FORMILPINAKOLINNING PARA-ALMASHINGAN AROMATIK KARBON KISLOTA GIDRAZONLARI TAUTOMERIYASI

Jumayeva Marhabo Kamol qizi

Buxoro davlat universiteti kimyo yo'nalishi 3-bosqich talabasi

Annotatsiya: Mazkur tadqiqotda formilpinakolin va para-almashingan aromatik karbon kislotalar gidrazidlari o'rtasidagi kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlarining tuzilmasi o'rganildi. Hosil bo'lgan atsilgidrazonlar qatorida turli tautomer, konfiguratsion va konformatsion muvozanat shakllari aniqlanib, ularning tuzilmalari IQ va PMR spektroskopiya usullari yordamida tahlil qilindi. Erituvchi tabiatining, o'rinbosarlarning elektron xossalarining va molekula tuzilmasining muvozanatdagi shakllar nisbati va turlari ustiga ta'siri o'rganildi. Natijalarga ko'ra, DMSO-d_6 va Py-d_5 eritmalarida yengidrazin shakl ustunlik qilishi, $CDCl_3$ da esa gidrazon shaklning ustuvorligi aniqlandi. Shuningdek, 5-gidroksipirazolin shakl faqat ayrim birikmalar uchun aniqlanib, ularning hosil bo'lishiga akseptor o'rinbosarlarning mavjudligi sabab bo'lishi ko'rsatildi.

Kalit so'zlar:β-Ketoal'degid, aroilgidrazon, formilpinakolin, tautomer muvozanat, yengidrazin, 5-gidroksipirazolin, PMR spektroskopiya, IQ spektroskopiya, konformatsion izomer, konfiguratsion muvozanat.

Аннотация: В данной работе изучена структура продуктов реакции конденсации формилпинаколина с гидразидами паразамещенных ароматических карбоновых кислот. Среди полученных ацилгидразонов были идентифицированы различные таутомерные, конфигурационные и конформационные равновесные формы, а их структуры были проанализированы с помощью ИК- и ПМР-спектроскопии. Изучено влияние природы растворителя, электронных свойств заместителей и молекулярной структуры на пропорции и типы форм в равновесии. По результатам установлено, что в растворах ДМСО-d_6 и Py-d_5 преобладает гидразиновая форма, а в $CDCl_3$ – гидразонная. Было также показано, что 5-гидроксипиразолиновая форма обнаружена лишь для некоторых соединений, а их образование обусловлено наличием акцепторных заместителей.

Ключевые слова: β-кетоальдегид, ароилгидразон, формилпинаколин, таутомерное равновесие, гидразин, 5-гидроксипиразолин, ПМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, конформационный изомер, конфигурационное равновесие.

Annotation: In this study, the structure of the condensation reaction products between formylpinacoline and para-substituted aromatic carboxylic acid hydrazides was studied. Among the resulting acylhydrazones, various tautomeric, configurational and conformational equilibrium forms were identified, and their

ISSN 3030-3907

structures were analyzed using IR and PMR spectroscopy methods. The influence of the nature of the solvent, the electronic properties of the substituents and the molecular structure on the ratio and types of equilibrium forms was studied. According to the results, the predominance of the hydrazine form in DMSO-d_6 and Py-d_5 solutions, and the predominance of the hydrazone form in $CDCl_3$ were determined. Also, the 5-hydroxypyrazoline form was detected only for some compounds, and their formation was shown to be caused by the presence of acceptor substituents.

Keywords: β-Ketoaldehyde, aroylhydrazone, formylpinacoline, tautomeric equilibrium, hydrazine, 5-hydroxypyrazoline, PMR spectroscopy, IR spectroscopy, conformational isomer, configurational equilibrium.

