AYRIM BIOGEN 3d-METALLARNING N, O VA S SAQLAGAN TRIDENTAT LIGANDLAR ASOSIDA KOMPLEKS BIRIKMALARI TUZILISHI VA XOSSALAR

Jo‘rayev Aziz Turob o‘g‘li

FJSTI, Tibbiy va biologik kimyo kafedrasi dotsenti, tadqiqotchi

Annotatsiya. Ushbu maqolada oraliq metallarning kompleks birikmalarini olish uchun keng ko‘lamdagi turli terminal o‘rinbosarlar saqlagan ko‘pfunksional polidentat ketoal’degid ligandlarni sintez qilishning samarali usullarini yaratish masalasi chuqur tahlil qilinadi.

Kalit so‘zlar. Tridentat ligandlar, benzoilsirka al’degid aroilgidrazonlari, aroilsirka aldegid, β-ketoal’degid, salitsil al’degid, ketoefir aroilgidrazon, kimyo sanoati, o‘simliklar o‘sishi, paxta, g‘alla, sabzavot.

Аннотация. В данной статье будет проведен углубленный анализ вопроса создания эффективных методов синтеза многофункциональных полидентатных кетоальдегидных лигандов, содержащих широкий спектр различных концевых заместителей для получения комплексных соединений промежуточных металлов.

Ключевые слова. Тридентат лиганды, бензоилсульфоальдегид ароилгидразоны, ароилсульфоальдегид, β-кетоальдегид, салициловый альдегид, кетоэфир ароилгидразон, химическая промышленность, рост растений, хлопок, зерно, овощи.

Abstract. This article analyzes in depth the issue of creating effective methods for synthesizing multifunctional polydentate ketoal'dehyde ligands, which have stored a wide range of different terminal substituents to obtain complex compounds of intermediate metals.

Keywords. Tridentate ligands, benzoylsyrka Al'degid aroilhydrazones, aroilsirka aldehyde, β-ketoal'degid, salicyl Al'degid, ketoefir aroilhydrazon, chemical industry, plant growth, cotton, wheat, vegetable.

Kirish.

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

ISSN 3030-3907

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

ADABIYOTLAR TAHLILI

Sintez qilingan erkin ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolligi, kimyoviy va katalitik xossalari butunlay boshqa yo'nalishlarda o'zgarishini ta'minlaydi. Chunki markaziy atom ligandlarning donor atomlari bilan mustahkam donor-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 "koordi-nastion 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'nalish-larda o'zgartirish bu kundagi kimyogarlar oldiga qo'yilgan muhim muammolar-ning biri hisoblanadi. Shuning uchun ham bu xildagi polifunksional ko'p dentatli ligandlar bilan oraliq metallar koordinasion birikmalari tadqiqoti sintetik kimyo-ning o'ta dolzarb muammosi hisoblanadi [4-7].

β-dikarbonil birikmalar keto-yenol tautomer muvozanatga ega bo'lgan sistemalar hisoblanadi. Oxirgi yillarda olimlarning diqqati *trans*-yenol shaklning paydo bo'lishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatga, yenol shakllarning *o*-atsil hosilalari allotropiyasi muammolariga qaratilmoqda. Oksidlangan uglerod atomlari

ISSN 3030-3907

orasida joylashgan metilen (–CH_2-) guruhi, boshqa organik ligandlardan farqli o‘laroq, H-atomlarining yuqori harakatchanligi va CH-kislotaning xossalariga ega bo‘ladi. Aralash β-dikarbonil birikmalarning atsilgidrazonlari $RCOCH_2COC_6H_4X$ uchun halqa-zanjir muvozanatning mavjud bo‘lishi xarakterlidir, unda 5-gidroksi-pirazolin halqa shaklda, gidrazon yoki yengidrazin shakl esa ochiq tautomer ko‘rinishida namoyon bo‘ladi. Bunday o‘zgarishlar qonuniyatlarining o‘rganilishi ularning fizik-kimyoviy xossalarini talqin qilish uchun zarurdir [4-5].

