

UCH VA TETRAKARBONIL BIRIKMALARINING SINTEZI, TUZILISHI,
NUKLEOFIL REAGENTLAR BILAN REAKSIYALAR VA METALL TUZLARI BILAN
KOMPLEKSLANISH.

Muxtorxo`jayeva Durdona Mutalibjon qizi

Toshkent shahridagi Mendeleev nomidagi Rossiya

Kimyo Texnologiyalari Universiteti filiali 2-bosqich talabasi.

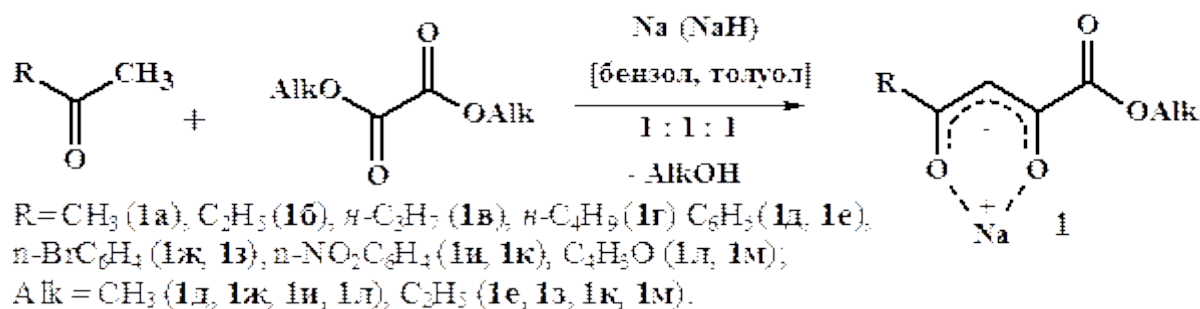
Elektron pochta:muxtorxojaevadurdona@gmail.com

Annotatsiya: *Kleizenning kondensatsiyasi natijasida uch va tetrakarbonil birikmalarining natriy oksoenolatlari olinadi. Natriy oksoenolatlardan foydalangan holda azageterosikllarni sintez qilish usullari ishlab chiqilgan. Strukturaviy tadqiqotlar uchun 3,4-dihidroksi-2,4 geksadien-1,6-dionlar olingan. Tetrakarbonil birikmalarining eritmalarida halqali-zanjirli va halqali-halqali interkonversiyalar muhokama qilinadi. Natriy oksoenolatlarning metall tuzlari(II, III) bilan reaksiyalari amalga oshirildi, natijada ushbu metallarning koordinatsion birikmalari olindi. Spektral tadqiqotlar asosida sintez qilingan birikmalarning tuzilish xususiyatlari muhokama qilinadi.*

Kalit so'zlar: *kleizen kondensatsiyasi; natriy oksoenolatlari; 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlar; geterosiklizatsiya; xinolin-2-karbon kislotalar; xinoksalinlar; benzoksazinlar; kompleks hosil qilish; metall-xelat komplekslari.*

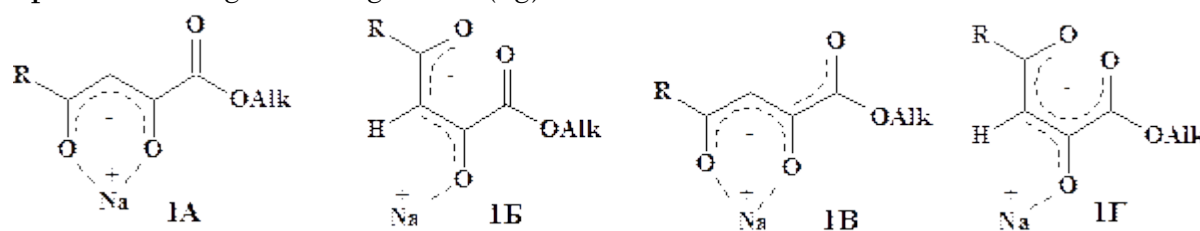
Amaliy foydali xususiyatlarga ega yangi moddalar va materiallarni yaratish organik sintezning asosiy vazifalaridan biridir. Ushbu sohada istiqbolli yo'nalish 1,2,4-uch va 1,3,4,6 tetrakarbonil birikmalari va ularning nukleofil transformatsiyalari mahsulotlariga asoslangan heterofunksional birikmalar sintezidir [1-10]. 1,2,4 - uch va 1,3,4,6 tetrakarbonil birikmalarining sintetik imkoniyatlari yuqori reaktivlik, tautomerik shakllarning xilma-xilligi, oddiy b-diketonlarga xos bo'lmagan qo'shimcha reaksiya markazlarining mavjudligi bilan bog'liq. 1,2,4-uch va 1,3,4,6 tetrakarbonil birikmalarining natriy enolatlari kimyosi ilgari batafsil o'rganilmagan, bu nukleofil reagentlar bilan reaksiyalarda va metall tuzlari(II, III) bilan komplekslanish jarayonlarida ushbu birikmalarni o'rganish istiqbollarni belgilaydi. 1,2,4-tri-, 1,3,4,6-tetrakarbonil birikmalarining biologik faolligi va ularning strukturaviy analoglari haqidagi mavjud ma'lumotlar [5-7] ushbu ob'ektlarni o'rganish uchun rag'batdir.