Kirish

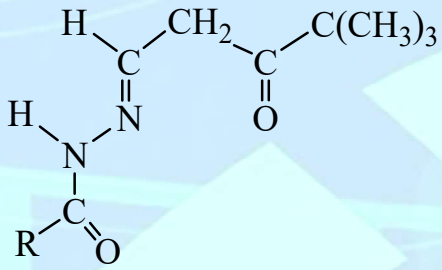
β-dikarbonil birikmalar uchun keto-yenol tautomer muvozanat muhim hisoblanadi. So‘nggi yillarda olimlarning diqqat e’tibori β-dikarbonil birikmalarda *trans*-yenol shaklning paydo bo‘lishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatga, yenol shakl hosilalarining O-atsilotropiya muammolariga qaratilgan. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan (–CH_2–) metilen guruh H-atomlarining yuqori harakatchanligiga va CH- kislota xossasiga ega bo‘ladi.

Halqa-zanjir muvozanatning holatini aniqlovchi omillarni o’rganish maqsadida biz tomonimizdan aromatik karbon kislota gidrazidlarining formilpinakolin bilan o’zaro kondensatlanish mahsulotlari tadqiq qilindi [62]. Formilpinakolin fazoviy tuzilishi jihatidan noqulay bo‘lgan *uchlamchi*-butil radikali mavjudligi natijasida, bizning farazimiz bo’yicha, al’degid karbonili hisobidan kondensatlanish reaksiyasi borishini ta’minlashi kerak. Haqiqatda ham kondensatlanish reaksiyasi C=O-guruh bo‘yicha borib, ular PMR spektroskopiya ma’lumotlariga ko‘ra [1, 3] uchta (А, Б, В) tautomer shakllar aralashmasi ko’rinishida mavjud bo‘ladi.

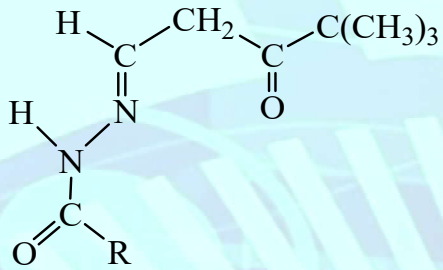
β-Ketoal’degidlarning hosilalari eritmada tautomerlar shakllar aralashmasi ko‘rinishida mavjud bo‘lib, ularning tarkibi atsil- qismdagi o‘rinbosarning tuzilishi va qo‘llaniladigan erituvchining tabiatiga bog’liq bo’ladi[2].

β-Ketoal’degidlar *para*-almashingan aroilgidrazonlarining muayyan tautomer o‘zgarishlarga uchrash qobiliyatini aniqlash maqsadida ushbu ishda biz formilpinakolinning *para*-almashingan aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi o‘rganildi. Kondensatlanish mahsulot-larining tuzilishi qattiq holatda IQ- va eritmadagi tuzilishi PMR spektroskopiyalari yordamida aniqlandi.

