

4-27-2020

2,4-STUDY OF THE STRUCTURE OF THE PAIR EXCHANGE DERIVATIVES ETHYL ESTER DIOXOPENTANOATE ACID BY THE METHOD OF PMR AND SAR

Bako Bafoevich Umarov

professor of the department of chemistry, BSU, doctor of chemical

Murod Amonovich Tursunov

associate professor of chemistry, BSU, doctor of philosophy in chemistry

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/buxdu>

 Part of the [Life Sciences Commons](#)

Recommended Citation

Umarov, Bako Bafoevich and Tursunov, Murod Amonovich (2020) "2,4-STUDY OF THE STRUCTURE OF THE PAIR EXCHANGE DERIVATIVES ETHYL ESTER DIOXOPENTANOATE ACID BY THE METHOD OF PMR AND SAR," *Scientific reports of Bukhara State University*. Vol. 4 : Iss. 2 , Article 1.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/buxdu/vol4/iss2/1>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific reports of Bukhara State University by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

УДК: 546.562+547.288.3+544.175

**2,4-ДИОКСОПЕНТАН КИСЛОТА ЭТИЛ ЭФИРИНИНГ ПАРА-АЛМАШИНГАН
ҲОСИЛАЛАРИ ТУЗИЛИШИНИ ПМР ВА РСА УСУЛДА ЎРГАНИШ****2,4-ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПАРАОБМЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ДИОКСОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ПМР И РСА****2,4-STUDY OF THE STRUCTURE OF THE PAIR EXCHANGE DERIVATIVES ETHYL
ESTER DIOXOPENTANOATE ACID BY THE METHOD OF PMR AND SAR****Умаров Бако Бафоевич***БухДУ кимё кафедраси профессори, к.ф.д.,***Турсунов Мурод Амонович***БухДУ кимё кафедраси доценти, к.ф.ф.д.,***Эргашов Мансур Ярашович***БухДУ кимё кафедраси профессори, доцент, к.ф.н.,***Савриева Нигина Қахрамон қизи***БухДУ талабаси,***Амонов Муҳаммад Мурод ўгли***БухДУ талабаси***Umarov Bako Bafoevich***professor of the department of chemistry, BSU, doctor of chemical sciences,***Tursunov Murod Amonovich***associate professor of chemistry, BSU, doctor of philosophy in chemistry,***Ergashov Mansur Yarashovich***professor of the department of chemistry, BSU, associate professor,**doctor of chemical sciences,***Savrieva Nigina Kahramon qizi***student BSU,***Amonov Muhammad Murod ogli***student BSU*

Аннотация. Илмий адабиётлар таҳлили кўрсатадики, кетоальдегид ва кетоэфирларнинг азотли ҳосилалари, уларнинг синтези, таўтомерияси ва комплекс ҳосил қилувчи қобилияти ҳақидаги маълумотлар тўлиқ эмас, айрим ҳолларда уларнинг координацион бирикмалари мавҳумлигича қолиб кетмоқда, бу эса алоҳида диққатни талаб этади. Натижада комплекслар молекулаларининг электрон ва фазовий тузилишларини ўрганиш натижасида анча мураккаб тузилишдаги кимёвий бирикмаларнинг “таркиб-тузилиш-хосса” боғлиқлиги сабабларини аниқлаш имконини яратди. Мақолада 2,4-диоксопентан кислота этил эфирининг пара-алмашинган ацилгидразонларининг турли эритувчилардаги тузилиши ва таўтомерияси ўрганилган.

Таянч сўзлар: кетоэфирлар ацилгидразонлари, benzoylhydrazone, β-дикетон, таўтомерия, гидразон шакл, енгидразин шакл, пиразолин шакл.

Аннотация. Анализ научной литературы показывает, что данные об азотистых производных кетоальдегида и кетоэфиров, их синтезе, таўтомеризации и Комплексообразующей способности являются неполными, в ряде случаев их координационные соединения остаются абстрактными, что требует особого внимания. В результате исследования электронной и пространственной структур молекул комплекса стало возможным определить причины возникновения связи “состав-структура-свойство” химических соединений в гораздо более сложной структуре. В статье исследовано строение и таўтомеризация пара-обменных ацилгидразон этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты в различных растворителях.

