

3-OKSOBUTAN KISLOTA AMIDI ASOSIDA Zn(II) METALL KOMPLEKSI SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI

¹Sattorova Sarvinoz Zafar qizi, ²Mardonova Gullola Erkin qizi, ³ Xudoyorova E'tibor Axatovna⁴, Abduraxmonov Sayfiddin Fazliddinovich, ⁵Umarov Baqo Bafoevich.

¹Buxoro davlat universiteti tayanch doktoranti, ² Buxoro davlat universiteti talabasi, ³Buxoro davlat universiteti tayanch doktoranti, ⁴Buxoro davlat universiteti dotsenti k.f.f.d. PhD, ⁵Buxoro davlat universiteti professori

e-mail: s.z.sattorova@gmail.com

Annotatsiya: β -diketonlar (1,3-diketonlar) va ular asosidagi metall xelatlar bugungi kunda keng qo'llaniladi. β -ketoamid guruhlari ko'plab tabiiy molekulalarda va terapevtik vositalarda keng tarqalgan. Molekuladagi bir nechta reaksiyon markazga egaligi hamda β -ketoamidlarning noyob tuzilishi ularning organik sintezlarda qo'llanilishini ta'minlaydi. Bunday qo'llanilishi asosan β -ketoamidlarning β -dikarbonil birikmalarining tipik vakillari ekanligi va ularning reaksiyon qobiliyati, tuzilishi va tautomer muvozanati bilan bog'liq. Hozirgi kungacha Li, Cs, Mg, Ce, In, Nb, Sn, V, metallarining β -diketonatlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari sintez qilingan. Biz 3-oksobutan kislota amidi bilan Zn metali asosida kompleks birikmasini sintez qildik.

Kalit so'zlar: β -diketon, xelatlar, β -ketoamid, 3-oksobutan kislota amidi, spektroskopiya.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА Zn(II) НА ОСНОВЕ АМИДА 3-ОКСОБУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация: В настоящее время широко используются β -дикетоны (1,3-дикетоны) и хелаты металлов на их основе. Группы β -кетоамида распространены во многих природных молекулах и терапевтических средствах. Наличие нескольких реакционных центров в молекуле и уникальное строение β -кетоамидов обеспечивают их использование в

органическом синтезе. Такое использование обусловлено главным образом тем, что β -кетоамиды являются типичными представителями β -дикарбонильных соединений и их реакционной способностью, строением и таутомерным балансом. К настоящему времени синтезированы комплексные соединения Li, Cs, Mg, Ce, In, Nb, Sn, V, металлов, образующиеся с β -дикетонатами. Нами синтезировано комплексное соединение на основе металлического Zn с амидом 3-оксобутановой кислоты.

Ключевые слова: β -дикетон, хелаты, β -кетоамид, амид 3-оксобутановой кислоты, спектроскопия.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF Zn(II) METAL COMPLEX BASED ON 3-OXOBUTAN ACID AMIDE

Abstract: β -diketones (1,3-diketones) and metal chelates based on them are widely used today. β -Ketoamide groups are common in many natural molecules and therapeutic agents. Having several reaction centers in the molecule and the unique structure of β -ketoamides ensure their use in organic synthesis. Such use is mainly due to the fact that β -ketoamides are typical representatives of β -dicarbonyl compounds and their reactivity, structure and tautomeric balance. Until now, complex compounds of Li, Cs, Mg, Ce, In, Nb, Sn, V, metals formed with β -diketonates have been synthesized. We have synthesized a complex compound based on Zn metal with 3-oxobutane acid amide.

Key words: β -diketone, chelates, β -ketoamide, 3-oxobutane acid amide, spectroscopy.

KIRISH

Oksobirikmalar ancha rang-barang reaksiyaga kirishish qobiliyatga ega bo'lib oksoguruhning guruhning juft elektronni metallning bo'sh yacheykasiga berish xususiyati uning turli metallar kompleks hosil qilish imkonini beradi. Jumladan oksobirikmalarning muhim vakillari bo'lgan β -diketonlarga juda o'xshash kompleks birikmalar hosil bo'lishida ligand deb qaraladigan β -

ketoamidlarning metall markazlari bilan o'zaro ta'siri bo'yicha bir qator tadqiqotlar mavjud. Shunisi e'tiborga loyiqki, gomoleptik β -ketoamidat komplekslarining sintezi va tuzilishini tavsiflovchi maqolalar nisbatan juda kam.