Biz alkil-, aril - va geterilmetil ketonlarning ekvimolyar miqdorini dialkiloksalatlar bilan kondensatsiyasini o'rgandik (1-rasm). 1). Reaksiyada turli asoslar va erituvchilar turlicha bo'lgan. Natijada (2Z)-1-alkoksi-1,4-Diokso-2-natriy alkenolatlari (1a-m) olinadi.

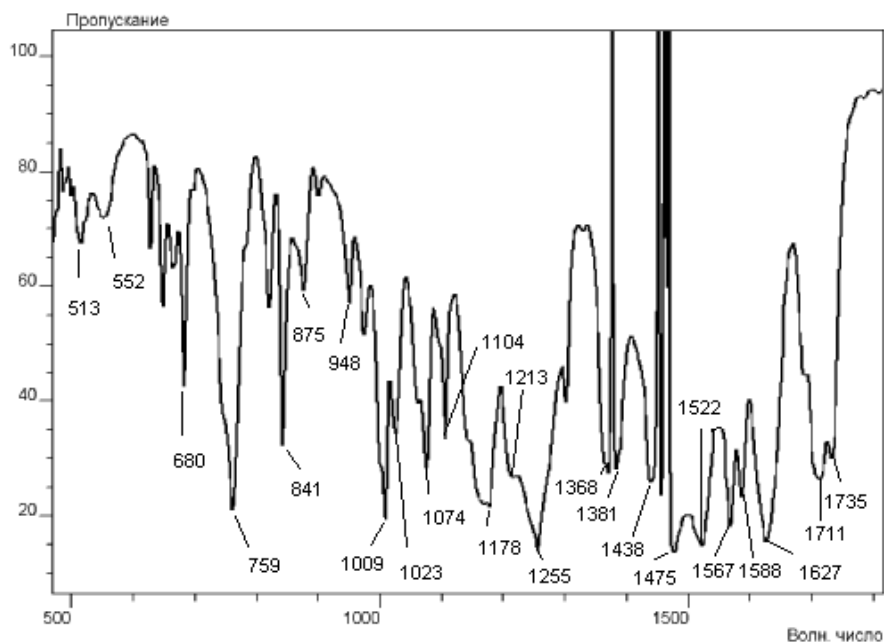


1- Rasm. Alkil, aril va geterilmetilketonlarning dialkiloksalatlar bilan kondensatsiyasi (ekvimolyar nisbatlarda)

1- birikmalarining tuzilishi IK va NMR1H spektroskopiyasi ma'lumotlari asosida o'rnatiladi. Qattiq holatda 4-alkil-(aril -, geteril)-1-alkoksi-1,4-Diokso-2-buten-2-natriy olatlar (1) ikki (Z)- va (E)-izomerik shakllar (1A, 1B) va eritmalarda mavjud ekanligi ko'rsatilgan metall-xelatlangan halqaning qayta taqsimlangan elektron zichligi bilan p-p-delokalizatsiya qilingan tuzilmalar (1B, 1G) bilan ifodalanadi (1-rasm). 2). Shunday qilib, birikmalarining IK spektrlarida (1) (1-rasm). 3) qattiq holatda izomerning murakkab efir guruhlarining (Z) valentlik tebranishlari 1707-1730 cm^{-1} mintaqada kuzatiladi. 1735-1768 cm^{-1} yuqori chastotali mintaqada kichik (E) izomerning kamroq intensiv signallari aniqlanadi. Xloroform eritmasida chiziqlar birlashadi va 5-10 cm^{-1} ga past chastotali mintaqaga o'tadi, bu strukturaning delokalizatsiyasini tasdiqlaydi. Dimetil sulfoksid va xloroform eritmalarida olingan natriy oksoenolatlarining (1) 1H NMR spektrlarida 6,35-6,85 m.d. da yo'naltirilgan metin protonlarining marker signallari (Z) mavjud. ustun shaklga mos keladi (1b), shuningdek 5,84-6,37 m.d. da metin protonlarining minor signallari (1g).

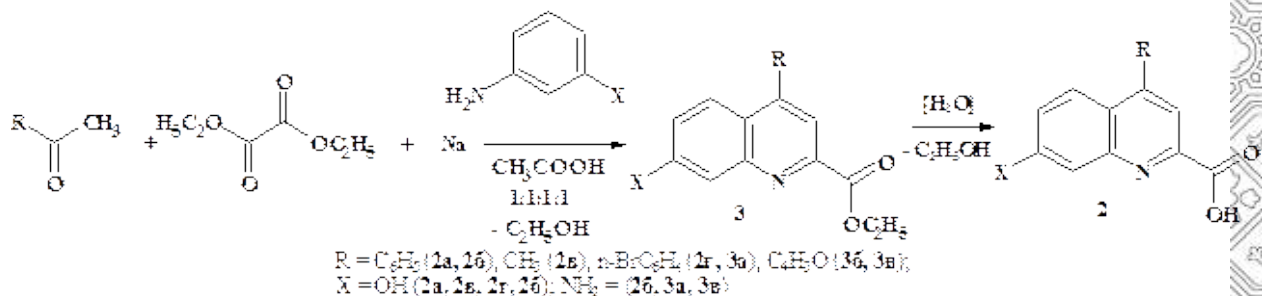


2- Rasm. 4-almashtirilgan 1-alkoksi-1,4-Diokso-2-buten-2-natriy olatlarning izomerik shakllari