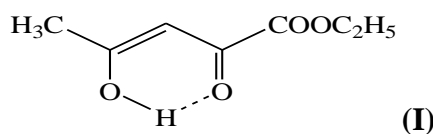
Ключевые слова: ацилгидразоны кетоэфиров, бензоилгидразон, β -дикетон, таутомерия, гидразонная форма, энгидразинная форма, пиразолиновая форма.

Abstract. Analysis of the scientific literature shows that data on nitrogenous derivatives of ketoaldehyde and ketoesters, their synthesis, tautomerization and Complexing ability are incomplete, in some cases their coordination compounds remain abstract, which requires special attention. As a result of the study of the electronic and spatial structures of the complex molecules, it became possible to determine the causes of the "composition-structure-properties" relationship of chemical compounds in a much more complex structure. The structure and tautomerization of para-exchange acylgases of ethyl ether of 2,4-dioxopentanoic acid in various solvents are studied in the article.

Key words: hydrazones of the ketoaldehydes, benzoylhydrazone, β -diketone, tautomerism, hydrazone form, enhydrazine form, pyrazoline form.

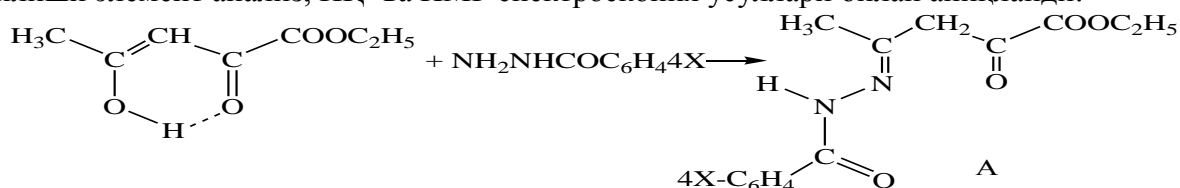
Кириш. Кетоэфирлардан 1,3-дикарбонил бирикмаларнинг ацилгидразонлари ҳосилалари прототроп, ҳалқа-занжир ва ҳалқа-ҳалқа мувозанатларни ўрганиш нуктаи назаридан истиқболли объектлар ҳисобланади. Бу ҳолат мазкур ишда нуклеофиллар сифатида ацилгидразинларни танлашга сабаб бўлди.

Диалкилоксалатлар ва тегишли метилкетонларнинг ўзаро таъсиридан 2,4-диоксокарбон кислоталарнинг этил эфирлари (I) олинди. ПМР спектроскопия маълумотларига мувофиқ, олинган намуна – 2,4-диоксопентан кислотанинг этил эфири кето-енол таутомер шаклда мавжуд бўлади. Бу ҳақда мураккаб эфир фрагментидаги этил радикали метил (CH_3 -) ва метилен (CH_2 -) гуруҳлари протонларининг δ 2,26 ва 4,36 м.х. да триплет ҳамда квадруплет кўринишдаги сигналлари маълумот беради, карбонил гуруҳдаги CH_3 -гуруҳнинг 3 та протони сигнали δ 1,30 м.х. да қайд этилди. Винил ва гидроксил гуруҳлар протонларининг сигнали δ 6,37 ва 7,28 м.х.да кузатилиб, улар хелат ички молекуляр водород боғнинг ҳосил бўлишини кўрсатади [1]:

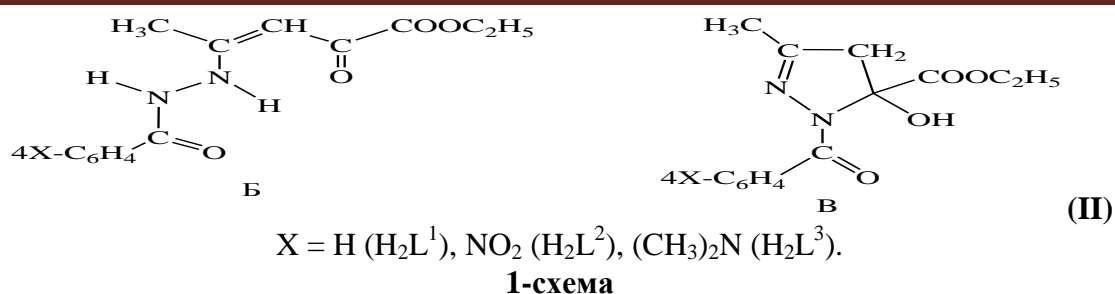


Асосий қисм. 1,3-Дикетонлар ацил-, ароил- ва тиоацилгидразонлари таутомер имкониятлар нуктаи назаридан жуда аҳамиятли бирикмалар синфини ташкил қилиб, уларга қизиқиш кимёгар олимларда кун сайин ортиб бораёпти [6-9]. 2,4-Диоксопентан кислота этил эфири ацилгидразонларининг тузилишига қизиқиш, шу билан белгиланадики, улар турли таутомер шаклларда мавжуд бўлиш қобилиятига эга. Дикарбонил компонентнинг тузилиш хусусиятларига боғлиқ ҳолда 1,3-дикетонлар ацилгидразонларининг қаторида чизикли (гидразон, энгидразин) ва ҳалқали таутомер шакллар орасида ҳалқали пиразолин шаклини кутиш мумкин. Таъкидлаш жоизки, жуфт прототроп мувозанат 1,3-кетоэфирлар ацил- ва ароилгидразонлари ҳосилалари учун кузатилади [6-9].

Биз томондан 2,4-диоксопентан кислота этил эфирининг *para*-алмашинган ароматик кислоталар гидразидлари билан конденсатланиш маҳсулотларининг тузилиши ўрганилди [1, 6-8]. ПМР спектроскопия маълумотларига кўра, эркин 1,3-кетоэфир, айнан 2,4-диоксопентан кислотанинг этил эфири кето-енол шаклда мавжуд бўлади (1-жадвал, 1-схема). Кетоэфир (I) асосида олинган ацилгидразонларнинг ($\text{H}_2\text{L}^1 - \text{H}_2\text{L}^3$) (II) таркиби ва тузилиши элемент анализ, ИҚ- ва ПМР спектроскопия усуллари билан аниқланди:



ANIQ VA TABIIY FANLAR



H_2L^1 – H_2L^3 бирикмалар молекуласи β -дикетон қисмининг мураккаб эфир фрагментидаги этил гуруҳнинг $C=O$ боғ валент тебранишлари чизиқлари 1750 – 1765 cm^{-1} да кузатилади. Бу бирикмаларнинг ИҚ спектрлари учун ~ 3400 cm^{-1} $\nu_{(O-H)}$ соҳада валент тебранишларнинг кенг чизиғи характерли ҳисобланади, амидли фрагментнинг валент тебранишлари ютилиш чизиғи 1660 – 1680 cm^{-1} да қайд қилинади. Бирикмаларнинг ИҚ спектрларида каррали боғларнинг валент тебранишлари соҳасида интенсив ютилиш чизиқлари 1633 , 1595 , 1574 , 1558 ва 1490 cm^{-1} да мавжуд. 1633 cm^{-1} даги ютилиш чизиғи $C=N$ боғнинг мавжудлигини кўрсатади, қолган ютилиш чизиқлари ароматик халқанинг боғлари ва $N-H$ боғнинг деформацион тебранишларига тегишли. ИҚ спектрларнинг таҳлили далолат берадики, синтез қилинган H_2L^1 – H_2L^3 бирикмалар қаттиқ ҳолатда халқали 5-гидрокси-2-пиразолин таутомер (B) шаклда мавжуд бўлади.

Синтез қилиб олинган H_2L^1 – H_2L^3 бирикмаларнинг тузилиши ҳақидаги хулосаларни батамом тасдиқлаш мақсадида уларнинг $CDCl_3$ эритмасида ПМР спектрлари олинди. Спектр параметрлари пара-алмашинган ҳосилаларда халқали таутомер (B) шакл сақланиб қолишини тасдиқлади. Мисол сифатида H_2L^1 нинг ПМР спектрини кўриб чиқамиз. Муҳим маълумотни пиразолин халқасидаги метилен гуруҳи протонларининг δ $2,98$ – $3,03$ ва $3,17$ – $3,28$ м.х. да носимметрик дублет сигналларини намоён этиб, $KCCl_3$ $J_{AB}=21$ Гц бўлган типик АВ-системани ҳосил қилади (1-расм, 1-жадвал). Бу молекула таркибида хирал марказнинг мавжудлиги билан тушинтирилади, бу марказ 5-гидрокси-2-пиразолин халқанинг тўртинчи ҳолатидаги углерод атоми ҳисобланади [1]. H_2L^3 нинг β -дикарбонил қисмидаги этил гуруҳи протонлари δ $1,28$ м.х.да ва гидразон фрагментидаги $(CH_3)_2N$ ўринбосари δ $4,34$ м.х.да 3:2 нисбатда триплет ва квадруплет сигналларни беради, фенил халқанинг протонлари (5H) эса, δ $7,46$ ва $7,93$ м.х.да кенгайган мультиплет сигналлар кўринишида резонанцияланади.

