

Ro'ziyeva Maftuna Jo'rayevna

Buxoro davlat universiteti o'qituvchisi

E-mail: roziyevamaftuna91@gmail.com

Tursunov Murod Amonovich

Buxoro davlat universiteti professori, k.f.f.d., professor

E-mail: tursunovma@mail.ru

Amonov Muxammad Murod o'g'li

Buxoro davlat universiteti o'qituvchisi

E-mail: amonovmm@mail.ru

UDK 546.4.7+546.56+547.49+547.447

1-(2-FURANIL)-4,4,4-TRIFTORBUTANDION-1,3 BENZOIL GIDRAZONI SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI

Annotatsiya: So'nggi yillarda fan va texnikaning rivojlanishi natijasida, turli kompleks birikmalar asosida tibbiyotda yangi turdagi antimikrob, rakka qarshi, antigel'mint va boshqa xususiyatlariga ega kimyoviy dori vositalar, qishloq xo'jaligida hosildorlikni oshiruvchi biostimulator va zararkunandalarga qarshi kurashish uchun fungitsidlar ishlab chiqarish yo'lga qo'yilmoqda.

Kompleks birikmalar tarkibida biogen metallar saqlashi, ligandlarning turli xil biologik faol funksional guruhlar tutishi, ularning juda past konsentratsiyali eritmalarining yuqori samarali ta'sir etishi, keyingi yillarda kompleks birikmalarga bo'lgan qiziqishning ortishiga sabab bo'lmoqda.

Ushbi ishda 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazoni sintezi, tuzilishi va xossalari o'rganilgan.

Tayanch so'zlar: 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3, benzoilgidrazon, tautomer, gidrazon, yengidrazin va 5-oksipirazolin, elektronakseptor CF_3 -o'rinbosar, elektrondonor furanil guruh, simmetrik va antisimmetrik valent tebranish chastotalar, ikki karra deprotonlanish, ligand.

Рўзиева Мафтуна Жўраевна

Преподаватель Бухарского государственного университета

Турсунов Мурод Амонович

Профессор Бухарского государственного университета, k.f.f.d., professor

Амонов Мухаммад Мурод ўгли

Преподаватель Бухарского государственного университета

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА 1-(2-ФУРАНИЛ)-4,4,4- ТРИФТОРБУТАНДИОН-1,3-БЕНЗОИЛГИДРАЗОНА

Аннотация: В последние годы, в результате развития науки и техники, на основе различных комплексных соединений налажено производство новых видов химических лекарственных средств с антимикробными, противоопухолевыми, антигельминтными и другими свойствами для медицины, а также биостимуляторов, повышающих урожайность, и фунгицидов для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве.

Наличие биогенных металлов в составе комплексных соединений, наличие у лигандов различных биологически активных функциональных групп, высокая эффективность их действия даже в очень низких концентрациях — всё это стало причиной роста интереса к комплексным соединениям в последние годы.

В данной работе изучены синтез, структура и свойства 1-(2-фуранил)-4,4,4-трифторбутандион-1,3-бензоилгидразона.

Ключевые слова: 1-(2-фуранил)-4,4,4-трифторбутандион-1,3, бензоилгидразон, таутомер, гидразон, полугидразин и 5-гидроксипиразолин, электроноакцепторный заместитель CF_3 , электронодонорная фуранильная группа, симметричные и антисимметричные валентные колебательные частоты, двойная депротонация, лиганд.

Maftuna J. Ro'ziyeva

Lecturer at Bukhara State University

Murod A. Tursunov

Professor at Bukhara State University, k.f.f.d., Professor

Muxammad M. Amonov

Lecturer at Bukhara State University

SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF 1-(2-FURANYL)-4,4,4-TRIFLUOROBUTANEDIONE-1,3-BENZOYLHYDRAZONE

Abstract: In recent years, as a result of the advancement of science and technology, the production of new types of chemical drugs based on various coordination compounds has been established. These include agents with antimicrobial, anticancer, anthelmintic, and other properties for use in medicine, as well as biostimulants that enhance crop yields and fungicides for pest control in agriculture.