3 - Rasm. Natriy fenolatning IK spektri (1z)

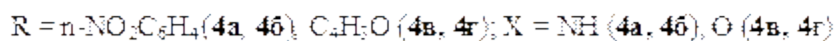
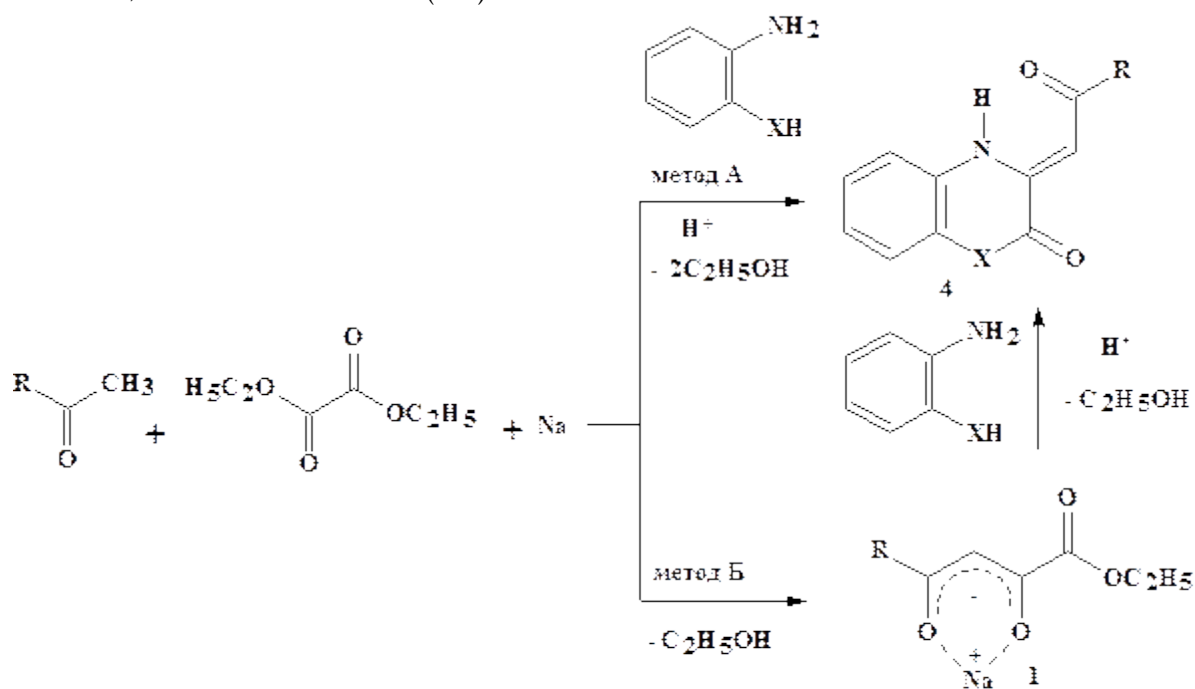
Biz natriy enolatlarining (1) turli sharoitlarda mono va binukleofil reagentlar bilan reaksiyalarini o'rgandik. Natriy-1,3-diketonatlar (1) neytral va asosiy muhitda nukleofillar bilan reaksiyaga kirishmasligi aniqlandi, ammo bu reaksiyalar kislotalar ishtirokida amalga oshiriladi. Alkilaminlar va monofunksional arilaminlarning birikmalar (1) bilan reaksiyalari mahsulotlarini sezilarli darajada qatronlar hosil bo'lishi tufayli ajratib bo'lmadi. Shu bilan birga, natriy-oksoenolatlarining bifunksional nukleofillar bilan reaksiyalari nisbatan oson kechadi. Shunday qilib, birinchi marta alkil, aril yoki 2-furilmetil ketonlar va dietiloksalatning ekvimolyar miqdorini natriy ishtirokida uch komponentli kondensatsiya, so'ngra sirka kislotasi muhitida reaksiya aralashmasini isitish va m - aminofenol yoki m-fenilendiamin ta'sirida amalga oshirildi. Reaksiya natijasida 7-gidroksi - yoki 7-amin bilan almashtirilgan 4 (get)aril - va 4-alkilxinolin-2-karboksilik kislotalar (2a-g) va ba'zi hollarda ularning efirlari (3a – b) olinadi (1-rasm). 4). Sintez qilingan birikmalarning spektral xususiyatlari (2, 3) kinolin-2-karboksilik kislotalarining hosilalari tuzilishiga yaxshi mos keladi. C7-oh holatidagi fenolik gidroksil guruhi va kislotalar (2) holatida benzol halqasining C7-NH2 amino guruhi karboksil funksiyasi bilan molekulararo vodorod aloqasi (MVS) bilan bog'langan, bu birikmalarning IK spektrlarida taxminan 3180-3185 sm⁻¹ va 1648-1674 sm⁻¹ ning tegishli past chastotali yutilishi bilan tasdiqlangan.