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYA

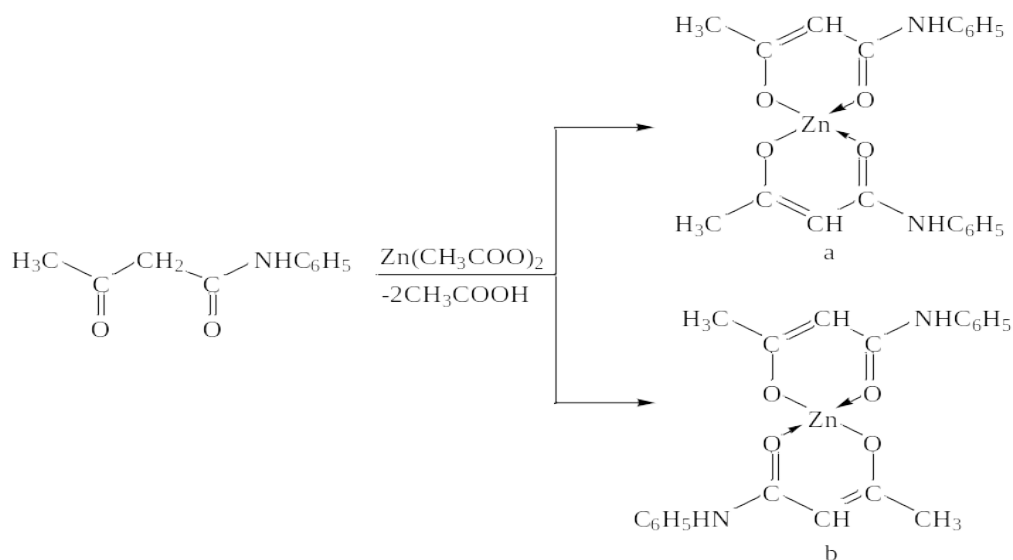
β -diketon komplekslari deyarli barcha metallar uchun ma'lum; bu komplekslar odatda β -diketonni ikki a'zoli xelat ligand sifatida o'z ichiga olishi va tekis olti a'zoli halqa hosil qilish hozirgi vaqtda turli metallarning β -diketonlar bilan ko'plab yangi uchuvchan komplekslari sintez qilinganligi ko'p adabiyotlarda keltirilgan. Hozirgi kungacha Li, Cs, Mg, Ce, In, Nb, Sn, V, metallarining β -diketonlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari sintez qilingan. Organik ligandlar bilan sintez qilingan uchuvchi metall komplekslari uchun kristall va molekulyar tuzilmalar aniqlangan va ularning kondensatsiyalangan fazadagi issiqlik barqarorligi o'rganilgan. β -diketonlar (1,3-diketonlar) va ular asosidagi metall xelatlar bugungi kunda keng qo'llaniladi. 19-asr oxirida asetilasetanilid (β -diketoamid) sintez qilingandan so'ng, uni qo'llash, shuningdek, hosilalarini sintez qilish bo'yicha ishlar boshlandi [1,2].

β -ketoamidlarning tadqiqotlari ko'p o'rganilgan qiziqarli va muhim birikmalar sinfini tashkil qiladi. β -ketoamid guruhlari ko'plab tabiiy molekulalarda va terapevtik vositalarda keng tarqalgan. Molekuladagi bir nechta reaktiv joylarga ega β -ketoamidlarning noyob tuzilishi ularning organik sintezda qo'llanilishini ta'minlaydi. Bunday qo'llanilishi asosan β -ketoamidlarning β -dikarbonil birikmalarining tipik vakillari ekanligi va ularning reaktivligi, tuzilishi va tautomer muvozanati bilan bog'liq[3-6].

