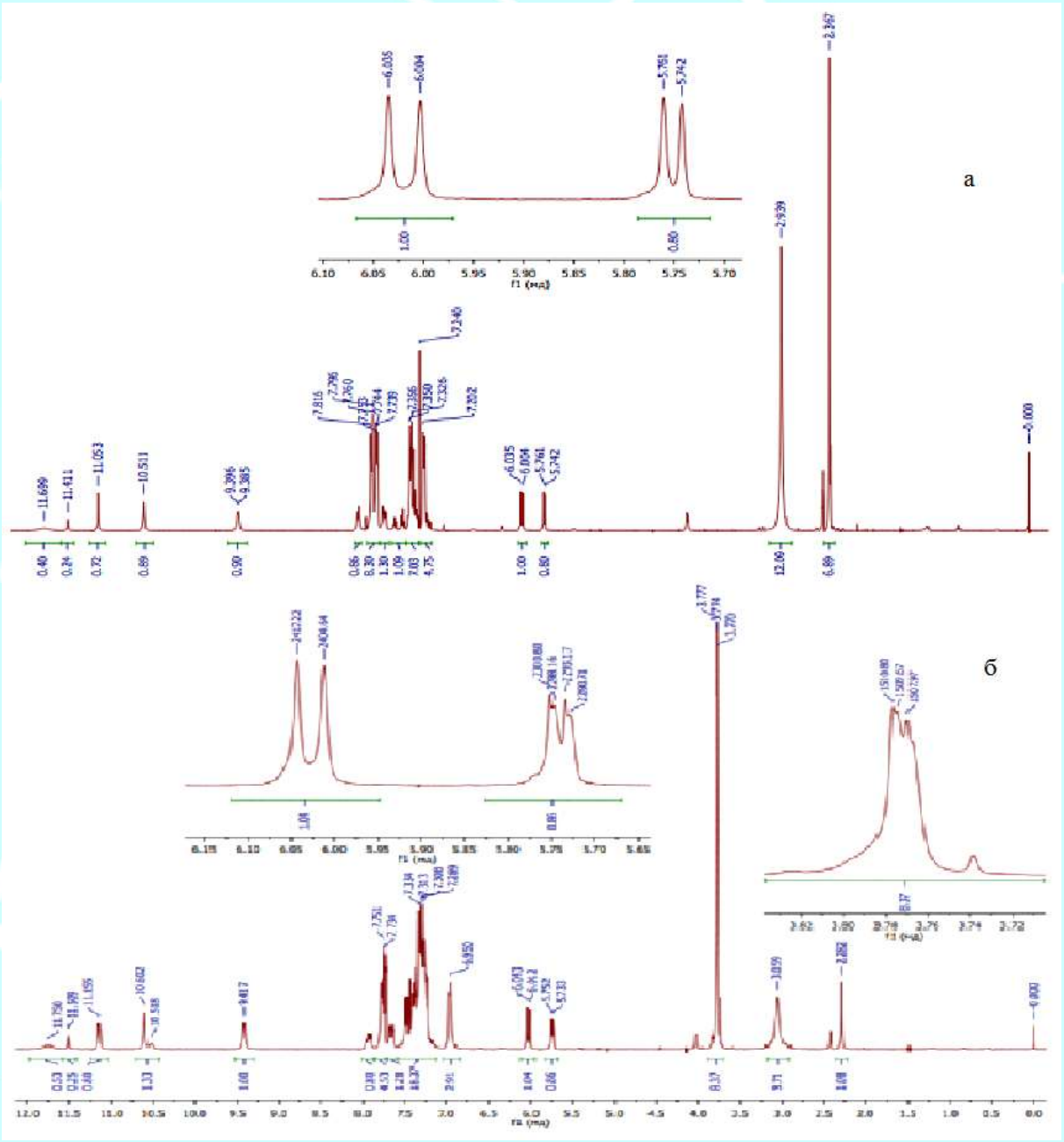
A Б[1]

B Б[2]

X = CH_3O (I), CH_3 (II), H (III), Br (IV), NO_2 (V).

