

1,3-DIKARBONIL BIRIKMALARNING AZOTLI HOSILALARI QATORIDAGI PROTOTROP MUVOZANATI

Sherov Sherzod Abdurasulovich

Buxoro davlat tibbiyot instituti Biokimyo kafedrası assistenti

E-mail: sherov.1990@bk.ru

Mardonov Sanjar Yoqub o'g'li

Buxoro davlat tibbiyot instituti Biokimyo kafedrası assistenti

E-mail: lyuba-ali-1988@mail.ru

ANNOTATSIYA

β -dikarbonil birikmalar bilan olib borilgan reaksiyalar natijasida, bir necha xildagi tautomerlar hosil bo'lishi aniqlandi. β -dikarbonil birikmalarning azotli yoki gidrazinli moddalar bilan reaksiyasi natijasida olingan birikmalardagi azot atomining turli xil fazoviy struktura hosil qilishi ma'lum. Tautomerlarning turli xildagi miqdorlarda bo'lishi esa ulardagi o'rinbosarlarning tuzilishiga bevosita bog'liq. Ushbu maqolada olingan moddalarning o'rinbosarlari ularning fazoviy tuzilishiga qanday ta'sir qilishi izohlangan. So'nggi yillarda diketonlar asosida olingan ligandlar va ularning metallokomplekslaridan keng foydalanilmoqda.

Kalit so'zlar: ketoamin, iminoyenol, ketoyenamin, π -akseptor, gidrazon, ρ , π , π – konyugatsiya, Asetoasetat kislota metil efirining N-aroilgidrazonlari.

АННОТАЦИЯ

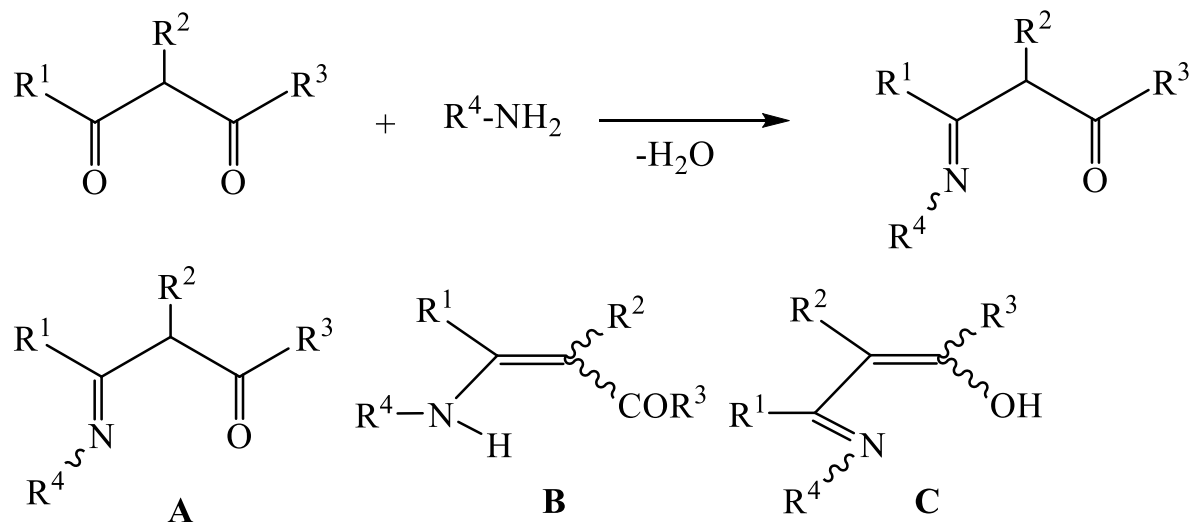
Реакции с β -дикарбонильными соединениями выявили образование нескольких типов таутомеров. Известно, что атом азота в соединениях, полученных взаимодействием β -дикарбонильных соединений с азотистыми или гидразиновыми веществами, образует различные пространственные структуры. Наличие таутомеров в разных количествах напрямую связано со строением их заместителей. В данной статье объясняется, как заместители полученных веществ влияют на их пространственную структуру. В последние годы широко используются лиганды на основе diketонов и их металлокомплексы.