The presence of biogenic metals in the composition of coordination compounds, the presence of various biologically active functional groups in ligands, and the high efficiency of their action even at very low concentrations have all contributed to the growing interest in coordination compounds in recent years.

This work investigates the synthesis, structure, and properties of 1-(2-furanyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dione benzoylhydrazone.

Key words: 1-(2-furanyl)-4,4,4-trifluorobutane-1,3-dione benzoylhydrazone, tautomer, hydrazone, semicarbazide and 5-hydroxypyrazoline, electron-acceptor CF_3 substituent, electron-donor furanyl group, symmetric and antisymmetric valence vibrational frequencies, double deprotonation, ligand.

Kirish. Aralashmalaridan ayrim metall ionlarni ajratib olish, ligandlar selektivligini oshirish, tirik organizmlarda uchraydigan murakkab tuzilishdagi moddalar modellarini yaratish, ulardagi bioelementlarning ta'sirchanligini o'zgartirish bu kundagi kimyogarlar oldiga qo'yilgan muhim muammolarning biri hisoblanadi. Bu xildagi polifunksional ko'p dentatli ligandlar bilan oraliq metallar koordinatsion birikmalari tadqiqoti muhim hisoblanadi [1].

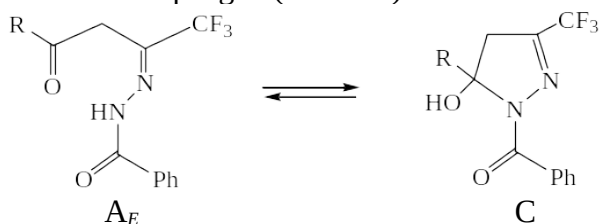
1. Adabiyotlar qismi.

Trifloratsetilatseton yoki NGFGD dikarbonil birikmalarining benzgidrazin va N,N-dimetilgidrazin orasidagi o'zaro nukleofil kondensatlanishi CH_3 -bilan qo'shni bo'lgan karbonil funksiyasi hisobidan amalga oshadi. Pivaloiltrifloratseton misolida bu reaksiya uchlamchi-butil guruh karbonili hisobidan kechadi. Reaksiyaning bunday noregiospetsifik borishi, ehtimol, CF_3 -guruhining $(CH_3)_3C$ -radikaliga nisbatan yuqori elektromanfiyligi va fazoviy hajmi bilan belgilanadi [2, 3]

1,3-dikarbonil birikmalar tarkibiga polifloralkil kabi elektron zichligiga nisbatan kuchli akseptorning kiritilishi molekuladagi har ikki elektrofil markaz-karbonil guruhlari orasidagi fazoviy va elektron noekvivalentlik darajasini tarkibida fluor saqlamagan 1,3-diketonlarga nisbatan keskin oshiradi. Bu o'z navbatida nosimmetrik binukleofillar bilan reaksiyalar so'zsiz bir yo'nalishda borishini ta'kidlaydi. Aslida ham, ko'pgina ilmiy ishlarda mualliflar [4-7] polifloralkil guruhi tutgan nosimmetrik 1,3-diketonlar mono(get)-arilalmashingan gidrazinlar bilan reaksiyaga kirishib, faqatgina bir xil regioizomer pirazollarni ajratib olishgan.