Sintez qilingan birikmalarning piridin-d_5 dagi eritmasi gidrazon (A), *sis* (Б[1])- va *trans* (Б[2])-engidrazin hamda halqali 5-gidroksipirazolin (B) shakllarda mavjud bo‘lsa ham, yengidrazin shakl asosiy qismni tashkil etadi [6-9]. DMSO-d_6 erituvchisida bu tautomeriya buzilib, I–V birikmalar asosan gidrazon (A) va yengidrazin (Б) shaklning konfiguratsion izomerlari orasidagi muvozanatdan iborat, ammo halqali shakl (B) atigi bir necha foizdan iboratdir. Organik birikmalar tarkibidagi β-dikarbonil komponentining aromatik yadrosi *para*-holatidagi vodorod atomi o‘rniga elektronakseptor o‘rinbosarlarning kiritilishi yengidrazin (Б) tautomer miqdorini oshiradi, biroq uning konfiguratsion (Б[1] va Б[2]) izomeriyasi orasidagi muvozanat ko‘rsatilgan o‘rinbosarlarning elektron va fazoviy tabiati bilan belgilanadi.

ISSN 3030-3907



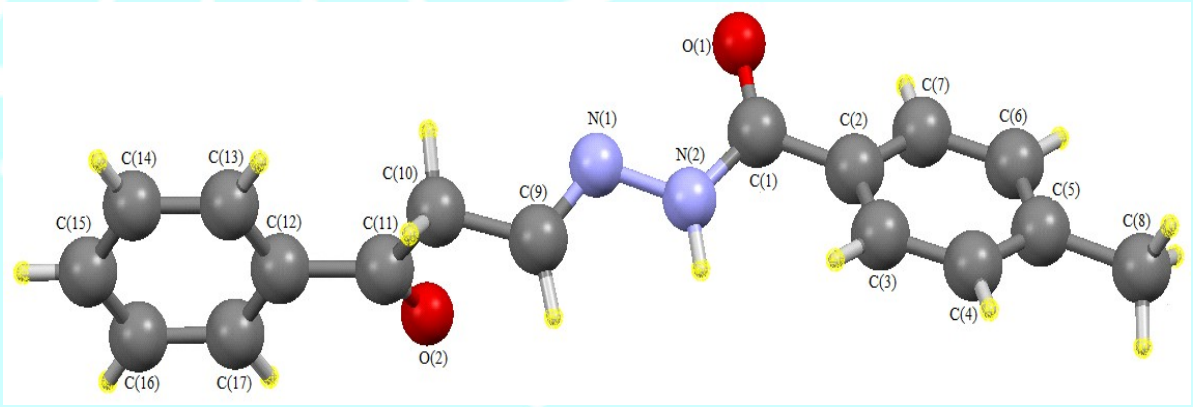
1-rasm. 3-Fenil-3-oksopropion aldegidi *para*-metilbenzoilgidrazoni-(H_2L^3) – a va 3-фенил-3-oksopropion aldegidi *p*-metoksibenzoilgidrazoni (H_2L^1) – b ning CCl_4+DMSO-d_6 eritmasidagi ^{1}H YaMR spektri

Benzoilsirka aldegidi benzoilgidrazoni (H_2L^3) ning DMSO-d_6 dagi yangi tayyorlangan eritmasi ^{1}H YaMR spektri olinganda gidrazon shakldagi CH_2-fragment protonlari δ 4,14 m.h. maydonida spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) J_{HH} = 5,5 Gs. bo'lgan dublet shaklidagi signal namoyon qiladi, molekuladagi amid fragmentining (O=C–N–H) protonidan δ 11,71 m.h. sohasida singlet signal kuzatiladi (1-rasm). *Sis*-yengidrazin (Б^1) shaklga tegishli HC=CH protoni δ 5,90 m.h. hamda N^{1}H va N^{2}H protonlaridan tegishli ravishda δ 11,71 va 10,92 m.h. maydonlarida dublet (J_{HH} = 7,5 Gs.) signal qayd qilinsa, trans-yengidrazin (Б^2) shakl protonlari – δ 6,13 m.h. (HC=CH, J_{HH} = 13,0 Gs.), δ 9,57 m.h. (N^{1}H) va δ