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Benzoilsirka al’degid (3-fenil-3-oksipropan al’degid) bilan aroilgidrazidlarning o‘zaro kondensatlanish mahsulotlarining geometrik tuzilishi gidrazon, chiziqli yengidrazin va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda bo‘lishi isbotlandi. Ketoal’degidlarning aroilgidrazonlari kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi ($CDCl_3$) eritmasida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer muvozanatda, qutbli erituvchilar DMSO-d_6 dagi eritmasida esa tautomer shakllar yanada murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo‘lishini IQ- va YaMR-^{1}H spektroskopiya usullari yordamida aniqlandi.

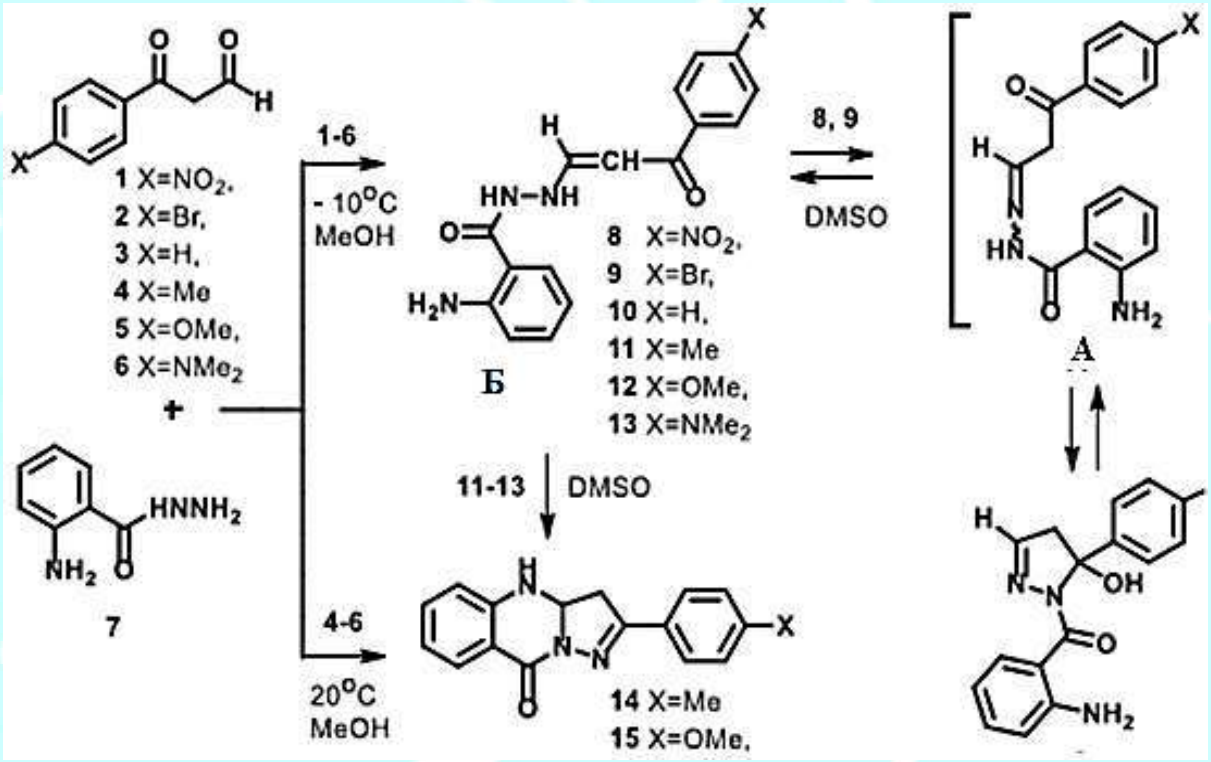
MUHOKAMA VA NATIJALAR

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

Mualliflarning ta’kidlashicha, reaksiya metil spirtida –10°C haroratda olib borilganda, 1:1 molyar nisbatdagi aroilsirka aldegidlarning (1-6) gidrazid (7) bilan o‘zaro ta’sirlanishi formil karbonili (C=O) hisobiga 100%-li regioselektivlik bilan kondensatlanish boradi.