NATIJA VA MUHOKAMA

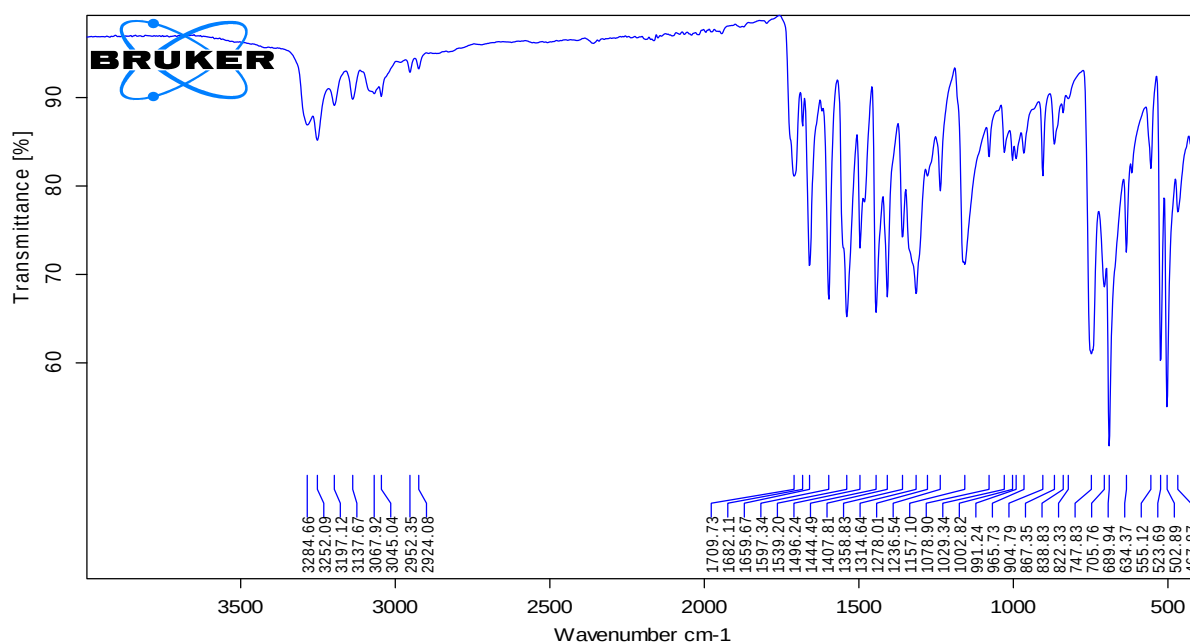
Biz 1,3-diketonlar bilan Zn metali asosida kompleks birikmasini sintez qildik. 3,54 gr (0,02 mol) atsetoatsetanilidning ($C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$) absolyut spirtidagi eritmasiga rux atsetatning $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 2,19 gr (0,01 mol) suvdagi eritmasi qo'shildi va aralashma 30 daqiqa davomida $50^\circ C$ li suv hammomida aralashtirib turildi. Aralashma sovutildi va olingan oq rangli

kompleks birikma filtrlandi. Filtrat dastlab etanol bilan, so'ngra suv bilan yuvildi, havoda quritildi. Reaksiya unumi (90%).



1-sxema

Atsetoatsetanilidning ruxli kompleks birikmasi hosil bo'lgani Bruker IQ spektrometrida tahlil qilindi. Asetoasetanilid boshqa β -dikarbonil birikmalardan farq qilib asosan keto shaklida bo'lib, uning yenol formasi modda tarkibida juda kam miqdorda uchraydi [7-10]. Shunday qilib, uning IQ spektri mos ravishda asetil va amid karbonillari hisobiga $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ va $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ sohalarda intensiv yutilish chiziqlari kuzatiladi (1-rasm). Sintez qilingan birikmaning spektri sis $>\text{C}=\text{C}<$ guruhiga xos bo'lgan $\sim 965 \text{ cm}^{-1}$ sohada ko'zga ko'ringan yutulish chizig'ining borligi kompleks birikma hosil bo'lganligini ko'rsatdi. Asetoasetanilid komplekslarida atsetil va amid karbonillari kompleks hosil bo'lganda chastotalarning sezilarli darajada pasayishini ko'rsatadi [9,8]. Shu sababli, joylashuvi va kengaygan tabiatini hisobga olgan holda, metall kompleksining qisman yenollashgan atsetil va amid karbonil cho'zilish chastotalari deyarli bir xil qiymatlarda yutilib, birlashadi va keng diapazonda namoyon bo'ladi, deb taxmin qilish mumkin.