4 - Rasm. 7-amin bilan almashtirilgan 4-(get)aril va 4 - alkil xinolin-2-karboksilik kislotalar (2 a-g) va ularning efirlari (3 a-b) sintezi.

NMR spektrida ^1H birikmalarining (2, 3) 7,14-8,21 m.D. da kimyoviy siljishli ikkita singlet mavjudligi boshqa protonlar bilan yaqinlikdan ajratilgan ikkita aromatik metin guruhi C^8H va C^3H mavjudligini ko'rsatadi va 4,7-almashtirilgan xinaldin kislotalari va ularning efirlari tuzilishini to'liq tasdiqlaydi (2, 3).

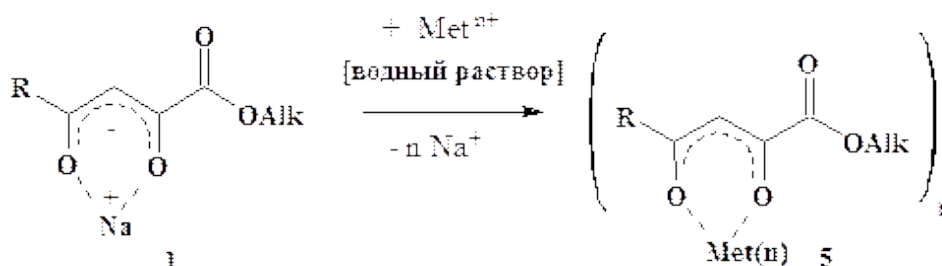
Biz n-nitroatsetofenon va 2-asetilfuranning dietiloksalat va 1,2-diaminobenzol, shuningdek 1,2-aminofenol bilan uch komponentli kondensatsiyasini o'rgandik (1-rasm). 5). Natijada reaksiyalar ajralib chiqadi (3Z)-3-[2-(4-nitrofenil)-2-oksoetiliden]-3,4-dihidrokinoksalin-2 (1H) - on (4a) va (3Z)-3-[2-(4-nitrofenil) - 2-oksoetiliden] - 3,4-dihidro-2H-1,4-benzoksazin-2-on (4B), (3Z)-3-[2-(furil)-2-oksoetiliden]-3,4-dihidrokinoksalin-2 (1H)-on (4B) va (3z)-3-[2-(furil) -2-oksoetiliden]-mos ravishda 3,4-dihidro-2H-1,4-benzoksazin-2-on (4G).



5- Rasm. Metilketonlarning dietiloksalat va 1,2-diaminobenzol yoki 1,2-aminofenol bilan uch komponentli kondensatsiyasi

Xinoksalinlar va benzoksazinlarni ishlab chiqarishning tavsiya etilgan usuli soddaligi va qulayligi bilan ajralib turadi, bu strukturaviy analoglarni olishning ma'lum usullariga nisbatan reaksiya bosqichlari sonining kamayishi bilan bog'liq va tuzilishga yaqin bo'lgan azageterosikllarning keng assortimentini olish imkonini beradi. Texnologik jihatdan samarasiz usul b, natriy-oksoenolatlarni ajratish bosqichida (1) yuqoridagilardan farq qiladi, so'ngra ularni o,N - va N,n-binukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirga jalb qiladi.

Sintez qilingan natriy-oksoenolatlarining (1) metall tuzlari(II,III) bilan kompleks hosil bo'lish reaksiyasi amalga oshirildi, buning natijasida metall(II,III)xelat komplekslari (5A-chi) ajralib chiqdi.



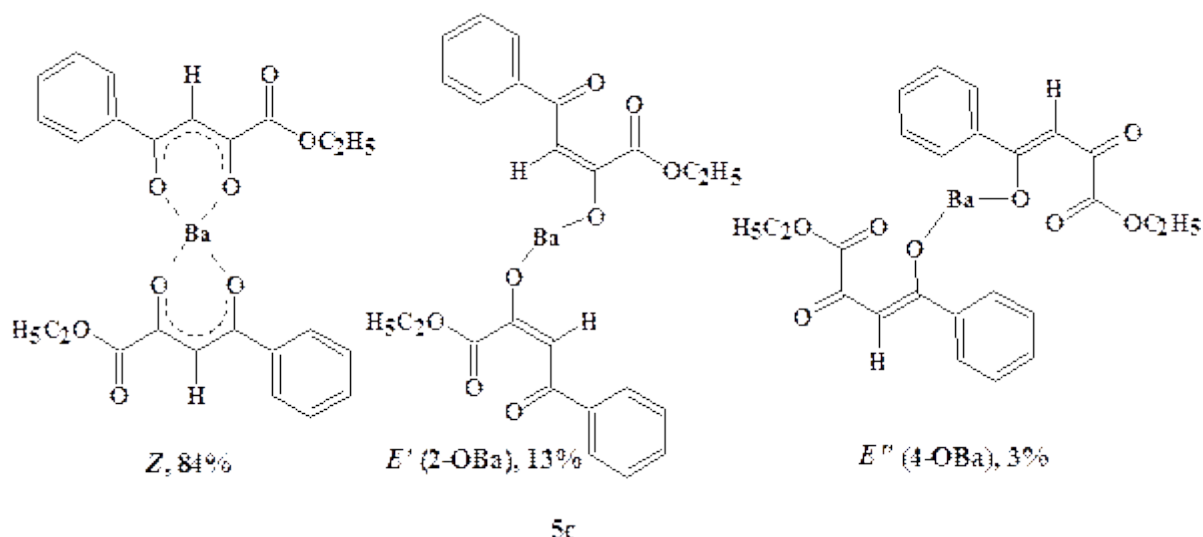
R = CH₃ (5a-в), n-C₂H₅ (5г-ж), n-C₄H₉ (5з-к), C₆H₅ (5а-ф), n-BrC₆H₄ (5х-э), C₆H₅O (5ю,я);
 Alk = CH₃ (5д, х-я), C₂H₅ (5а-к, м-ф);
 Met = Cu (5а, г, з, л, м, х, э), Mg (5д, н, п), Ca (5е, й, о), Zn (5б, ж, к, н, и, ю), Cd (5р),
 Ba (5в, с, ч, я), Mn (5т), Co (5у), Ni (5ф), La (5ш), Dy (5ш); n = 2, 3