Aroil(getaril) trifloratsetonlarning benzoilgidrazonli hosilalari 1a(II)–5 a(II), 6a(II)–6a(II) trifloratsetil guruhga qo'shni karbonil guruh bilan kondensatlanish mahsulotlari kristall holda

gidrazon (A_E) yoki 5-gidroksi-2-pirazolin (C) tuzilishda ekanligi o'rganilgan va bu tautomerlar (A_E va B) ning $CDCl_3$ dagi eritmaları o'rganilganda, ular orasida halqa-chiziqli muvozanat hosil bo'lgani [8] mualliglar tomonidan aniqlangan (1-sxema):



1a (II)–4a (II), 6a (II), 7a (II) $R=4-ClC_6H_4(2)$, $Ph(3)$, $4-MeC_6H_4(4)$, $4-MeOC_6H_4(5)$, 2-tiyenil(6)
1-sxema

Bu birikmalarning tautomer shakllar orasidagi muvozanat nisbatlari qiymatlari PMR spektrlaridagi signallarning integral intensivliklarini hisoblash bilan isbotlandi. Tautomer shakllar orasidagi muvozanat qiymatlari R o'rinbosarlari elektron tabiatiga bog'liq. Tenoiltrifloratseton hosilalari N-atsil fragmentidagi o'rinbosarlar elektron tabiatining o'zgarishi muvozanat holatiga deyarli ta'sir ko'rsatmaydi. Perftoralkil o'rinbosarga nisbatan uzoqdagi karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari, odatda, chiziqli yengidrazin (B) yoki halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (C) tuzilishga ega ekanligi ta'kidlangan [8].

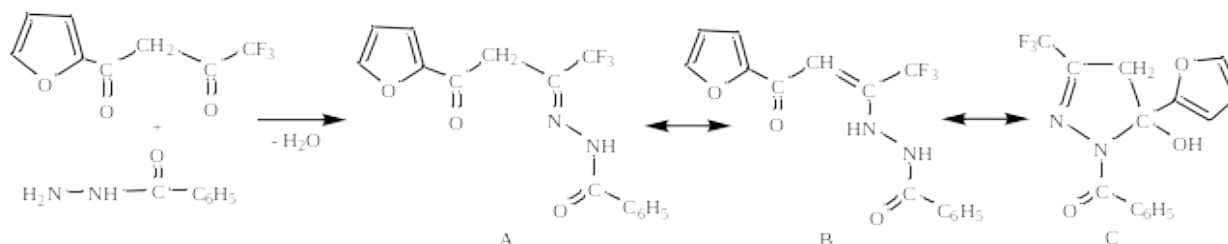
2. Eksperimental qism.

100 ml dumaloq tubli kolbaga 10 g 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 dan (0,0485 mol) va 6,6 g benzoy kislot gidrazididan (0,0485 mol) o'lchab solindi. Ustiga 50 ml DMSO qo'shildi, so'ngra 2,9 g sirka kislot (0,0483 mol) qo'shildi. Kolbaga qaytarma sovutgich ulandi va aralashma $60^{\circ}C$ haroratda reaksiyaga kiritildi va reaksiyaning borishini YQX (yupqa qatlamli xromatografiya) yordamida nazorat qilib borildi. Olingan barcha reagentlar sarflangach, aralashma xona haroratiga qadar sovitildi. Keyin suv qo'shib reaksiya to'xtatildi. Mahsulot etilatsetat bilan 3 marta ekstraktsiya qilindi, so'ng to'yingan tuzli suv bilan yuvildi. Qolgan aralashmadan suvni ajratish uchun suvsizlantirilgan natriy sulfat bilan quritildi, so'ngra qolgan erituvchi bug'latildi. Olingan mahsulot kolonkali xromatograf orqali tozalanib, 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazon ajratib olindi. Mahsulot alohida ravishda Fosfatidiletanolamin/etilsetat (1/2) eritmasida bir necha marta kristallantirib (yuvib), kerakli tozalik darajasiga yetkazildi. Natijada (10,93 g, 69,5%) hosil bo'ldi.

3. Natijalar va ularning muhokamasi

Ftor saqlagan 1,3-diketonlar bilan aroilgidrazonlari prototrop, halqa-zanjir va halqa-halqa tautomer muvozanatni o'rganish uchun muhim ob'ekt hisoblanadi.