Hosilalar esa (8-13) **Б** engidrazin shaklda ajralib chiqishi kuzatildi. Kondensatlanish mahsulotlarining (8 – X = NO_2, 9 – Br) DMSO-d_6 da xona haroratida saqlanishi natijasida engidrazin **Б** va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin **S** shakllar ishtirokida halqa-zanjir muvozanati qaror topgan. Elektrondonor o‘rinbosarli hosilalarda (11-13) esa uchta kondensirlangan halqali birikmalarga (14-16) to‘liq yoki qisman tautomer muvozonat o‘tishlar sodir bo‘ladi. Bunday tautomer o‘tishlar jarayoni bir qator chiziqli va halqali tuzilishlarni hosil bo‘lishi orqali amalga oshadi [5].

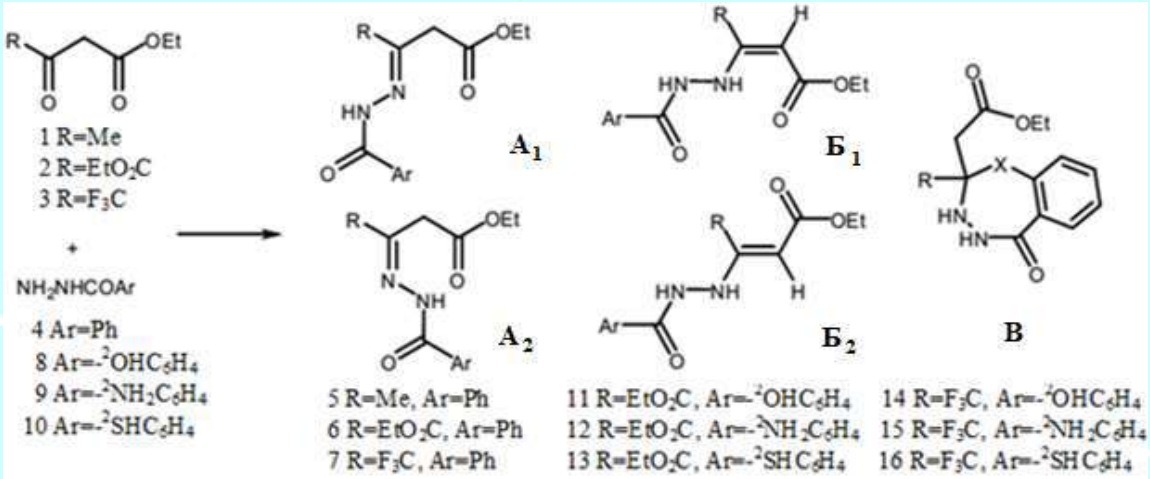
ISSN 3030-3907



1-sxema

Sankt-Peterburg Harbiy-tibbiyot akademiyasining prof. V.V. Alekseev boshchiligidagi tadqiqotchilari [6] ^{1}H va ^{13}C YaMR spektroskopiya usuli bilan quydiagi ilmiy izlanishlarni amalga oshirishdilar, ya'ni atsetosirka efirining aroilgidrazinlari (5) DMSO-d_6 da to'rt komponentli muvozanatni ko'rsatib, ularda gidrazon shaklning A_1, A_2 va engidrazin shaklning $Б_1$, $Б_2$ geometrik tuzilish izomerlari mavjud bo'ladi (2-sxema).

Molekulaning 1,3-dikarbonil qismidagi chetki metil guruhning murakkab efirli (6) yoki triftormetil (7) kabi elektron akseptor guruhga almashtirilishi A gidrazon shaklning to'liq ustunligiga olib keladi. Qo'shimcha nukleofillarni saqlovchi aromatik kislotalar gidrazidlarining (X=O, NH, S) reaksiyalarida etti a'zoli halqali geterotsikl uglerodi ishtirokida halqa-zanjir muvozanat mavjud bo'lishi mumkin. 2-Gidroksi- (11) va 2-aminobenzoy (12) kislotalar gidrazidlari