6-Rasm. Natriy-oksoenolatlarining (1) metall tuzlari(II ,III) bilan komplekslanishi. Metall-Selat komplekslarining sintezi (5)

Koordinatsion birikmalarning tuzilishi (5) iq va NMR 1H spektroskopiya usullari yordamida o'rnatiladi. Vazelin moyi pastasida va xloroformda olingan komplekslarning (5A-chi) IQ spektrlarida 1693-1736 sm⁻¹ mintaqada Ester karbonil guruhining valentlik tebranishlarining intensiv tasmasi, shuningdek 1566-1650 sm⁻¹ da metall-xelat halqalarining C-O-Met va C-C guruhlarining tebranishlarining intensiv kengaytirilgan tasmasi mavjud.

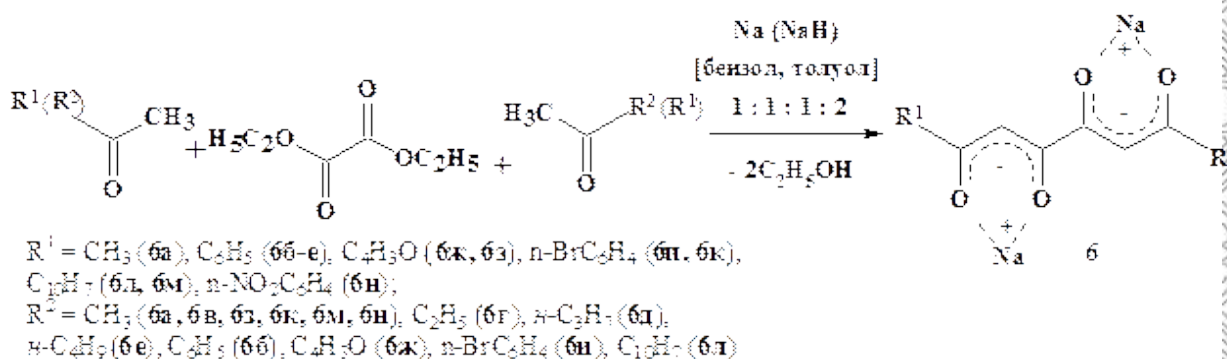
Metoksi guruhining metil protonlari Singletlari 3,59-3,94 MD mintaqada, Ester guruhining CH₂ metilen guruhlar protonlari kvadrupletlari 3,74—4,25 MD mintaqada, metin guruhlar protonlari singletlari 5,17-4,25 MD mintaqada joylashgan.6,72 m. D., aromatik protonlarning multiplet signallari 6,62—8,04 m. D.

Spektral ma'lumotlarga asoslanib, metall komplekslar (5A-chi) (Z)-izomerlarning tuzilishiga ega ekanligi aniqlandi. 1H bariy (5h, men) va lantan (5sh) komplekslarining NMR spektrlarida qo'shimcha ahamiyatsiz miqdor (E)-izomer mavjud. Bariy kompleksi uchun (5c) birinchi marta asosiy (Z)-izomerga qo'shimcha ravishda kichik (E')-2-OBa - (13%) va (E'')-4-OBa - (3%) izomerik shakllar aniqlandi, ularning nisbiy tarkibi hisoblab chiqilgan (1-rasm). 7)



7-Rasm. Bariy kompleksining izomerik shakllari (5c)

Birinchi marta natriy bis-1,3-dienolatlar (6) bir xil va har xil o'rinbosarlar bilan olingan (6-rasm). 8). Toluol muhitida natriy yoki natriy gidrid ishtirokida metilketonlarning dietiloksalat bilan kondensatsiyasi boshlang'ich reaktivlarning 1:1:1:2 nisbatida amalga oshirildi.