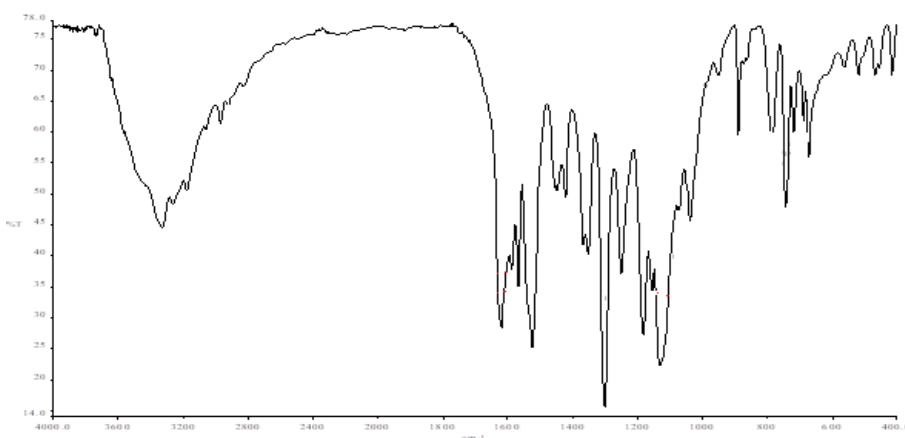
Ftortutgan β -dikarbonil birikmalarning kislot gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi ikki karbonil guruhi hisobidan borishi mumkin. Aromatik kislot gidrazidlari bilan bir tomonidan elektronakseptor CF_3 -o'rinbosari, ikkinchi tomondan elektrondonor furanil guruhi tutgan β -diketonning kondensatlanishi o'rganildi. Tanlangan β -dikarbonil birikma nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgani uchun reaksiya propanol eritmasida olib borishi natijasida kondensatlanish trifloratsitil karbonilidan boradi va natijasida quyidagi pozitsion izomerlar aralashmasi (2-sxema) hosil bo'lishi mumkin [2-4]:



A-gidrazon, B-yengidrazin, C-pirazolin tautomer shakllar
2-sxema

H₂L birikmaning presslangan KBr tabletkasida olingan IQ spektri o'rganilganda qo'shbog'larning valent tebranishlari sohasida bir qator intensiv chiziqlar, shu jumladan 1740 sm⁻¹ dagi yutilish qattiq holatda olingan H₂L birikmasi chiziqli gidrazon shaklga ega va nukleofilning kondensatlanishi murakkab efir guruhning karbonili hisobidan boradi. Bu fikrimizni ~3410-3600 sm⁻¹ sohadagi $\nu_{(O-H)}$ valent tebranishlari va amid guruhiga tegishli 1665 sm⁻¹ sohadagi $\nu_{(C=O)}$ valent tebranishlari yutilish chiziqlarining mavjud bo'lmaganligi isbotlaydi [9-12].

Sintez qilingan ligandning IQ spektrida 1680-1715 sm⁻¹ sohada intensiv (kuchli cho'zilgan) tebranish chizig'i kuzatilib, u olingan reaksiya mahsulotlarida erkin keton va amid tipidagi karbonil guruhi borligidan dalolat beradi. 1620-1600 cm⁻¹ diapazonidagi signal molekuladagi C=N bog'ining mavjudligini tasdiqlaydi. Bu bog' molekuladagi kon'yugatsiyalangan sistemasiga bog'liq holda biroz pastroq chastotada paydo bo'lgan [13]. Aromatik halqalarga xos bo'lgan C=C bog'ning tebranishlari 1520-1460 cm⁻¹ da, C-H bogning valent tebranishlari esa 800-700 cm⁻¹ oralig'ida hosil bo'ldi.