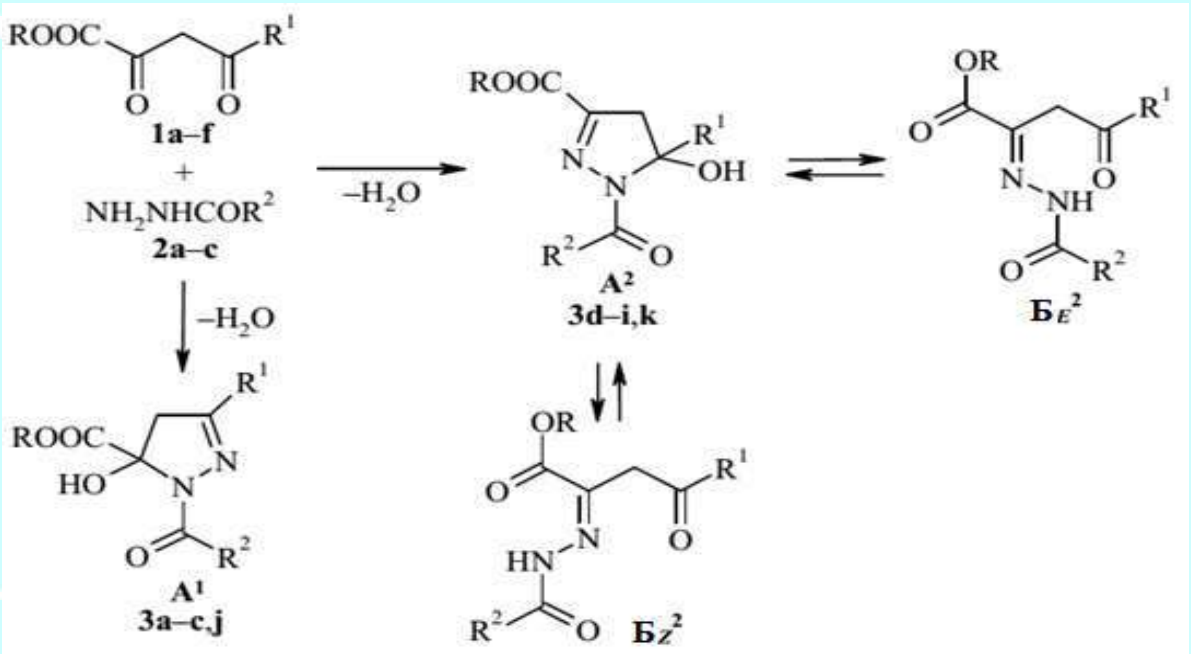
2-sxema

ISSN 3030-3907

Bilan (2) birikmaning kondensatlanish mahsulotlari DMSO-d_6 erituvchida A_1 va A_2 gidrazon shakllari diastereomerlarning aralashmasi sifatida mavjud bo‘ladi, 2-merkaptobenzoy kislotaning gidrazidi (13) bilan kondensatlanish mahsulotida esa halqali etti a’zoli shakl C to‘liq ustun turadi. Triftoratsetosirka efirining tegishli hosilalarida (14-16) ham oxirgi mahsulotlarda A_2 gidrazon shakldan A_2 va C shakllar orasidagi halqa-zanjir muvozanatgi o‘tilishi kuzatiladi; 2-merkaptobenzoy kislota gidrazid (16) bilan kondentsatlanish mahsuloti uchun yana halqali shaklning (C) to‘liq ustunligi kuzatiladi.

Umumiy formulasi $MeOOCCOCH_2COC_6H_4X$ bo‘lgan aroilpirovino kislotasi efirlari bilan gidrazidlarning reaksiyasi murakkab efir guruhiga qo‘shni turgan C=O bog‘ bo‘yicha, aromatik yadroning elektron xossalaridan qat’iy nazar 100%-li regioselektivlik bilan amalga oshadi [6-9].