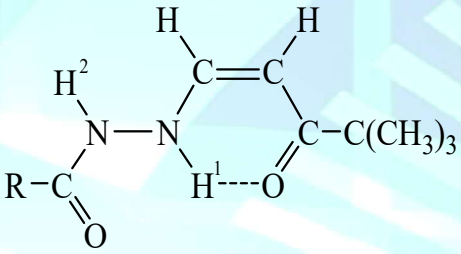
ISSN 3030-3907



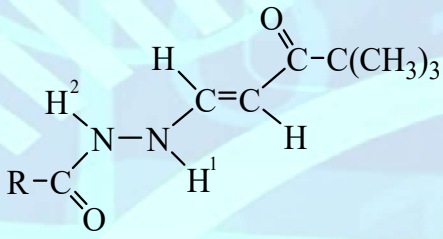
A_Z



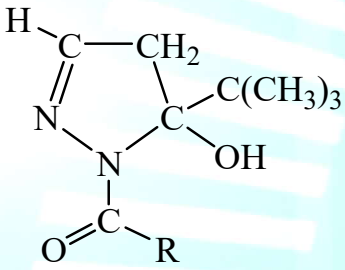
A_E



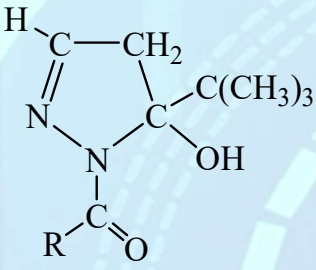
B_Z



B_E



V_Z



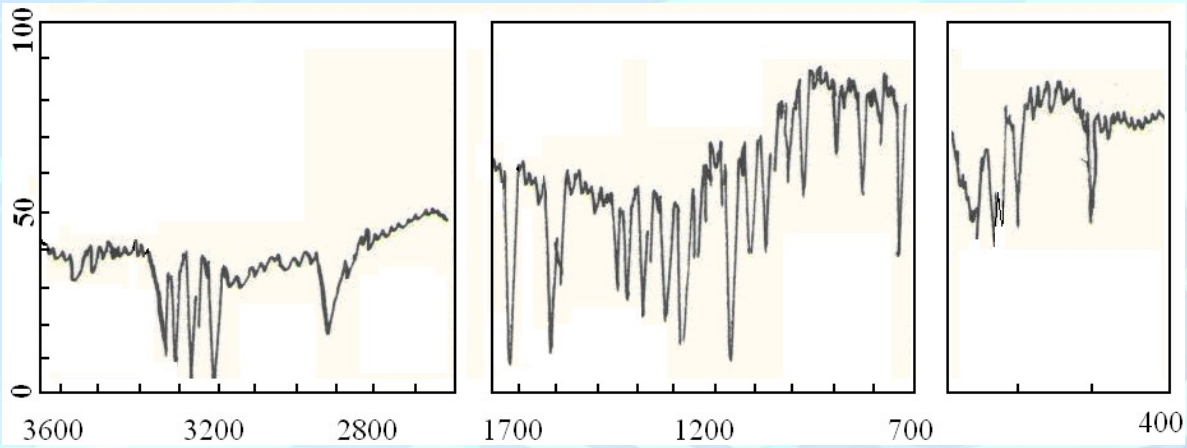
V_E

R=C_6H_5 (H_2L^1), *p*-$CH_3OC_6H_4$ (H_2L^2), *p*-$N(CH_3)_2C_6H_4$ (H_2L^3), *p*-$NO_2C_6H_4$ (H_2L^4), *p*-$CH_3C_6H_4$ (H_2L^5).

Formilpinakolin benzoilgidrazoni (H_2L^1) gidrazon (A), yengidrazin (B) va 5-gidroksipirazolin (V) tautomer shakllarda yoki shu tautomer shakllarning aralashmasi sifatida eritmada mavjud bo‘ladi. Biz H_2L^1 birikmaning tuzilishi IQ- va PMR spektroskopiya usullari yordamida o‘rganildi. H_2L^1 ligandning IQ spektrida karrali (qo’sh) bog‘larning valent tebranish 1560, 1595, 1615, 1638, 1660 va 1720 sm^{-1} sohasida yutilish chiziqlari kuzatildi [2]. (1-rasm, 1-jadval).

Spektrning ko‘rinishi kristall holatdagi gidrazon tuzilishga mos keladi. Masalan, 1720 sm^{-1} sohadagi yutilish chizig‘i tutash bo‘lmagan C=O bog‘ning mavjudligini ko‘rsatadi, qolgan chiziqlar C=O bog‘ning valent tebranishlariga,

ISSN 3030-3907



1-rasm. Presslangan KBr tabletkasida olingan formilpinakolin benzoilgidrazonining (H_2L^1) IQ spektri

benzoil (C_6H_5-CO-) o‘rinbosariga, C=N gidrazon fragmentiga, aromatik halqadagi C-C va C-H bog‘lariga, N–H bog‘ning deformatsion tebranishlariga mansub bo‘ladi. 3215, 3255 va 3280 sm^{-1} sohadagi intensiv chiziqlar esa $\nu_{(N–H)}$ valent tebranishlarga tegishli bo‘ladi.