1-rasm. 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazonining (H₂L) IQ presslangan KBr tabletkasida olingan spektri

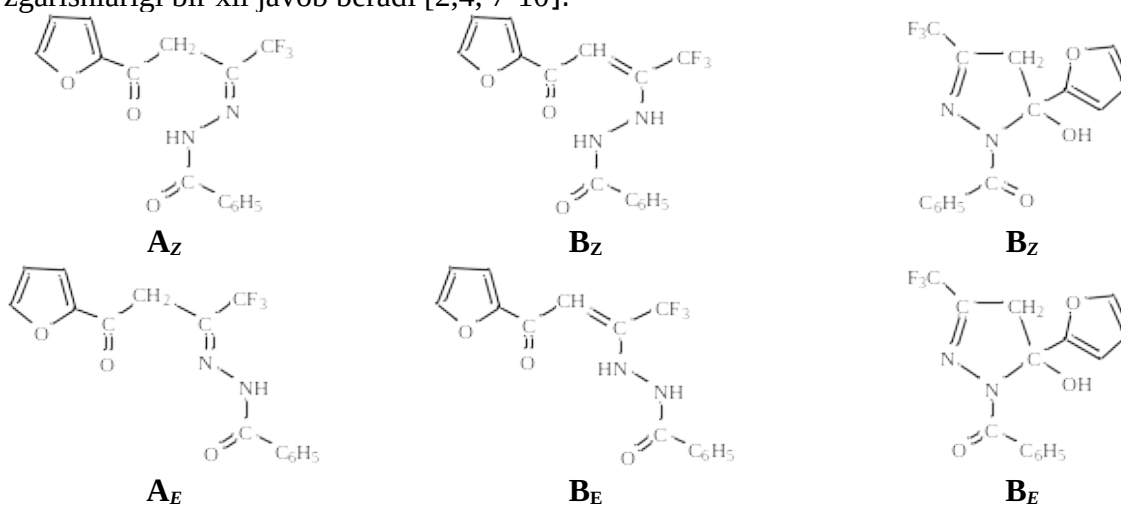
1735-1760 sm⁻¹ sohadagi intensiv yutilish chiziqlari qattiq holatdagi H₂L ligandning gidrazon (A) tuzilishga ega ekanligini ko'rsatadi.

2930 va 3020 sm⁻¹ sohadagi ayrim yutilish chiziqlarini CH₃- va CH-guruhlarining $\nu_{(C-H)}$ valent tebranishlariga mansub ekanligini aytishimiz mumkin. Furan halqasining C-O-C cho'zilish tebranishi 1100-1000 cm⁻¹ sohada kuzatildi, bu esa geterohalqaning mavjudligini tasdiqlaydi [11,13].