Alifatik kislotalar efirlari (1a-f) bilan gidrazidlarning (2a-s) reaksiyasi [6] ish mualliflari tomonidan o‘rganildi. Asosiy nukleofil reagent sifatida ular benzoilgidrazinni (2b) qo‘lladilar. Reaksiya yumshoq sharoitda o‘tkazildi, reagentlarning ekvimolyar miqdorlari metil spirtda aralashtirildi. Reaksiyaning oxiriga etganligi yupqa qatlamli xromotografiya (YuQX) usuli yordamida nazorat qilindi. Erituvchi yo‘qotilgandan keyin reaksiya mahsuloti ^1H va ^{13}C YaMR spektroskopiya yordamida tahlil qilindi. Tadqiqotlar ko‘rsatdiki, azotli nukleofillarga ega bo‘lgan ikkita turli tabiatli karbonil guruh C=O bog‘larni saqlovchi nosimmetrik 1,3-dikarbonil birikmalar reaksiyasining regioyo‘naluv-chanligi, ahamiyatsiz deb hisoblangan strukturali tafovutlarda, keskin o‘zgarishi mumkin.

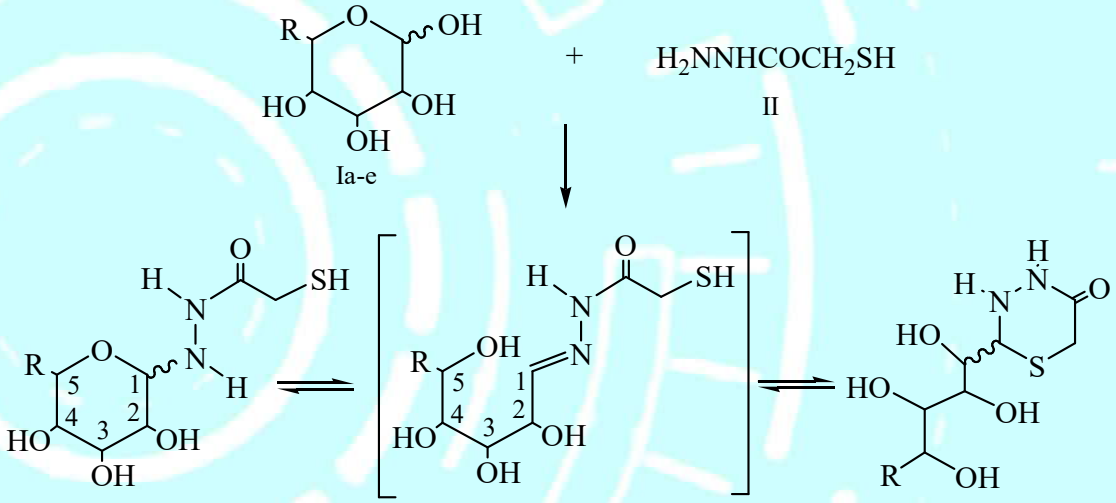


3-sxema

Tioglikol kislota gidrazidlarining bir qator aldozalar bilan ilgari ma’lum bo‘lmagan kondenstalanish mahsulotlarining tuzilishini o‘rganish maqsadida [5]

ISSN 3030-3907

ish mualliflari ularning konfiguratsion izomeriyaga uchrash qobiliyatini hamda tetragidropiran va 1,3,4-tiadiazolin tautomer shakllarda mavjud bo‘lish imkoniyatlarini aniqladilar (4-sxema):