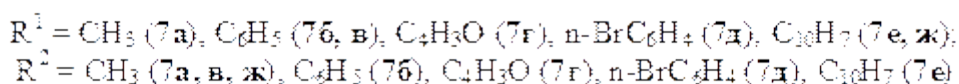
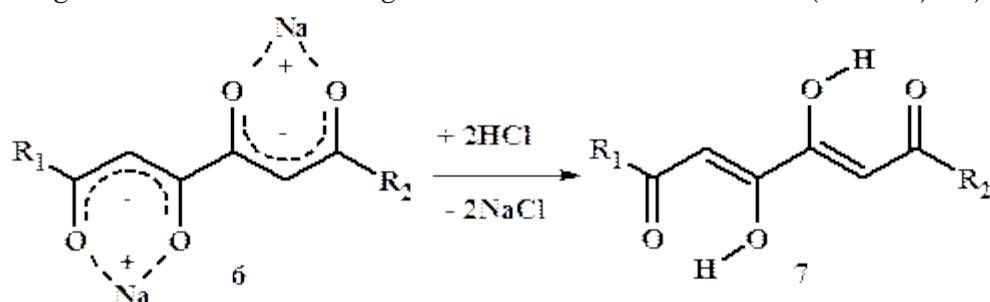


8-Rasm. Bis-1,3-natriy fenolatlarini sintez qilishda metilketonlarning dietiloksalat bilan kondensatsiyasi (6).

Bis-natriy-1,3-diketonatlar (6) sezilarli tarkibiy xilma-xillik bilan ajralib turadi. Murakkablarning IQ spektrlarida (6), qattiq holatda, 1569-1710 cm^{-1} mintaqasida kengaytirilgan tasma kuzatiladi, bu bis-ona xelatdagi qo'sh bog'lanish bilan bog'langan karbonil guruhining tebranishlariga to'g'ri keladi.

1H NMR spektrlarini tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, (6) birikmalar DMSO- d_6 eritmasida ikkita (2Z,4Z)- va (2Z,4E)-izomerik shakllarning aralashmasi bilan ifodalanadi, bu 6.20-7.72 m. D. dominant izomer mintaqasida marker signallari (Z)—metin protonlari, shuningdek kichik signallar mavjudligi bilan tasdiqlanadi (2Z, 4E)—5,58-5,62 m. D. da izomer.

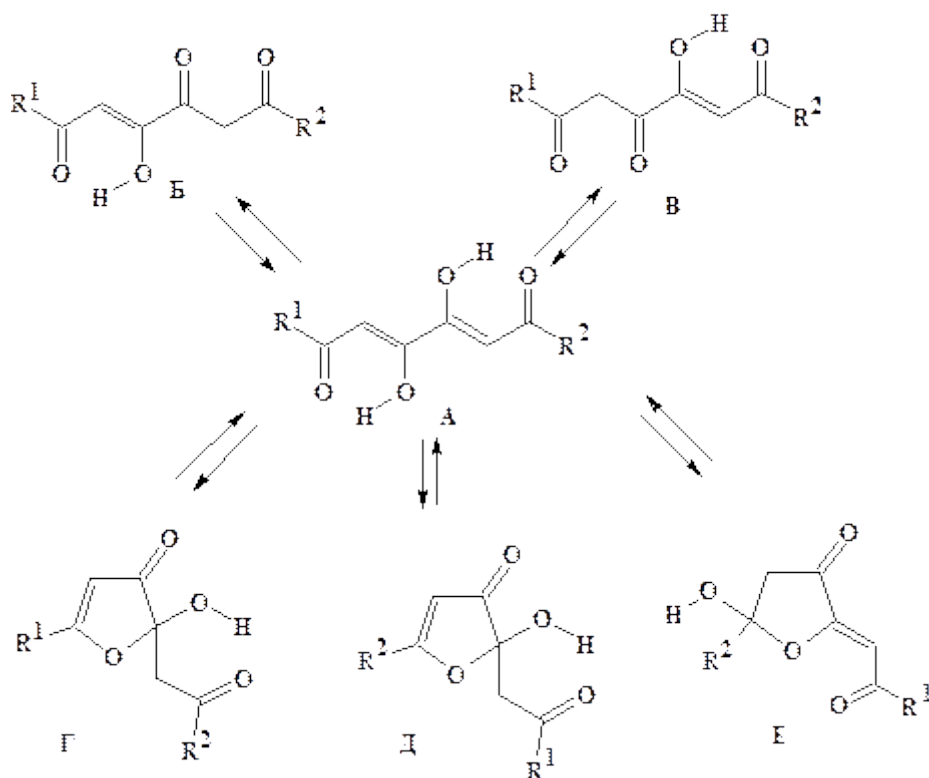
Tetrakarbonil birikmalarining eritmalaridagi zanjirli va halqali zanjirli tautomerik muvozanatni o'rganish uchun bis-1,3-natriy dienolatlarini kislotalash orqali (6) biz 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarni oldik (7-rasm). 9)



9-Rasm. 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarning sintezi (7)