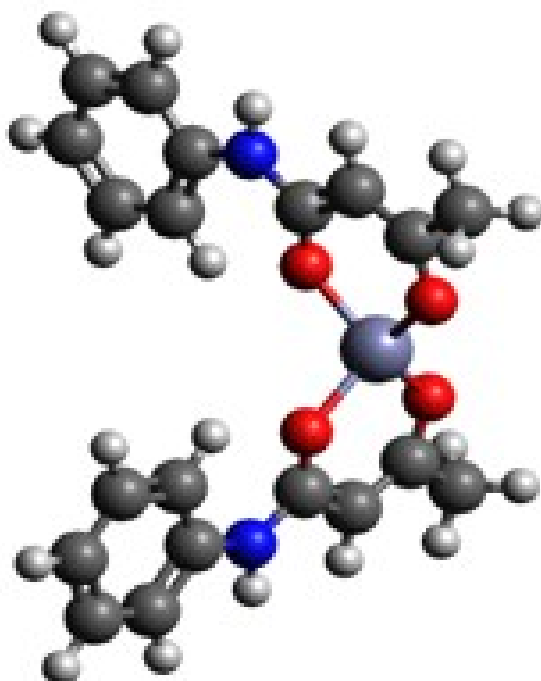


2-rasm. ZnL₂ kompleks birikmasining IQ-spektri

Shunday qilib, $\sim 1660 \text{ sm}^{-1}$ sohada hosil bo'lgan o'rta va kuchli intensivlikdagi valent va valent-deformatsion tebranishlar tarmoqli metall bilan bog'langan dikarbonil funktsiyalariga bog'liqligini tasdiqlaydi. Metall kompleksining spektri $2900\text{-}3200 \text{ sm}^{-1}$ sohada kuchli intensivlikdagi signallarning borligi, bu kompleks hosil bo'lganda yenol protonni metall kationiga almashganligini ko'rsatadi. Karbonil guruhlari 1-strukturadagi kabi metall ionlari bilan bog'lanishdagi ishtiroki Zn-O bog'ining $\sim 460 \text{ sm}^{-1}$ va $\sim 500 \text{ sm}^{-1}$ sohalarda mos ravishda ikkita o'rta va kuchli intensiv yutilish chiziqlari paydo bo'lishi bilan tasdiqlanadi [12-10]. Spekrning $3280\text{-}3285 \text{ sm}^{-1}$ sohasidagi bir qator tebranish chastotalari fenilamin fragmentidagi NH bog'ining simmetrik va antisimmetrik $\nu_{\text{(N-H)}}$ tebranishlarlariga tegishlidir [11-15]. Spekrning $1407\text{-}1600 \text{ sm}^{-1}$ sohalarida qayd qilingan o'rtacha va kuchli intensivlikdagi tebranish chastotalari liganddagi formal jihatdan oddiy va qo'shbog' hisoblangan C=N fragmentlarining valent, deformatsion va valent-deformatsion yutilish chiziqlaridir.