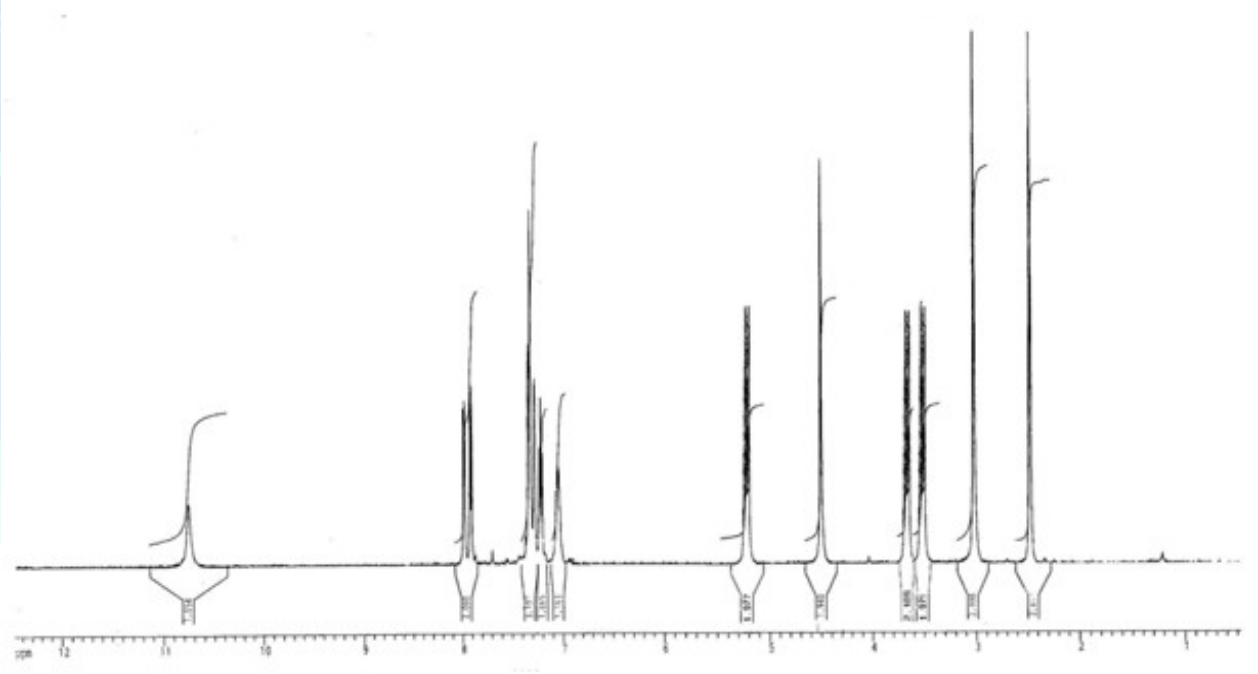
1-jadval.

Formilpinakolin aroilgidrazonlari (H_2L^1-H_2L^5) ning IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (ν, sm^{-1})

Birikmalar	NC=O	C=O	C=N	C–N	N–N	N–H	C–H
H_2L^1	1740	1660	1590	1290	1080	3250	2970
H_2L^2	1735	1665	1586	1280	1080	3260	3050
H_2L^3	1740	1670	1587	1286	1090	3255	3060
H_2L^4	1730	1650	1550	1278	1040	3240	2950
H_2L^5	1730	1650	1550	1275	1045	3240	2960