Барча лигандлар учун 5-гидрокси-2-пиразолин халқанинг бешинчи углерод атоми билан боғланган гидроксил гуруҳнинг яқка протоннинг сигнали δ $7,28$ м.х.да кузатилади (1-жадвал). Молекуланинг амид қисмидаги бензол халқасида *para*-ҳолатда жойлашган ўринбосарлар ўзининг электрон донор ёки электрон акцептор табиати билан молекуланинг барча четки ўринбосарлар ва функционал гуруҳлардаги протонларнинг кимёвий силжишига кучли таъсир кўрсатади (1-расм, 1-жадвал) [1, 6]. Айниқса бу ароматик ядро ва пиразолин халқада 4-ҳолатда жойлашган углерод атоми протонларидан чиқадиган сигналлар учун маълумот беради. Электрон акцептор нитро-гуруҳнинг таъсири остида бу протонларнинг сигналлари H_2L^2 бирикма учун кучсиз майдонлар соҳасида δ $0,35$ – $0,61$ м.х. да резонанцлашади, ароматик халқанинг *para*-ҳолатига электронодонор N,N-диметиламин гуруҳ киритилган бензол халқаси протонларининг сигналлари эса кучли майдон соҳасига (δ $0,75$ м.х.) силжиганлигини кузатиш мумкин (1-расм, 1-жадвал).

Муҳокама қилинаётган тадқиқот натижалари шундай бирикмалар синфи учун олдинроқ олинган натижаларга мос келади [1, 5–7]. Тахминан шундай ўзгаришлар хирал марказ ва оксипиразолинли гетероциклнинг 5-ҳолатидаги ассиметрик C^* атоми таъсири остида АВ-системани ҳосил қилувчи иккита стерик ноэквивалент протонлар сигналларининг кимёвий силжишида ҳам кузатилади (1-расм, 1-жадвал).

(II) тузилишли бирикмаларнинг қаттиқ ҳолатдаги тузилишини тасдиқлаш мақсадида иккита H_2L^1 ва H_2L^3 лигандлар этил спиртидаги тўйинган эритмасини қайта кристаллаш орқали олинган монокристаллар ўстирилди. Улар монокристаллари учун РСА усули қўлланилди. Рентгеноструктур анализ “*Xcalibur, Oxford Diffraction*” автоматик

дифрактометрда ўтказилди ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, CuK α -нурланиш, графит монокроматор, ω -сканлаш).