ISSN 3030-3907

10,92 m.h. (N^2H) maydonlarida rezonanslashadi. Shu birikmaning piridin-5 eritmasida olingan ^1H YaMR spektrining o‘ziga xosligi shundaki, halqali 5-gidroksi-pirazolin (B) shaklga xos 1-atsilpirazolin fragmentning 4-uglerod atomi bilan bog‘langan ikkita proton o‘zaro fazoviy noekvivalent bo‘lgani uchun ularning magnit qurshovi o‘zgarib, kimyoviy ekvivalentligini ham yo‘qotadi. Buning sababi pirazolin halqasidagi asimmetrik 5-uglerod atomining halqada borligi 4-metilen uglerod atomi protonlarinining diastereotopligini belgilaydi va bu signallar o‘zida alohida informatsiya tutadi. Bir-biridan farqli ravishda tipik AV-sistema ko‘rinishidagi signallar kuzatiladi; bu signallarning spektrdagi o‘rni δ 2,98 va 3,30 m.h. maydoniga to‘g‘ri keladi, hamda ular orasidagi SSTK qiymati J_{AV} = 20,0 Gs kattalikka teng bo‘ladi [9-11].

Olingan H_2L^3 ligandni qayta kristallash bilan $C_{17}H_{16}N_2O_4$ монокристаллари o‘stirildi va RSA usuli bilan kristallning strukturasi aniqlandi. Ligandning kristallari trigonal singoniyaga mansub bo‘lib, elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega: a = 15,6942(13), b = 12,1515(13), c = 8,0046(10), α = 90, β = 99,853(9), γ = 90°, V = 1504,0(3) Å^3, Z = 4, пр.гр. $P2_1/c$. Rentgenostruktur analiz “***Xcalibur, Oxford Diffraction***” avtomatik difraktometrida o‘tkazildi (λ = 1,5418 Å, Cu*K*α-nurlanish, grafit monoxromator, ω-skanlash, θ_{max} = 75,8°, θ_{min}= 4,6°). Birikmaning strukturasi bevosita usul bilan SHELXS-97 dasturi bo‘yicha ochildi [12,13] va SHELXL -97 dasturi yordamida MNK aniqlandi [14].



2-rasm. 3-Fenil-3-oksopropion aldegidi *p*-metilbenzoligidrazonining (H_2L^3) kristall strukturasi

O(1)–C(1) (1,230 Å), O(2)–C(11) (1,207 Å), N(1)–C(9) (1,249 Å) bog‘larning uzunligiga qaraganda, ular garchi N(2)–C(1) (1,354 Å) bog‘ning uzunligi qolganlaridan farq qilsada, qo‘shbog‘lar hisoblanadi. Qo‘shbog‘ qiymatlaridagi bunday farq, bizning nazarimizda shunday tushuntirish, C=O aldegid fragmentidagi π-bog‘lanish aromatik halqaning yagona π-orbitali bilan π-π-tutash bog‘lanishga kirishadi. C(1) atomi yassi-trigonal konfiguratsiyaga ega bo‘ladi (sp^2-gibrid holat), uning natijasida atomlarning fazoda koplanar joylanishi kuzatiladi (2-rasm, 1-jadval).

ISSN 3030-3907

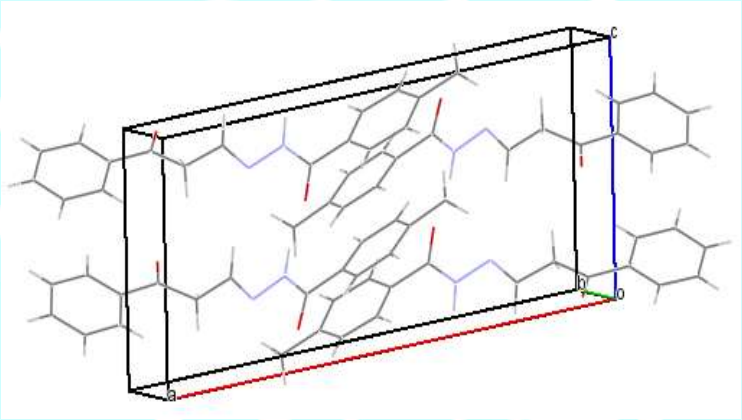
1-jadval.