Formilpinakolinning *para*-almashingan aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari (H_2L^1 - H_2L^5) $CDCl_3$ da olingan PMR spektrlariga qaraganda gidrazon (A) va yengidrazin (B) tautomer shakllarning aralashmasi ko‘rinishida mavjud bo‘lib, ularning har biri bitta fazoviy izomer bilan tasvirlanadi. Gidrazon shakl uchun Z-konformatsiyaga (A_Z), yengidrazin shakl uchun ichki molekulyar xelat vodorod bog‘li funksional guruhlarning *sis*-konfiguratsiya(B_Z) ga xos bo‘ladi. PMR spektrlari, shuningdek IQ spektrlardan kelib chiqadigan xulosalarni tasdiqlaydi. H_2L^1 ning $CDCl_3$ dagi eritmasining PMR spektrida gidrazin shaklga tegishli signallar to‘plami kuzatilib, C=N bog‘iga nisbatan *sin*-konfiguratsiyani (A^1) mavjud ekanligini ko‘rsatadi. (2-rasm)

ISSN 3030-3907



2-rasm. Formilpinakolin benzoilgidrazonning (H_2L^1) $CDCl_3$ dagi eritmasida olingan PMR spektri.

Namuna eritmasi ma’lum vaqt saqlab turilganda yana ikkita rezonans signallar paydo bo‘ladi. Ulardan biri ikkinchi gidrazon shaklning, ikkinchisi *sis*-yengidrazin (B^1) shaklning yuzaga kelishini ko‘rsatadi. Uning *sis*-izomeriyasi to‘g‘risida C=C bog‘ protonlarining signallari dalolat beradi, uning spin-spin ta’sirlanish konstantasi kattaligi δ 5,21 m.h. da J = 8,0 ga teng. Ikkita gidrazon shakllardagi metilen protonlari signallarining holati bir-biridan keskin farq qiladi, chunki molekulalar fragmenti bir-biriga nisbatan turli fazoviy holatda joylashgan bo‘ladi. *Sin*-shaklning (A^1) konformeri uchun –CH_2– va N–H amid guruhi protonlarining signallari tegishlicha δ 3,52 va 10,79 m.h. da namoyon bo‘ladi. *Anti*-konformatsiya (A^2) uchun CH_2-guruh protonlarining signali δ 3,64 m.h. da kuzatiladi, N–H bog‘ protonlarining signali esa, A^2 shaklning miqdori kam bo‘lgani uchun, qayd qilinmaydi. Bu signallarning natijalariga qaraganda, konfiguratsion izomerlar C=N bog‘ga nisbatan hosil bo‘ladi. Spektrlarning ko‘rinishi 4-5 sutkadan keyin deyarli o‘zgarishga uchramaydi, bu esa gidrazon (A) va *sis*-yengidrazin (B^1) shakllar orasida muvozanatning vujudga kelishini ko‘rsatadi. $CDCl_3$ dagi eritmalardan farqli ravishda, DMSO-d_6 dagi eritmalarda PMR spektrlariga muvofiq, *sin*-gidrazon (A^1) hamda *sis*- (B^1) va *trans*-yengidrazin (B^2) shakllari orasida muvozanat o‘rnatiladi. *Trans*-yengidrazin (B^2) shakl ikkita N–H bog‘ va asosiy erituvchining molekulalari orasida molekulalararo vodorod bog‘ (MAVB) hosil bo‘lishi natijasida paydo bo‘ladi. *Sis*-yengidrazin (B^1) shaklda ichki molekulyar vodorod bog‘ (IMVB) xelat halqaning hosil bo‘lishi protonlarning C–N bog‘ga nisbatan *sis*- holatda joylashishi qayd qilib, unga 5,5 Gs

ISSN 3030-3907

ga teng spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) kattaligi mos keladi. *Trans*-yengidrazin (B^2) shaklda bu konstanta 13,0 Gs ga teng, demak unda ko'rsatilgan bog'ga nisbatan *trans*-tuzilishli konformatsion shakl amalga oshadi. Py-d_5 eritmasida sin-gidrazon (A^1) va yengidrazin (B) shakllar orasida muvozanat o'rnatiladi. Yengidrazin shakldagi C=C bog'i protonining signali kengaygan ko'rinishga ega bo'ladi va yaqqol multiplet signallarni namoyon qilmaydi. Bizning fikrimiz bo'yicha, Py-d_5 eritmasida yengidrazin shakl amalga oshib, u bir-biriga aylanib turuvchi *sis*- (B^1) va *trans*-diasteremerlar (B^2) aralashmasi hisoblanadi.