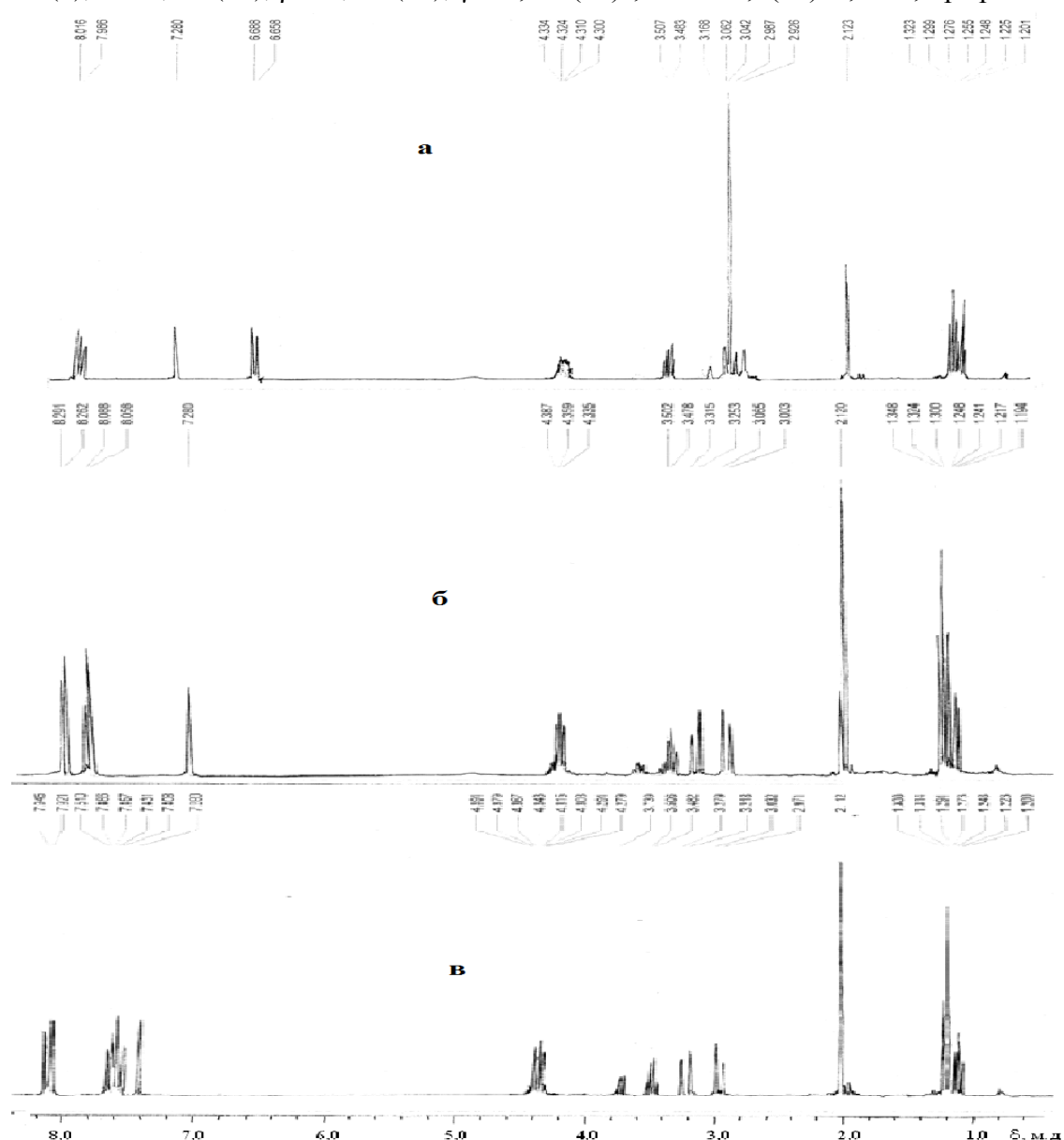
1-жадвал

2,4-Диоксопентан кислота этил эфири *para*-алмашинган ароилгидразонлари ($H_2L^1-H_2L^3$) ning $CDCl_3$ эритмасида олинган ПМР спектрлари параметрлари, τ , м.х.

№	CH ₃ -CN	CH ₃ -CH ₂ O	CH ₃ -CH ₂ O	CH ₂	OH	C ₆ H ₄ -X
H ₂ L ¹	2,11	1,28	4,34	3,00; 3,28	7,28	7,46; 7,93
H ₂ L ²	2,12	1,30	4,36	3,03; 3,28	7,28	8,07; 8,28
H ₂ L ³	2,12	1,27	4,32	2,98; 3,17	7,28	6,68; 8,00

H₂L¹ лиганднинг C₁₄H₁₆N₂O₄ кристаллари моноклин ҳисобланади ва элементар ячейканинг куйидаги параметрларига эга бўлади [1, 10-11]: a=14,1683(5), b=8,28854(18), c=25,5886(9), $\alpha=90,0$, $\beta=111,457(4)$, $\gamma=90,0^\circ$, V=2796,71(15) \AA^3 , Z=2, пр.гр. C2/c.

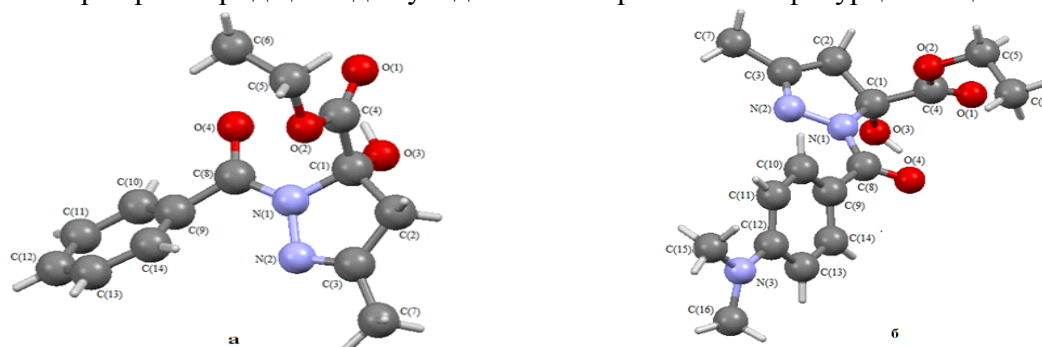
H₂L³ лиганднинг C₁₆H₂₁N₃O₄ кристаллари моноклин ҳисобланади ва элементар ячейканинг куйидаги параметрларига эга бўлади [1, 10-11]: a=7,9240(11), b=8,2192(9), c=13,987(2), $\alpha=81,081(12)$, $\beta=81,939(12)$, $\gamma=62,199(13)^\circ$, V=1715,2(15) \AA^3 , Z=2, пр.гр. P-1.