Ключевые слова: ketoamin, иминоенол, кетоенамин, π -акцептор, гидразон, ρ , π , π -сопряжение, N-ароилгидразоны метилового эфира ацетоуксусной кислоты.

KIRISH

Tarkibida qo'shimcha nukleofil funksiyaga ega bo'lmagan β -dikarbonil birikmalarining azot o'z ichiga olgan reagentlar bilan o'zaro ta'siri mahsulotlari

uchun uchta tautomer shakl bo'lishi mumkin - ketoimin A, konyugatsiyalangan ketoamin B va iminoyenol C (1-sxema).



Sxema 1.

Ketoyenamin B va iminoyenol C tautomerlari o'xshash konyugatsiya tizimlariga ega, ammo tautomer C holatida uning hosil bo'lishi kislorod atomida musbat zaryad va azot atomida manfiy zaryad paydo bo'lishini anglatadi, bu ularning nisbiy elektromanfiyligiga deyarli mos kelmaydi.

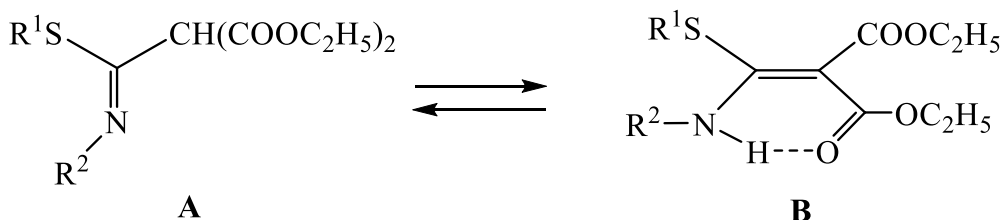
Dikarbonil birikmalarining azotli hosilalari uchun muvozanat, agar kuzatilsa, faqat A va B shakllarini o'z ichiga oladi. Ular konyugatsiyalangan ketoyenamin B shaklida bo'lishga xos tendentsiyaga ega; unda birlamchi aminlar bilan dikarbonil birikmalarining ma'lum kondensatsiyalanish mahsulotlarining katta qismi mavjud [1]. Muvozanatga A shaklini barqarorlashtirish orqali erishiladi, masalan, azot atomida C=N bog'lanishi bilan konyugatsiyaga qodir bo'lgan o'rinbosar yordamida. Shunday qilib, dikarbonil birikmalarining N,N-almashingan gidrazonlar ko'pincha tautomer aralashmalar shaklida mavjud bo'lib, bu erda p,π-bog'lanish gidrazon fragmentida sodir bo'ladi [2]. Ketoyenamin tautomer B ning barqarorligi p, π, π -konyugatsiya tizimining mavjudligi bilan belgilanadi, u azot atomining yagona juft elektronlari, C=C va C=O bog'larini o'z ichiga oladi. Elektron o'zaro ta'sirlarni maksimal darajada amalga oshirish uchun konyugatsiyada ishtirok etadigan elementlarning qat'iy belgilangan fazoviy joylashuvi zarur. Shuning uchun o'rinbosarlarning hajmini oshirish orqali A va B shakllarning energiya darajalarining shunday yaqinlashishiga erishish mumkinki, birinchisi raqobatbardosh bo'ladi. Elektron o'zaro ta'sirlar orqali A shaklini barqarorlashtirish yoki o'rinbosarlar orasidagi sterik o'zaro ta'sirni oshirish orqali B shaklini beqarorlashtirishdan foydalanib, har qanday sinfdagi

dikarbonil birikmalarining azotli hosilalari (u aldo- yoki ketoefirlar, ketoaldegidlar yoki diketonlar) uchun haqiqiy tautomer muvozanatiga erishish mumkin va shu asosda ketoimin-ketoyenamin balansining A va B (imin-yenamin) shakllarini aniqlash. Dikarbonil bo'lagining turli pozitsiyalarida aromatik halqalarga donor o'rnini bosuvchi moddalarning kiritilishi imin tautomer A ga, N-aromatik yadroga esa B tautomeriga yordam berishi ko'rsatilgan [1-3].