Tautomer tarkibini miqdoriy aniqlash natijalaridan (2-jadval) ko'rish mumkinki, aromatik halqaga akseptor o'rinbosarlarning kiritilishi gidrazon (A) va 5-gidroksipirazolin (V) shakllarning hosil bo'lishiga yordam beradi. Bu shakllarning barqarorligini aniqlovchi omillardan biri π-*p*-π-tutash bog'lanish hisoblanadi. Aromatik halqadagi elektron akseptor o'rinbosarlar N-aroil guruhning akseptorlik qobiliyatini va tegishlicha π-*p*-π-tutash bog'lanish sistemasida elektron ta'sirlanish intensivligini oshiradi. Piridin va DMSO-d_6 da tautomer muvozanat murakkablashadi va E-gidrazon, Z- va E-yengidrazin shakllarni o'z ichiga oladi. Ligandlar piridinda yomon erishini inobatga olsak, aralashmada yengidrazin tautomer shaklning foiz ulushi yuqori bo'ladi. DMSO-d_6 da yengidrazin shaklning ulushi oshadi, bu shaklning konfiguratsion muvozanati E-izomer (B_E) tomon siljiganligini aytishimiz mumkin. Ta'kidlash joizki, kristall holatdagi H_2L^1, H_2L^4, H_2L^5 ligandlar gidrazon (A) tuzilishga ega, aromatik halqasida elektrono-donor o'rinbosarlarni saqlovchi H_2L^2 va H_2L^3 aroilgidrazonlar esa E-yengidrazin (B_E) tautomer shaklda mavjud bo'ladi, $CDCl_3$ da eritilganda esa bu shakl to'liq yo'qoladi. Halqali shakl (V) faqat H_2L^5 birikmasi uchun kuzatiladi, uning miqdori 5% dan yuqori bo'lmaydi.

2-jadval.

Formilpinakolin *para*-almashingan aromatik karbon kislota gidrazonlarining H_2L^1–H_2L^5 DMSO-d_6 eritmasidagi PMR spektri parametrlari (298 K) (δ, m.h.)

Birik-malar	(A_Z) Shakl		(B_Z) Shakl			(B_E) Shakl			A_Z, %	B_Z, %	B_E, %
	CH_2	NH	CH	NH^1	NH^2	CH	NH^1	NH^2			
H_2L^1	3,52	10,79	5,21	11,89	11,09	5,69	9,12	10,25	77	12	–
H_2L^2	3,64	11,04	5,27	11,29	10,94	5,66	9,10	10,66	18	26	56
H_2L^3	3,63	11,04	5,25	11,26	10,91	5,69	9,02	10,61	16	29	55
H_2L^4	3,68	11,01	5,29	11,91	11,10	5,66	9,27	11,10	32	16	52
H_2L^5	3,65	11,02	5,28	11,65	11,11	5,64	9,16	10,61	21	24	55

ISSN 3030-3907

O‘tkazilgan tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, β-ketoal’degidlarning atsilgidrazonlari qatorida turli muvozanatlar turkumini uchratish mumkin (2-jadval), bular: halqali (V) va gidrazon (A) yoki yengidrazin (B) shakllar orasidagi juft halqa-zanjirli muvozanat, uchlamchi halqa-zanjirli muvozanat, chiziqli (A) va (B) shakllar orasidagi tautomer muvozanat, yengidrazin shakl ichidagi Z,E-konfiguratsion muvozanat, gidrazon shakldagi amid bog‘iga nisbatan konformatsion muvozanat va boshqalar. Ba’zi birikmalarning eritmalarida bir-biriga o‘zaro aylanuvchi 5 tagacha strukturalarni uchratish mumkin. Ta’kidlash joizki, bunday muvozanatlar faqatgina bitta o‘rinbosar ishtirokida va atigi uchta erituvchi ishtirokida amalga oshirildi [4].