1-расм. 2,4-Диоксопентан кислота этил эфири бензоил гидразони (H_2L^1) – (а), 2,4-диоксо-пентан кислота этил эфири *para*-нитробензоилгидразони (H_2L^2) – (б), 2,4-диоксо-пентан кислота этил эфири *para*-диметиламинобензоилгидразонининг (H_2L^3) – (в) $CDCl_3$ эритмасида олинган ПМР спектрлари

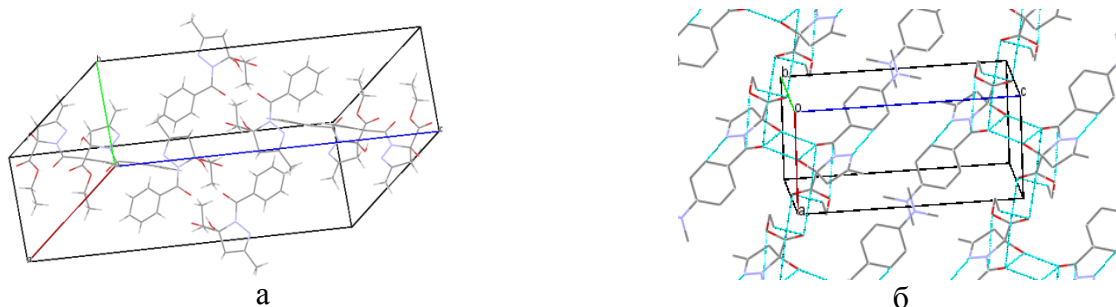
2-расм (а)да халқали 5-гидрокси-2-пиразолин (В) шаклга эга лигандлар молекуласининг тузилиш схемаси кўрсатилган. Ҳар бир лиганднинг кристалл панжарасида иккита мустақил А ва Б молекула мавжуд. C(1)C(2)C(3)N(2)N(1) атомларидан ташкил топган беш аъзоли гетероциклик пиразолин халқалар ва молекуланинг ацил қисмидаги бензол халқалари деярли ясси бўлади. Гетероцикллар текислигидан атомларнинг максимал четланиши H_2L^1 ва H_2L^3 учун тегишлича 0,0022-0,011 Å ва 0,0036-0,0067 Å га тенг, фенил халқалар учун эса бу четланиш 0.0095 ва 0,0067 Å ни ташкил қилади.

Боғлар узунлигининг таҳлили кўрсатадики, молекулада бир нечта кўшбоғлар мавжуд бўлади: N(2)=C(3) 1,28 Å, O(1)=C(4) 1,20 Å ва O(4)=C(8) 1,28 Å. O(1)=C(4) ва O(4)=C(8) кўшбоғлар орасидаги боғ узунлигининг фарқини қуйидагича тушунтириш мумкин, яъни O(4) кислород атоми ўзининг бўлинмаган р-электрони билан фенил халқанинг ягона π -орбитали р- π -туташ боғланишда иштирок этади. O(1)C(4)O(2) 125,57°, N(2)C(3)C(7) 121,8° ва O(4)C(8)C(9) 122,04° валент бурчакларнинг катталиклари далолат берадики, C(4), C(3) ва C(8) атомлари sp^2 -гибрид ҳолатда бўлади ва ясси-тригонал конфигурацияни ҳосил қилади.