Shuni alohida ta'kidlash joizki, Zn(II) ionining komplekslari bilan Ni(II) va Cu(II) ionlarining kompleks birikmalari solishtirilganda, rux kuchli ichki koordinatsion kuchlanishi hisobidan ligandlar bilan bog'lanish jarayonida tetraedrik og'ishga katta moyilkik mavjud. Buni ligand va kompleks birikmaning IQ-spektrlarini solishtirganimizda ayrim tebranish chastotalarining siljishidan

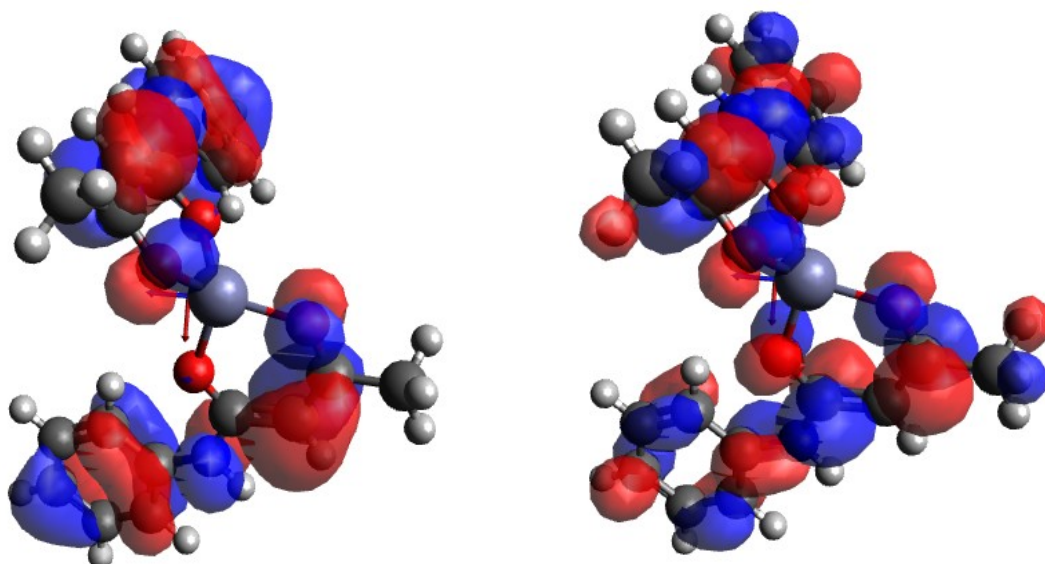
sezishimiz mumkin. Atsetoatsetanilid bidentant bo'lganligi uchun ushbu kompleks birikma tetraedr geometrik tuzilishida bo'lishi IQ-spektri va kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida olingan ma'lumotlar asosida isbotlandi (2-rasm).



2-rasm. ZnL_2 kompleks birikmasining tuzilishi

Hosil qilingan kompleks birikma 1-sxemada ko'rsatilganidek, ikki xil izomer cis va trans holatda hosil bo'lishi mumkin. Kompleks birikma organik erituvchilarda yaxshi eriydi (C_2H_5OH , CH_3OH va h.k), ammo noorganik erituvchilarda qiyin eriydi.

Kvant kimyoviy tadqiqotlari bir necha bosqichda amalga oshirildi: o'rganilayotgan moddaning nazariy modelini ishlab chiqish, fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarni optimallashtirish va hisoblash, olingan natijalarni qayta ishlash va vizualizatsiya qilish. Quyida biz sintez qilgan kompleks birikma($C_{20}H_{22}N_2O_4Zn$)ning hisoblangan kvant-kimyoviy parametrlarining qiymatlari (eV) keltirilgan (3-rasm).



3-rasm. ZnL_2 kompleks molekulasining HOMO (a) va LUMO (b) orbitallari.

HOMO elektronlardan tashkil topgan eng yuqori energiyali molekulyar orbital, LUMO esa bo'sh bo'lgan keyingi eng yuqori energiya orbitalidir. LUMO elektronni qo'zg'atadigan eng past energiya joyidir. HOMO va LUMO yoki HOMO-LUMO bo'shlig'i o'rtasidagi energiya farqi molekulada mavjud bo'lgan elektronlarning eng past energiya qo'zg'alishi hisoblanadi. HOMO-LUMO bo'shlig'i moddaning xususiyatlarini o'zgartiradi: Konyugatsiyalangan π -orbital sistemalarda π -elektronlarining harakatchanligi qanchalik katta bo'lsa, energianing molekula bo'ylab taqsimlanishi uni barqarorlashtiradi.