Olimlar tomonidan ilgari o‘tkazilgan tadqiqotlarga [5-7] muvofiq, ketoal’degidlarning aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari halqa-zanjirli muvozanatni namoyon qilib, unda gidrazon yoki yengidrazin shakllar bilan bir qatorda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin shakl ham ishtirok etadi. Benzoilsirka al’degidning para-almashingan aroilgidrazidlar bilan kondensatlanish mahsulotlarining eritmalarida PMR spektrlarning parametrlari chiziqli: E-gidrazon (AE) va E-yengidrazin (BE va BZ) shakllar ustunlik qilishi haqida ma’lumot beradi [1,4,7].

Shunday qilib, spektral ma’lumotlar shuni ko‘rsatadiki, molekulaning β-ketoal’degidli qismining tuzilishini, erituvchi tabiatini o‘zgartirgan holda, β-ketoal’degidlar atsilgidrazonlari qatorida turli tautomer muvozanatlarni amalga oshirish mumkin. Ularning ba’zilari murakkab bo‘lishi va bir-biriga o‘zaro aylanadigan 5 ta, ba’zan 6 ta tautomer, konfiguratsion va konformatsion shakllarni saqlashi mumkin.

Xulosa

O‘tkazilgan spektral tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, β-ketoal’degidlar asosidagi atsilgidrazonlar turli tautomer shakllarda – gidrazon, yengidrazin va halqali 5-gidroksipirazolin – mavjud bo‘lishi mumkin. Bu muvozanatlar erituvchi tabiatiga, o‘rinbosarlarning elektron ta’siriga va molekulaning fazoviy tuzilishiga bevosita bog‘liq. PMR va IQ spektrlar natijalari muvofiq ravishda sis/trans konformatsiyalar, ichki va molekulalararo vodorod bog‘larning mavjudligini tasdiqlaydi. Ayrim birikmalar eritmalarida beshtagacha o‘zaro aylanuvchi strukturaviy shakllar aniqlangan bo‘lib, bu esa bunday sistemalarning yuqori dinamik va strukturaviy murakkabligidan dalolat beradi. Ushbu natijalar β-dikarbonil birikmalarning strukturaviy xossalari, reaktivligi va potentsial qo‘llanish sohalarini yanada chuqurroq tushunishga xizmat qiladi.

ISSN 3030-3907

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Строение и таутомерия в ряду ацилгидра-зонов бензоилуксусного альдегида // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы разития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 99-101.
2 Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматичес-ких кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы разития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 130-131.
3. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Синтез и строение ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы конференции молодых ученых «Актуальных проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю.Юнусова. Ташкент. 12 марта 2015.- С. 207.
4. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Анварова З.А. Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 105-107 бетлар.
5. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка (II) с ацилгидразонами β-кетоальдегидов. Актуальные проблемы химической технологии. Материалы Респ. Научно-практической конференции. Бухара. 8-9 апреля. 2014. С. 34-36
6. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов С.А. Формилпинаколин ва бензоилсирка альдегид ароилгидразонлари асосидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилишини ИҚ- ва ЭПР спектроскопияси орқали ўрганиш. НамДУ Илмий ахборотномаси. -2019. -№1.- Б. 36-42.
7. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов С.А. Формилпинаколин ва бензоилсирка альдегид ароилгидразонлари асосидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилишини ИҚ- ва ЭПР спектроскопияси орқали ўрганиш. НамДУ Илмий ахборотномаси. -2019. -№1.- Б. 36-42.

ISSN 3030-3907