2-расм. 2,4-Диоксопентан кислота этил эфири бензоилгидразони (H_2L^1) – (а), 2,4-диоксопентан кислота этил эфири парадиметиламинобензоилгидразонининг (H_2L^{13}) – (б) молекуляр структуралари

Атом бурчакларнинг катталиклари ва атомлараро боғларнинг узунлиги Хюккельнинг ароматлик қоидаи талаблари бажарилишини кўрсатади. Молекуланинг ўзига хос хусусиятларидан бири шундан иборатки, пиразолин халқада жойлашган C(2) углерод атоми sp^3 -гибрид ҳолатда бўлади ва шунга мувофиқ, C(1)–C(4) ва C(3)–C(7) боғлар гетероциклнинг турли томонларига тетраэдрик бурчакларга тенг катталиқда четга чиқади.



3-расм. H_2L^1 – (а) ва H_2L^3 – (б) молекулалари кристалл ячейкаларининг *ac* текисликдаги проекцияси

H_2L^3 молекуласида бензоилгидрид қолдикнинг фенил халқаси пиразолин халқага нисбатан фазода 45,66° га буралган бўлади. Молекуладаги β -дикетон қисмнинг мураккаб эфир гуруҳи ва оксипиразолин халқа орасидаги бурчак 136,42° га тенг ва улар битта текисликнинг чегарасида ётмайди (3-расм).

Хулоса. 2,4-диоксопентан кислота билан пара-алмашинган ароилгидразинларнинг ўзаро конденсатланишидан 3 та янги органик тридентат лигандлар синтез қилинди. Уларнинг геометрик тузилиши чизикли гидразон ва енгидразин, шунингдек, халқали 5-оксипиразолин таутомер шаклларда бўлиши физик кимёвий тадқиқот усулларида тадқиқ

этилди. Синтез қилинган полифункционал тридентат органик лигандлар эритмадаги тузилиш ЯМР-¹H спектроскопияси маълумотларига кўра АВ-система ҳосил бўлиши, ҳалқали 5-гидрокси-2-пиразолин тузилишда эканлигини исботлайди. Кристалл ҳолатда H₂L¹ va H₂L³ лигандларнинг монокристаллари РСА усулда ўрганилганда, хулосаларимизни тасдиқлади.

АДАБИЁТЛАР

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. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование пара-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли. – Навои: НавГТИ. 14-15 июня 2012.- С. 349-350.

3. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Худоёрова Э.А. Таутомерия ряду бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты. // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиши истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 2018 йил 11 май. – Т.: УзМУ. 102-105-бетлар.

4. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. - 2018.- №3 (45).- С. 45-48.

5. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Абдурахмонов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров. // Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки. Глава 8. – М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.

6. Умаров Б.Б. Биядерные комплексы никеля(II) и меди(II) на основе бис-5-оксипиразолинов. Дис. ... докт. хим. наук. – Ташкент: ИУ АН РУз, 1996.- 351 с.

7. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров. – Ташкент: Нишон-ношир, 2016.– 350 с.

8. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиоацилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. ... докт. хим. наук. – Ташкент: ИХ АН РУз, 1990.- 407 с.

9. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных □-дикарбонильных соединений. Дис. ... докт. хим. наук. – Ленинград: ЛГУ, 1988.- 415 с.

10. CrysAlisPro. Oxford Diffraction. – 2007. –Version 1.171.33.40.

11. Sheldrick G.M. A short history of SHELX / Acta Crystallogr. – 2008. –V.A64. – P.112 – 122.

УДК: 664.3(075.8)

МАССА АЛМАШИШ ЖАРАЁНЛАРИДА ТОМЧИ ПАРЧАЛАНИШИНИ МАТЕМАТИК МОДЕЛЛАШТИРИШ

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДРОБЛЕНИЯ КАПЛЕЙ В МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

MATHEMATICAL MODELING OF CRUSHING DROPS IN MASS EXCHANGE PROCESSES

Нарзиев Мирзо Сафарович

доцент кафедры машины и оборудования пищевой промышленности БухИТИ,

Жумаев Жура

доцент кафедры информационных технологий БухГУ,

Хабибов Фахриддин Юсупович

старший преподаватель кафедры машины и оборудования

пищевой промышленности БухИТИ,

Маматкулов Маматкул Хамрокулович

старший преподаватель кафедры технологии пищевых производств ФерПИ

Narziev Mirzo Safarovich

associate professor of the department of machinery and equipment
for the food industry Bukhara Engineering Technological Institute,

Zhumaev Zhura

associate professor of the department of information technologies of BSU,

Khabibov Fakhriddin Yusupovich