MUHOKAMA VA NATIJALAR

Karbonil guruhining uglerod atomidagi α -holatiga π -akseptor o'rinbosarlarining, masalan, efir yoki asil guruhining kiritilishi muvozanatning konyugatsiyalangan B shakliga siljishiga olib keladi [4]. Bunday o'rinbosarning C=N bog'iga ta'siri o'rinbosarning azot atomiga (R^4) tabiatiga bog'liq. Agar ikkinchisi alkil yoki aril guruhi bo'lsa, u holda elektronni tortib oluvchi R^1 o'rinbosarining kiritilishi B tautomeriga yordam beradi [3-6]. Azot atomidagi o'rinbosar N,N-o'rinbosar guruh bo'lsa (gap dikarbonil birikmalarning gidrazonlar haqida ketmoqda), R^1 alkil yoki aril guruhini π -akseptor bilan almashtirish muvozanatni tautomer A tomon siljitadi.

Dikarbonil qismining C=N va C=O bog'laridagi π -elektron-donor o'rinbosarlari, bir nechta bog'lar bilan konyugatsiyaga qodir bo'lib, muvozanatning tautomer A tomon siljishiga olib keladi (2-sxema).

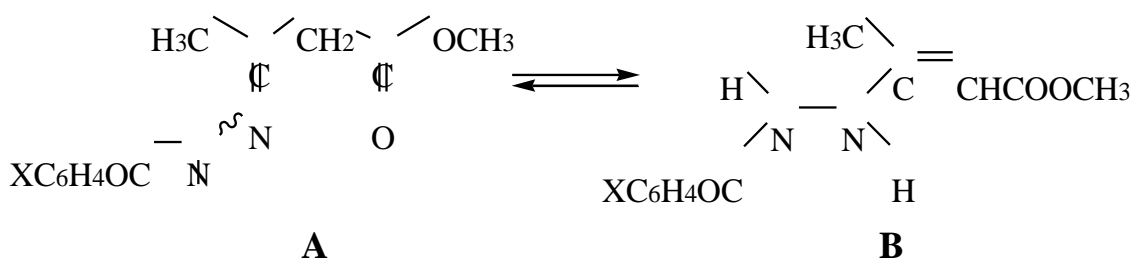


Sxema 2.

Shunday qilib, $RSCOCH(COOC_2H_5)_2$ ko'rinishdagi dikarbonil birikmalarining azotli hosilalari sifatida qaralishi mumkin bo'lgan yuqoridagi S,N-keten atsetallari imin va yenamin shakllari aralashmasi sifatida mavjud [3-4]. Asetoasetat va ayniqsa atsetilmalonat efirlarning tegishli hosilalari yenamin tuzilishga ega [1].