Kvant kimyoviy parameter	H4L
E_{HOMO} , eV	-5.653
E_{LUMO} , eV	-0.919
$ \Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$, (eV)	-4.734
Ionlanish potentsiallari $I = -E_{\text{HOMO}}$	-5.653

XULOSA

Ushbu tadqiqotda atsetoatsetanilid ishtirokida bitta Zn(II) li yangi kompleks birikma sintez qilindi. Atsetoatsetanilid va u asosida olingan Zn li kompleks birikma elementar tahlil, IQ-spektroskopiya va kvant-kimyoviy hisoblashlar bilan tavsiflandi. IQ-spektroskopiya va kvant-kimyoviy hisoblashlar ma'lumotlari asosida olingan Zn(II) kompleks birikma tetraedr tuzilishga ega. Kompleks

birikmaning kristall holdagi va qutbsiz organik erituvchilarda xelat hosil qiluvchi ligand donor kislorod atomlarining koordinatsiyasi o'zgarmaydi va uning geometrik konfiguratsiyasi bir xilda saqlanib qoladi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. L. G. Bell and J. C. Dabrowiak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 512.
2. B. CORAIN, E. SCANAGATTA, M. BASATO."Coordination Chemistry of fl-Ketoamides: Synthesis of Copper(II) Complexes, X-ray Structure of Bis(1 -N-benzylamino-1,3-butanedionate)copper(II) and Nucleophilic Behavior of the Metal-P-Carbonylenolate Ring toward Cyanogen and Benzoyl Cyanide". *Znorganica Chimica Acta*, 148 (1988) 105-111.
3. Тарасевич Б.Н." ИК спектры основных классов органических соединений". Москва 2012. Ср.40-45.
4. Belcher R., Pravica M., Stephen W., Uden P. S. The Gas Chromatography of Transition-metal chelates of Bisacetylacetone-ethylenedi-imine and its Analogues // *Chem. Comm.*– 1971.– V. 1.– P. 41-42
5. Абдурахмонов С.Ф. Ганиев Б.Ш., Худоярова Э. А. Тухсанов И.П. "Квантово-химический расчет оксоилгидразона салицилового альдегида" *Journal of Science, Research and Teaching* Vol. 2, No. 5, May – 2023.
6. Абдурахмонов С. Ф. и др. Салицил альдегид дикарбон кислота дигидразонларининг молекуляр механик хоссаларини кванткимевий ҳисоблаш //БухДУ магистрантлари ва иктидорли талабалари "Тафаккур ва талкин" мавзусидаги илмий анжумани. – 2020. – Т. 15. – С. 157-162.
7. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразоновжирноароматических альдегидов // *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты*. 2015. №18.
8. Абдурахмонов С. Ф., Умаров Б. Б., Худоярова Э. А. Синтез и исследование методами ИК спектроскопии и квантовой химии малоноилгидразона салицилового альдегида // *Universe: химия и биология*. – 2020. – №. 10-2 (76). – С. 5-9.

9. Krishnankutty K., Ummathur M. B. Metal complexes of 1-phenylamino-7-phenyl-4, 6-heptadiene-1, 3-dione and its Schiff's base //Journal of the Indian Chemical Society. – 2006. – Т. 83. – №. 7. – С. 663-667.
10. Thankarajan N., Sreeman P. Metal chelates of N-alkylacetoacetanilides. – 1981.
11. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. –Ташкент, Фан, 1988
12. Ларин Г. М. Взаимное влияние металлов и лигандов в координационных соединениях //Коорд. хим. – 1993. – Т. 19. – №. 5. – С. 335-357.
13. Kukushkin V. Y., Bokach N. A. Reactivity of ligands //Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – Т. 77. – С. 194-205.
14. Larin G. M. Mutual effect of metals and ligands in coordination compounds //Koordinatsionnaya Khimiya. – 1993. – Т. 19. – №. 5. – С. 335-357.
15. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Synthesis and structure of complex compounds of Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions with benzoylhydrazone para-[bis-1,4-(4,4,4-trifluorobutandione-1,3)]benzene // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2024. 3(117)