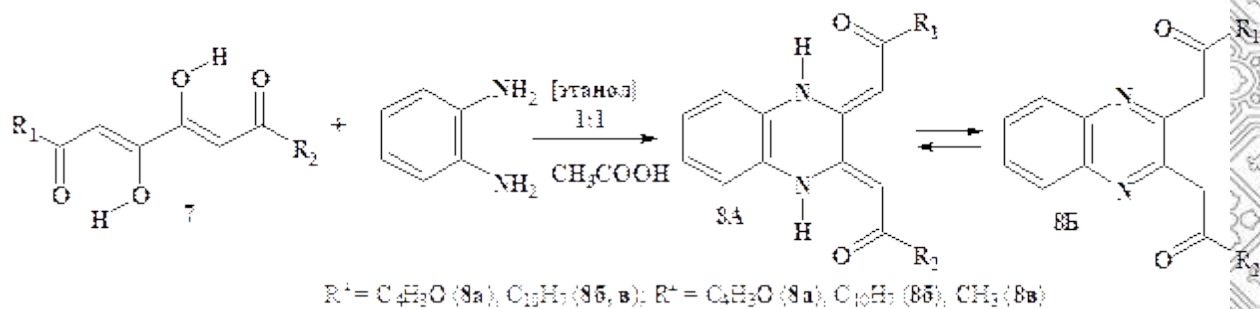
Birikmalar (7a-b, 7d, 7e) ilgari olingan, ammo batafsil tarkibiy tadqiqotlar o'tkazilmagan. (7b) va (7e) moddalarni ishlab chiqarishning ma'lum usullarini ko'paytirish qiyin va odatda dori emas.

Spektral ma'lumotlarga ko'ra, birikmalarining tuzilishi (7a-g) sezilarli tarkibiy xilma-xillik bilan ajralib turadi (1-rasm). 10). NMR ^1H spektrlariga asosan, xloroform eritmasida turli xil o'rinbosarlarga ega bo'lgan 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarning (7) aksariyati asosan dienol tautomeri A shaklida va ahamiyatsiz miqdorda kichik tautomerlar b va B. dimetil sulfoksidda halqali regioizomerlar g va D ustunlik qiladi. Murakkab spektrda (7b) birinchi marta kichik izomer e aniqlandi.



10-Rasm. Strukturaviy xilma-xillik, halqali zanjirli va halqali birikma tautomeriyasi (7: a-e shakllari)

O-fenilendiamin bilan 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarning heterosiklizatsiya reaksiyasi o'rganildi (1-rasm). 11). 2,3-bis[(2-furoil)metil]xinoksalin (8a), 2,3-bis[(2-naftoil)metil]xinoksalin (8b) va (1z)-1-[(3Z)-3-[2-okso-2-(5,6,7,8-tetrahidronaftoil)etiliden]-3,4-dihidroksixinoksalin-2(1H)-iliden]propan-2-ol (8b). Reaksiya etanol muhitida qisqa muddatli qizdirilganda katalitik miqdordagi sirka kislotasi ishtirokida sodir bo'ladi.



11-Rasm. O-fenilendiamin ta'sirida 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarning (7) heterosiklizatsiyasi. Xinoksalin hosilalarining sintezi (8)

Spektral ma'lumotlarga ko'ra, birikmalar (8a-b) qattiq holatda va xloroform eritmasida 8a shakli bilan ifodalanadi. imino-tautomer 8b ga mos keladigan signallar iqtisodiy va NMR 1n spektrlarida biz tomonidan aniqlanmagan.

Birikmalarning IK spektrlarida (8a-b) 3043-3173 sm⁻¹ mintaqada xinoksalin halqasining NH guruhlarining zaif past chastotali yutilish cho'qqilari, shuningdek, enaminokarbonil birligining karbonil guruhlarining past intensiv past chastotali yutilish bantlari kuzatiladi. Bu haqiqat tuzilmalarda barqaror NH-xelatlangan molekula ichidagi vodorod aloqasi (havo kuchlari) mavjudligini ko'rsatadi.

Deuterokloroform eritmasida olingan ¹N NMR spektrlarida 5,89—6,73 m D da metin ch guruhlar protonlarining marker signallarining mavjudligi enamin-tautomer a mavjudligini tasdiqlaydi va b ning muqobil imino shaklini ishonch bilan rad etishga imkon beradi (1-rasm). 11). A shakli foydasiga, shuningdek, 14,54—15,22 m D mintaqadagi xinoksalin halqasining ikkilamchi amino guruhlarining proton signallari ham dalolat beradi.

Uch va tetrakarbonil birikmalariga asoslangan metall-1,3-diketonatlar balandlikni stimulyatsiya qiluvchi va bakteriostatik ta'sirga ega ekanligi aniqlandi. Shunday qilib, turli xil bug'doy navlariga (Orenburg 105, Janubi-Sharqiy 2) va kartoshkaga (Nevskiy) nisbatan natriy enolatlarining (1a) va (1e) o'sishni rag'batlantiruvchi faolligi aniqlandi. Enolatlarning bug'doy donining o'sishi, hosildorligi va sifatiga 102-10-11 g/t konsentratsiyasi oralig'ida ta'siri o'rganildi. Urug'larni ekishdan oldin ishlov berish paytida aralashmaning samarali iste'mol stavkalari aniqlandi, ular ulanish uchun 10-3, 10-5 g/t (1a) va ulanish uchun 10-2, 10-5 g/t (1e) ni tashkil qiladi. (1a), (5b) va (5f) birikmalar uchun Staphylococcus aureus Staphylococcus aureus va Escherichia coli E. coli shtammlariga qarshi bakteriostatik ta'sir aniqlandi.