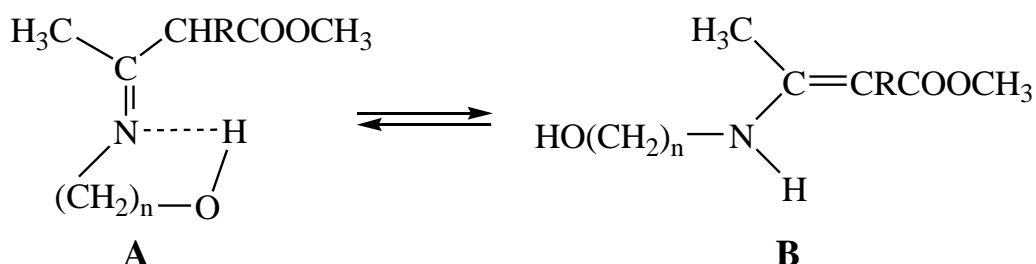
Azot atomida π -donor o'rnini bosuvchining paydo bo'lishi, dikarbonil birikmalarining N-N bilan almashtirilgan gidrazonlari misolida qayta-qayta ko'rsatilgandek, imin tautomerini ma'qullaydi. O'zaro almashtirilgan gidrazonlarning imin shaklini barqarorlashtirish gidrazon fragmenti ichidagi elektron o'zaro ta'sir bilan bog'liq. Ushbu o'zaro ta'sir N-N bog'iga nisbatan ma'lum bir konformatsion konstruksiyani talab qiladi. Dikarbonil birikmalarining N, N-dimetilgidrazonlaridan ikkinchi azot atomida kattaroq o'rinbosarlari bo'lgan gidrazonalarga, masalan, diizopropilgidrazonalarga o'tish har doim A tautomerining ulushini pasayishiga olib keladi [5].

Dikarbonil birikmalarining N-atsilgidrazonlar imin shaklida mavjud bo‘lish tendentsiyasini yanada aniq ko‘rsatadi. Bunda bu shakl π, p, π -konyugatsiya sistemasi $C=N$, ikkinchi azot atomining yakka elektron jufti va atsil guruhining $C=O$ bogi bilan barqarorlashadi [4]. Asetoasetat kislota metil efirining N-aroilgidrazonlari misolida ko‘rsatilgandek, aromatik yadroga qabul qiluvchi o‘rinbosarning kiritilishi, bu konyugatsiyaning intensivligini biroz oshiradi, lekin baribir A imin tautomeriga hissa qo‘shadi [5] (Sxema 3).



Sxema 3.

B shaklidagi yenamining ulushi faqat α o‘rinbosar bo‘lmaganda uglerod atomida karbonil funksiyasi hajmining oshishi bilan ortadi. Boshqa barcha holatlarda, o‘rinbosar hajmining oshishi tautomer B ulushining pasayishiga olib keladi. Konyugatsiyalangan B shaklining yuqori sezuvchanligi juda kutilmoqda, chunki uning hajmining o‘zgarishi C ga nisbatan o‘zaro ta'sirga ta'sir qiladi. $=C$ aloqasi. Nisbatan oddiy $N-C_{sp^2}$ va $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ bog‘lanishlarining o‘zaro ta'sirida ishtirok etadigan azot atomidagi dikarbonil komponentining terminal o‘rinbosarlari hajmining oshishi tautomer B ning deyarli butunlay yo‘q bo‘lib ketishiga olib kelishi mumkin [6].

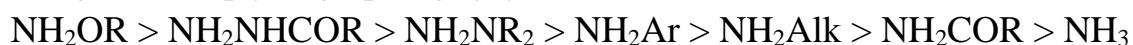


Sxema 4.

Tautomer muvozanat pozitsiyasi haqida ta'sir va mavjud o‘rinbosarlar orasidagi ba'zi o‘ziga xos o‘zaro ta'sirlar. Shunday qilib, ketoefirlarning aminokislotalar bilan kondensatsiyalanish mahsulotlari izosterik birlamchi aminlar bilan kondensatsiyalanish mahsulotlariga qaraganda A imin shaklida bo‘lishga ko‘proq moyillik ko‘rsatadi [5]. Bu yerda tautomer A ga yordam beruvchi omillardan biri

amin qismining OH guruhi va C=N bog'i o'rtasida molekula ichidagi vodorod bog'ining (IMVB) hosil bo'lishidir (4-sxema).