Benzoilsirka aldegid *para*-metilbenzoilgidrazoni (H_2L^8) kristalidagi valent bog‘lar kattaliklari va valent burchaklari

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

Bu haqda qiymatlari tegishlicha 173,4(4)°, -4,3(6)°, 179,8(4)°, 177,9(5)° ga teng bo‘lgan N(1)N(2)C(1)C(2), N(1)N(2)C(1)O(1), C(1)C(2)C(3)C(4), C(8)C(5)C(6)C(7) torsion burchaklarning kattaliklari ham guvohlik beradi. Shunga o‘xshasha lokallashgan tutash sistema yassi-trigonal C(9) atomi atrofida ham hosil bo‘ladi, u esa molekulaning β-ketoefir qismida u bilan bog‘langan atomlarning koplanar joylanishini ta’minlaydi. 2- va 3-rasmlardan ko‘rinadiki, H_2L^3 ligandning molekulasi haqiqatdan ham chiziqli gidrazon (A_E) shaklda mavjud bo‘ladi [1-3]. H_2L^3 kristallidagi struktura birliklarining joylanishi 3-rasmda ko‘rsatilgan.

ISSN 3030-3907



3-rasm. 3-Fenil-3-oksopropion aldegidi *p*-metilbenzoligidrazoni (H_2L^3) kristallarining *as* tekislikda joylanish proeksiyasi

Shunday qilib, rentgenostruktur tahlil usuli bilan o‘rganish natijasida aniqlandiki, ligandlar qattiq holatda gidrazon (A_E) shaklda mavjud bo‘ladi.

2.-jadval.

3-Fenil-3-oksopropion aldegidi *p*-metilbenzoligidrazoni H_2L^3 kristall strukturasidagi atomlarning “o‘rtacha” tekislikdan og‘ishi (Å)

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

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. Ramazonov S.H., Tursunov M.A., Xudoyberganov O.I. Degidroasetik kislotasi atsetil gidrazonining sintezi, tuzilishi va xossalari. Development of science 2025 / 10 issue 10. volume 5. p 170-175.

4. 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.

5. 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

ISSN 3030-3907

фундаментальным и прикладным проблемам науки". Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.

6. 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 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.

7. Nigina Qahramon Qizi Savriyeva, Murod Amonovich Tursunov, Bakhtiyor Shukrulloyevich Ganiev. Novel [5-Hdroxy-3-phenyl-5-(trifluoromethyl)-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl](phenyl)methanone: Synthesis, Characterization and Computational Analysis. Advanced Journal of Chemistry, Section A, 2026, 9(2), 192-207.

8. Ramazonov S.H., Tursunov M.A., Xudoyberganov O.I. Degidroasetik kislotasi atsetil gidrazonining sintezi, tuzilishi va xossalari. Development of science 2025 / 10 issue 10. volume 5. p 170-175.

9. Husenov Q.Sh., Tursunov M.A., Xudoyarova E.A., Ilhomov A.A. 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota metil efiri aroilgidrazoni asosida Ni(II) va Cu(II) ionlarining kompleks birikmalar sintezi, tuzilishi va xossalari. International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences Vol.3(6), 2025, IF=4.372, ICV 59.69. P. 31-39.

10. Tursunov M.A., Umarov B.B,. Tulisova N.Z. 2,4-dioksopentan kislota etil efirining aroilgidrazonlarining Cu(II) ioni bilan kompleks birikmalari. Development of science 2025 / oktyabr/10. volume 3. p 95-102.

11. Amonov M.M., Tursunov M.A., Boboqulova O.V. 4,4-diftor-1-fenil-1,3-butandion benzoilgidrazoni sintezi, tuzilishi va xossalari. Development of science 2025 / oktyabr/10. volume 3. p 208-214.

12. CrysAlisPro. Oxford Diffraction.- 2007.-Version 1.171.33.40.

13. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr.- 2008.- V. A64.- P. 112-122.

14. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, (1997). Siemens; XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.- 1994.

ISSN 3030-3907