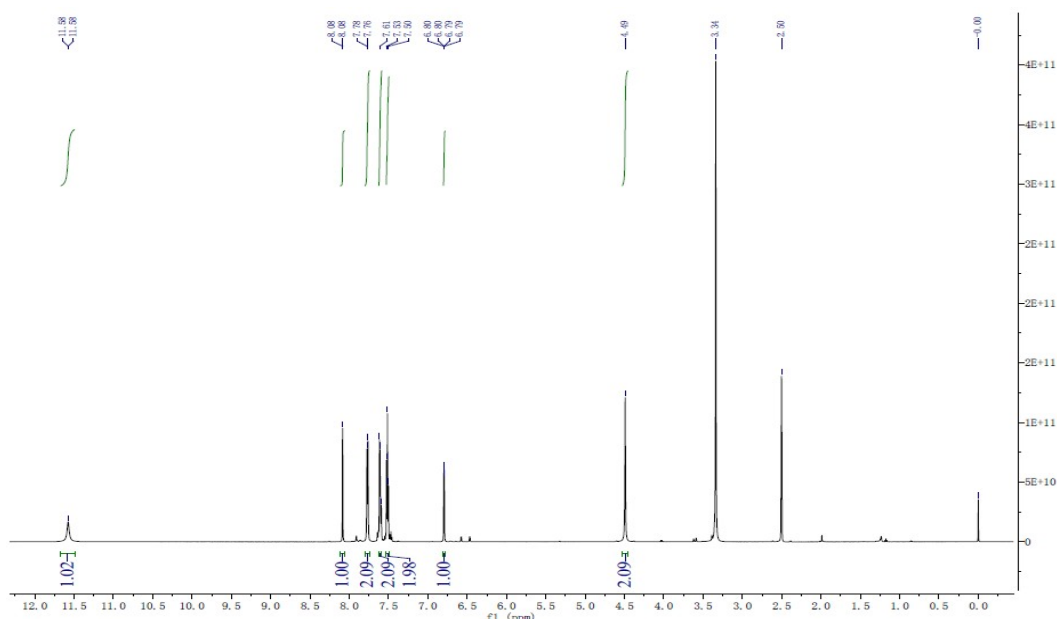
Ftor saqlagan dikarbonil birikmaning aromatik gidrazidi bilan kondensatlanish mahsulotlarini ¹H YaMR spektrlari muhokama qilindi. Eritmalarda konfiguratsion Z, E izomerlarni va halqali 5-oksipirazolin shakllarni o'z ichiga oluvchi muvozanat o'rnatiladi. Bu birikmalarning DMSO-d₆ dagi ¹H YaMR spektrlarida (ular namunalar tayyorlangandan keyin spektrlar darhol olinadi) bittadan rezonans signallar to'plami mavjud bo'lib, u gidrazon (A) shaklning stereoisomerlaridan biriga tegishli hisoblanadi. Namunalar tayyorlangandan keyin bir necha soat o'tgach rezonans signallarning yana bir to'plami paydo bo'ldiki, u gidrazon shaklning ikkinchi stereoisomeriga tegishli ekanligini kuzatishimiz mumkin. Paydo bo'lgan diastereoisomerdagi -NH- protonining signali boshlang'ich stereoisomerning tegishli signaliga nisbatan kuchsizroq maydonlar sohasida joylashadi. Hosil bo'ladigan stereizomer Z-konfiguratsiyaga (A_Z) ega bo'ladi. Z-tuzilish yuzaga kelganda mustahkam ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil bo'lishi mumkin, natijada N-H bog'lanishning signali kuchsiz maydonlar sohasiga siljishini aytishimiz mumkin. Boshlang'ich gidrazon shaklning stereoisomeri E-konfiguratsiyaga (A_E) ko'rinishda ekanligini takidlashimiz lozim.

Halqa-zanjir muvozanat chiziqli gidrazon (A) shakl tomon siljigan, N-aroil radikalning aromatik yadrosiga elektron akseptor o'rinbosarlar kiritilganda uning hissasi, ozroq bo'lsada,

kamayadi. Buni, ya'ni halqa-zanjir muvozanatning aromatik yadrodagi o'rinbosar tabiatiga bog'liq bo'lmashligini oldindan kuzatish mumkin edi. Gidrazon (A) va halqa (B) shakllar bir-biriga yaqin tutash sistemasiga ega bo'lib, ko'rsatilgan o'rinbosarning elektron xossalridagi o'zgarishlarigi bir xil javob beradi [2,4, 7-10].



Sintez qilingan ligandning eritmadagi tautomer holatini o'rganish uchun ^1H YaMR spektroskopik usuldan foydalanildi.



2-rasm. Sintez qilingan 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazonning DMSO- d_6 eritmasida olingan ^1H YaMR spektri.