Demak, imin A shaklining raqobatbardoshlik qobiliyati C=N va C=O bog'lanishlarining uglerod atomlariga π -donor o'rinbosarlarining kiritilishi, α - va β -dagi o'rinbosar hajmining oshishi bilan ortadi. dikarbonil komponentining pozitsiyalari va ayniqsa C=O aloqasi bilan. Dikarbonil birikmalar bilan reaksiyaga kirishish mahsulotlarida imin A shaklining paydo bo'lish ehtimoli darajasiga ko'ra, azotli reagentlarni quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:



Ammiak bilan o'zaro ta'sir qilish mahsulotlari faqat yenamim B shaklida bo'ladi; O-alkil(aril)gidroksilaminlar bilan hosilalar, dikarbonil birikmasining tuzilishi va erituvchining tabiatidan qat'i nazar, A imin tuzilishiga ega [4-6]. Dikarbonil birikmalarining boshqa sanab o'tilgan reagentlar bilan reaksiyasi mahsulotlari uchun tautomer muvozanat yaxshi amalga oshirilishi mumkin.

XULOSA

Muhokamalarni davom ettirishda oldimizga perftoralkil o'z ichiga olgan 1,3-diketonlar [4-5] bilan atsilgidrazinlar bilan reaksiyalarini o'rganishda aniqlangan qonuniyatlar qay darajada o'zaro ta'sirga o'tkazilishi mumkinligini aniqlash vazifasi turar edi. 1,3-diketonli bu nukleofillar, ya'ni atsilpirouzum kislotalarning efirlari, shuningdek, kuchli elektron o'z o'rnini bosuvchi alkoksikarbonil guruhini o'z ichiga oladi, lekin perftoralkil o'rnini bosuvchidan birinchi navbatda kichikroq samarali hajmda va biroz pastroq elektron xossalari bilan farqlanadi $\Delta G^\circ(\text{CF}_3)=2,1$ kkal/mol, $\Delta G^\circ(\text{COOC}_2\text{H}_5)=1,20$ kkal/mol bu yerda ΔG° siklogeksan o'rinbosarlarining erkin konformatsion energiyasi: $\sigma_1(\text{CF}_3)=0,402$; $\sigma_1(\text{COOC}_2\text{H}_5)=0,30$.

REFERENCES

1. Freimanis Y.F. Yenaminoke-tonlar, yenaminoiminlar, yenaminoionlar kimyosi.- Riga.- Zinatne.- 1974.- 274 b.
2. Yakimovich S.I., Nikolaev V.N. β -dikarbonil birikmalarining azotli hosilalari qatoridagi tautomer o'zgarishlar // Fizikaviy organik kimyo muammolari.- L.: Izd. Leningrad davlat universiteti, 1984.- Nashr. 2.- S. 137-154.
3. Шеров, Ш. А. (2022). СТРУКТУРА ЛИГАНДА НА ОСНОВЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5, 5-ДИМЕТИЛ-2, 4-ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ. *Universum: химия и биология*, (2-2 (92)), 14-18.
4. Мардонов, С. Ё. О. (2022). СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА NI (II) НА ОСНОВЕ 4, 4-ДИ-МЕТИЛ-3-ОКСИПЕНТАНАЛЬ ПАРА-

МЕТОКСИТИОБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА. *Universum: химия и биология*, (2-1 (92)), 61-64.

5. Tursunov, M. A., Umarov, B. B., & Avezov, K. G. (2018). Copper (II) complexes with aroylhydrazones of ethyl ether 5, 5-dimethyl-2, 4-dioxohexanoic acid. *Development of science and technology. Scientific and technical journal*, 2, 71-75.

6. Tursunov M.A., Avezov K.G., Umarov B.B. va Parpiev N.A. Etil 5,5-dimetil-2,4-dioksoheksanoat aroilgidrazonlar bilan nikel(II) kompleksining ¹H NMR spektrlari va kristall tuzilishi. *Rus J. of Koord. Kimyo*. 2017. V. 43. N 4. R. 93-96.