Shunday qilib, biz metilketonlarning dialkiloksalatlar bilan kondensatsiyalanishini dastlabki birikmalarning har xil nisbatlarida kondensatlovchi moddalar ishtirokida o'rganib chiqdik, natijada 1,3-dikarbonil birikmalarining okso hosilalarining yangi natriy enolatlari olinadi. Natriy oksoenolatlarining barqaror metallo(II,III)xelat komplekslari sintez qilindi. Natriy oksoenolatlarining o-fenilendiamin va o-aminofenol bilan o'zaro ta'siri o'rganildi. Yangi 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlar sintez qilindi, ularning strukturaviy xususiyatlari o'rganildi. Ba'zi tetrakarbonil tizimlari uchun ilgari tavsiflanmagan shakllar aniqlandi. 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarning o-fenilendiamin bilan heterosiklizatsiya reaksiyalari o'rganildi, natijada yangi 2,3-bis-oksoilidenxinoksalinlar paydo bo'ldi. Sintez qilingan birikmalarning strukturaviy xususiyatlari spektral tahlil usullari ma'lumotlari asosida o'rnatiladi. Natriy oksoenolatlarining ayrim vakillari uchun biologik faollik aniqlandi.

ADABIYOTLAR:

1.Vinogradov A. N., Kozminov V. O., Kozminov E. N. 5-gidroksi-4,5-dihidroizoksazol-3-karboksilik kislotalarning Ester sintezi // boshqird kimyoviy jurnali. — 2014. - Jild 21. — № 2. — P. 104-106.

2.Karmanova O. G., Kozminov V. O., Mukovoz P. P., Kozminov E. N. 1,6-dialkil-3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarning sintezi va tarkibiy xilma-xilligi // Oliy o'quv yurtlari yangiliklari. Kimyo va kimyoviy texnologiya. Ivanovo: IGHTU nashriyoti,-2013 yil. - Jild 56. — № 1. - P. 13-16.

3.Kirillova E. A., Jadyaev A. V., Kozminov V. O. trikarbonil birikmalariga asoslangan metall-xelat komplekslarining sintezi va tuzilish xususiyatlari // Orenburg davlatining xabarnomasi. Orenburg: OSU nashriyoti, - 2013 yil. - Yo'q. 10 (159). - P. 139-141.

4.Kirillova E. A., Mukovoz P. P., Vinogradov A. N., Kozminov V. O., Dvorskaya O. N. 1,6-almashtirilgan 3,4-dihidroksi-2,4-geksadien-1,6-dionlarning sintezi, tuzilish xususiyatlari va tautomeriyasi // Oliy o'quv yurtlari yangiliklari. Kimyo va kimyoviy texnologiya. Ivanovo: IGHTU nashriyoti,-2011 yil. - Jild 54. — № 4. - P. 18-22.

5.Kozminov V. O., Goncharov V. I., Kozminov E. N. biologik faol karbonil birikmalarini sintez qilishda klizen metilketonlarining dialkiloksalatlar bilan kondensatsiyasi (sharh, 3-qism) // Orenburg davlatining xabarnomasi.un-ta. Orenburg, - 2007 yil. - Yo'q. 5 (69). - P. 138-148.

6.Kozminov E. N., Goncharov V. I., Kozminov V. O. 1,3,4,6-tetrakarbonil tizimlari. Xabar 8. 2(5)-halogen hosilalari 1,3,4,6-tetrakarbonil birikmalarining sintezi va mikroblarga qarshi faolligi // kimyoviy-farmatsevtika jurnali. — 2008. - Jild 42. — № 9. - P. 18-24.

7.Levenets T. V., Kozminov V. O. 3-arilgidrazono-2,4-dioksoalkanik kislota efirlarining sintezi va mikroblarga qarshi faolligi // kimyoviy-farmatsevtika jurnali. — 2013. — Jild 47. — № 10. - 25-29 betlar.

8.Mukovoz P. P., Tarasova V. A., Karmanova O. G., Kozminov V. O. 1,6-dialkil bilan almashtirilgan 1,3,4,6-tetraoksistemalarning tuzilishi va tautomeriyasi va ularning eng yaqin azoanaloglari (sharh) // oliy o'quv yurtlari yangiliklari. Volga viloyati. Tabiiy fanlar. Penza: Penza shtati un-t, - 2013 yil. — № 4 (4). — P. 91-107.

9.Tarasova V. A., Mukovoz P. P., Kozminov V. O. Diatsetatlarning dialkil-2,2'-(2-oksoimidazolidin-4,5-diyiliden)sintezi va tuzilishi // Volga ilmiy byulleteni. Ilmiy va amaliy jurnal. Izhevsk: "ilmiy ta'lim nashriyot markazi" nashriyoti,-2014. — № 9 (37). - P. 10-13.

10.Tarasova V. A., Mukovoz P. P., Kozminov V. O. 3,4-dihidroksi-6-okso-2,4-alkadien kislotalarining metil efirlarining sintezi // Janubiy Ural davlatining

xabarnomasi.un-ta. "Kimyo" Seriyasi. Chelyabinsk, - 2014 yil. — Jild 6. — № 3. - P. 11-16.