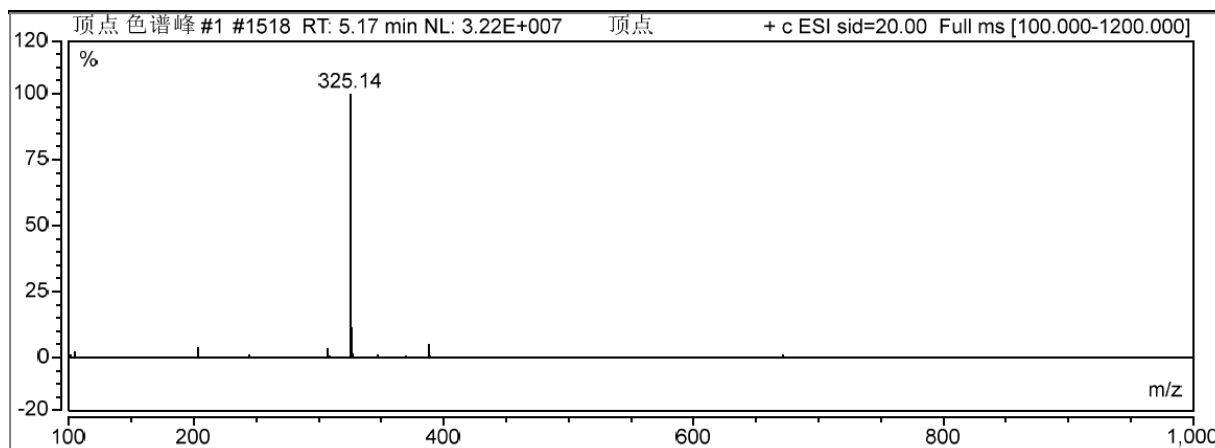
Yangi tayyorlangan DMCO- d_6 da olingan ^1H YaMR spektri (2-rasm) kuzatilganda nisbiy intensivligi 2:1 bo'lgan δ 4,50 va 11,5 m.h. maydonda molekulaning β -diketon qismi bilan bog'langan metil guruhining α -metilen protonlari va NH-guruh protonlariga xos bo'lgan signallar kuzatildi. Fenil guruhi protonlari esa markazlari δ 7,50; 7,76; 7,78 m.h. da joylashgan multiplet signallar ko'rinishida, furanil fragmentining 3 ta protonlari δ 6,79; 6,80 va 8,08 m.h. sohalarda teng intensivlikdagi dublet ko'rinishida qayd etildi. Ular qisman aromatik yadro protonlari signallari bilan qoplanadi. Spekr ko'rinishining vaqt o'tishi bilan o'zgarmasligi bu erituvchida birikmaning faqatgina gidrazon (A) shaklda bo'lib, boshqa (yengidrazin va 5-gidroksi-2-pirazolin) tautomer shakllarga o'tmasligini anglatadi (2-rasm).

1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazonining DMSO- d_6 eritmasida olingan ^1H YaMR spektri vaqt o'tishi bilan o'zgarmaydi, bu erituvchida organik modda

gidrazon (A) tautomer shaklda bo'lib, har xil tautomer va konfiguratsion o'zgarishlar kuzatilmaydi. Triftoimetil o'rinbosari hajmini inobatga olganda, gidrazon shakl asosan YE-konfiguratsion shaklda barqarorlashgan va mavjud bo'ladi. Z-izomer uchun C=N-bog'i bo'yicha molekulada ichki kuchlanish katta bo'lib, u energetik jihatdan noqulay hisoblanadi. β -Diketon qoldiqning γ holatida joylashgan CH₂-guruhdagi ikkita proton signali singlet ko'rinishida δ 4,50 m.h.da qayd etildi. Shuni ta'kidlash joizki, bu holatda AV-sistemaning signali mavjud bo'lmaydi, bu esa ligand halqali tautomer shaklga ega emasligidan dalolat beradi.

Ligandning ¹H YaMR spektrlarida chiziqli yengidrazin tautomerdagi ikkinchi azot atomi protonining signallari qayd qilinmadi, bu esa turli konfiguratsion tuzilishli yengidrazin (B) tautomerning mavjud bo'lmasligini tasdiqlaydi. Eritmada chiziqli gidrazon (A) shaklni namoyon qiladi [10, 12, 14].