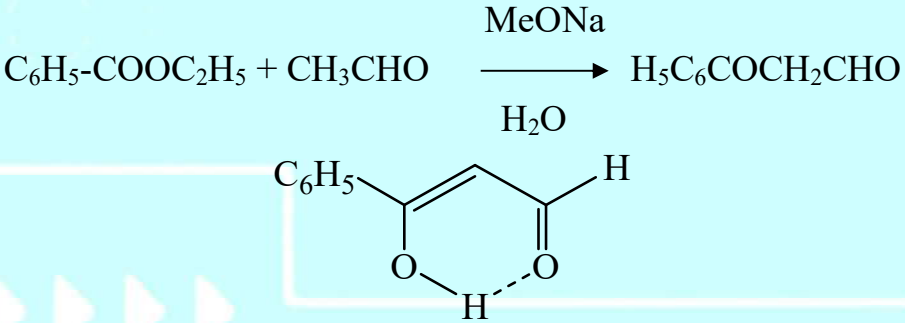


4-sxema

Tioglikol kislota gidrazidining aldozalar bilan D_2O da kondensatlanish mahsulotlarining deyarli hammasida “tetragidropirantiadiazin” murakkab tautomer muvozanat qaror topadi, bu esa eritmalarda bunday olti a’zoli tautomer shakllarning termodinamik barqarorlagini ko‘rsatadi, bundan faqat A tuzilishli ramnoza (III B) mustasno bo‘lib, u eritmada ikkita α,β-stereoizomer shaklda uchraydi. Bu birikmalar radioprotektorli preparatlar va kompleks birikmalarning o‘z-o‘zidan hosil bo‘lish jarayonini nazorat qiluvchi nanozarrachalar tuzilishini va o‘lchamini boshqaradigan asl metallar kolloid zarrachalarining kompleksonlari sifatida qo‘llaniladi [5-10].

Ketoal’degid va ketoefir tipidagi 1,3-dikarbonil birikmalar bilan astilgidrazon hosilalari prototrop, halqa-zanjir va halqa-halqa tautomer muvozanatni o‘rganishda juda muhim perespektiv manba hisoblanadi. Ushbu bitiruv malakaviy ishida aroilgidrazinlar nukleofil reagentlar sifatida tanlangan. Etilbenzoat va atsetal’degid ta’sirlashuvidan benzoilsirka al’degid olindi (5-sxema). PMR spektroskopiyasi orqali olingan namuna 3-fenil-3-oksopropanal keto-yenol shaklida mavjud bo‘ladi.

5-sxema



ISSN 3030-3907

β-dikarbonil birikmalar uchun keto-yenol tautomer muvozanat muhim hisoblanadi. So‘nggi yillarda olimlarning diqqat e’tibori β-dikarbonil birikmalarda *trans*-enol shaklning paydo bo‘lishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatiga, enol shakl hosilalarining O-atsilotropiya muammolariga qaratildi. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan $–CH_2–$ guruh H-atomlarining yuqori harakatchanligiga va CH-kislota xossasiga ega bo‘ladi [7, 44-50].

XULOSA

Ketoal’degid aroilgidrazonlari, ularning tautomeriyasi va tuzilishiga oid ilmiy adabiyotlar keng tahlil qilindi;

benzoilsirka al’degid (3-fenil-3-okso-propanal) bilan aroilgidrazinlarning o‘zaro kondensatlanishidan 4 ta yangi tridentat organik ligandlar sintez qilindi;

olingan polifunksional tridentat organik ligandlarning geometrik tuzilishi gidrazon va chiziqli yengidrazin tautomer shakllarda bo‘lishi kuzatildi. Ketoal’degidlarning aroilgidrazonlari kristall holatda IQ spektrlari tahlili gidrazon(A) tuzilishga ega ekanligini ko‘rsatadi;

sintez qilingan tridentat organik ligandlar deteriylangan xloroformdagi ($CDCl_3$) eritmasida chiziqli gidrazon tautomer muvozanatda, qutbli erituvchilar DMCO-d_6 dagi eritmasida esa tautomer shakl murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo‘lishi YaMR-^{1}H spektroskopiyasi orqali isbotlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

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

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

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

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

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

ISSN 3030-3907

6. Алексеев В.В., Зеров А.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И. Взаимодействие ароилуксусных альдегидов с гидразидом 2-аминобензойной кислоты / Тез. докл. Третьей Всерос. научной конф. с междунар. участием “Успехи синтеза и комплексообразования”.- Москва, Россия.- РУДН.- 21-25 апреля 2014.- С.102.
7. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров. – Ташкент.- Нишон ношир.- 2016. -350 с.
8. Турсунов М. А., Авезов К. Г, Умаров Б. Б., Парпиев Н. А. Спектры ПМР и кристаллическая структура комплекса никел(II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Координационная химия, 2017, том 43, № 2, с. 99–102.
9. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.
10. Tursunov M. A., Avezov K. G., Umarov B. B. and ParpievN. A. 1H NMR Spectra and Crystal Structure of the Nickel(II) Complex with Ethyl 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoate Aroylhydrazones. Russian Journal of Coordination Chemistry, 2017, Vol. 43, No. 2, pp. 93–96.

ISSN 3030-3907