1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazonining nisbiy molekulyar massasi va miqdoriy o'rganilishini aniqlash uchun namuna metanol eritmasida YUESX-mass spektrometriyasi orqali tahlil qilindi [14].



3-rasm. Sintez qilingan 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazon birikmaning mass-spektri.

Ligandni mass-spektri bergan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, moddada parchalanish kuzatilmaydi va yaxlit molekulyar ko'rinishida bo'ladi. 325.14 dagi cho'qqi esa to'liq sintez qilingan ligandning nisbiy molekulyar massasiga mos keladi (3-rasm).

Xulosa. 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 bilan benzoik kislota gidrazidining o'zaro kondensatlanish reaksiyasi "yumshoq" (xona harorati, dietil efiri, katalizatorsiz) va "qattiq" (izopropil spirtida qaynatish) sharoitlarda olib borilsa, furanil fragmenti tutgan karbonil guruhi yoki ikkinchi trifloratsetil karbonili hisobidan kondensatlanish ketishi aniqlandi va bu sharoitlar muvofiq qilingan. Bu birikmalar har xil donor atomlari tutgan yangi [N₂O₂] kompleks hosil qiluvchi organik ligandlar sintezi uchun "qurilish materiallari" vazifasini bajaradi.

1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 ni benzoik kislota gidrazidi bilan kondensatlanish mahsuloti eritmada gidrazon, yengidrazin va 5-oksipirazolin tautomer shakllar aralashmasi bo'lib, u halqa-zanjir muvozanat va o'rinbosarning elektron va sterik xossalari orasidagi bog'liqlikni aniqlashga imkon beradi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. - Бухара.- БухГУ.- 2019.- 120 с.
2. Якимович С.И., Николаев В.И., Блохтина С.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов алифатических β -дикарбонильных соединений // Журн. орг. химии.- 1984.- Т. 20.- № 7.- С. 1371-1378.

3. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций – Л.: Химия.- 1974.
4. Якимович С.И., Николаев В.Н., Блохтина С.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов алифатических β -дикарбонильных соединений // Журн. Орг. химии.- 1984.- Т.20.- № 7.- С. 1371-1378.
5. Goering H.L., Eikenberry J.N., Koemer G.S., Lattimer C./J/ Direct determination of enantiomeric Compositions with Optically Active Nuclear Magnetic Resonance Lanthanide Shift Reagents // J.Am.Chem.Soc.- 1974.- V. 96.- P. 1493-1501.
6. Peglion J.-L., Pastor R.-E., Cambon A.-R. Synthese des F-alkylpyrazoles: Identification par RMN de ^{19}F et comparaison avec les homologues hydrocarbones // Bull. Soc. Chim. Fr. - 1980. -№5-6.-P. 309-315.
7. Зеленин К. Н., Солод О. В., Томчин А. В. Новые данные о реакции 1,4-бифункциональных производных гидразина с 1,3-дикетонами // ЖОХ. -1987, - Т. 57. - С. 584-595.
8. Аvezов К.Г. Синтез, строение и свойства комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) на основе производных фторированных β -дикетонров. Дис... PhD по специальности 02.00.01.- Неорганическая химия.- Ташкент.- УзМУ.- 2018.- 120 с.
9. Umarov B.B., Avezov Q.G'., Tursunov M.A., Fizikaviy tadqiqot usullari.: Toshkent, 2020.-334 b.
10. Синтез, ИК- и ЯМР – спектроскопическое исследование ароилгидразонов 1 - (3-фуранила)-4,4,4-трифторбутандиона-1,3 // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Ганиев Б.Ш. [и др.]. 2023. 12(114). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/16387>
11. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.
12. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
13. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений // - М.: МГУ. - 2012. - 55 с.
14. Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R. Fundamentals of Analytical Chemistry. Brooks // Cole C, Cengage Learning. - 2014. - 958 p.