

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA**

**O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI**

*Organik va fizkolloid kimyo kafedrası*

**5440400-kimyo ta'lim yo'nalishi**

**TURSUNOVA SOLIHA HAMZAYEVNA**

## **BITIRUV MALAKAVIY ISHI**

# **Ftorli $\beta$ -diketonlar atsilgidrazonlarining VO(II) kompleks birikmalari sintezi va tuzilishi**

Ilmiy rahbar \_\_\_\_\_ katta o'qit. Q. G'. Avezov

Himoyaga ruxsat etildi " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2014 yil

Kafedra mudiri \_\_\_\_\_ k. f. d., G.A. Ixtiyarova

Fakultet dekani \_\_\_\_\_ b.f.n., dots. H.T. Artikova

Buxoro-2014

## MUNDARIJA

<b>KIRISH</b> .....	3
<b>I. ADABIYOTLAR TAHLILI</b> .....	5
1.1. 2–poliftoratsilalkanonlarning olinishi .....	5
1.2. 2-poliftoratsillaktonlarning olinishi .....	12
1.3. Mochevina, uning hosilalari, amidin va 2-getarilaminlar bilan reaksiyalar .....	18
1.4. Etilendiamin bilan reaksiyalari .....	21
1.5. Karbon kislota hosilalari bilan reaksiyalar .....	22
1.6. Perftoratsilatsetonlar atsilgidrazonlarining misli kompleks birikmalari .....	24
1.7. Aroilperftoratsilmetanlar atsilgidrazonlarining misli kompleks birikmalari .....	28
1.8. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlarining misli kompleks birikmalari .....	36
<b>II. EKSPERIMENTAL QISM</b> .....	43
2.1. Analiz va tadqiqot usullari .....	43
2.2. 2-trifloratsetilsikloalkanon benzoilgidrazonlari sintezi .....	43
2.3. Ftorli $\beta$ -diketonlar atsilgidrazonlarining VO(II) ioni bilan kompleks birikmalari sintezi .....	44
<b>III. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI</b> .....	46
3.1. 2-perftoratsilsikloalkanonlar benzoilgidrazonlari tuzilishi .....	46
3.2. Trifloratsetilsikloalkanonlar asosida olingan vanadil(II) kompleks birikmalarining tuzilishi .....	57
<b>XULOSALAR</b> .....	61
<b>FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR</b> .....	62

## KIRISH

***Ishning dolzarbligi.*** Ftorotugan birikmalarning ko'pchiligi o'zining xossalari ko'ra yadro energetikasi, lazer texnikasi, kimyo sanoatida, qishloq xo'jaligi va tibbiyotda keng o'rin egallaydi. So'nggi yillarda xalq xo'jaligi va kundalik turmushning turli sohalarida ishlatiladigan ftororganik birikmalarning (monomerlar, sintonlar, sovutgich agentlari va hokazo) sintezidan ko'ra har xil ftortugan polifunksional birikmalarning reaksion qobiliyatini o'rganish va qo'llash uchun qulay bo'lgan murakkab tuzilishdagi molekulalar tutgan yirik bloklarni yaratish usullariga e'tibor qaratilmoqda. Ayniqsa, ftortugan geterotsiklik birikmalarning sintezi biofaollik xossalari ega bo'lgan bir qator yangi yangi moddalar sinflari va turkumlarini yaratdi. Bu kabi xususiyatlar ularning elektron va fazoviy faktorlarini o'zaro yig'indi ta'siri, ftororganik birikmalar uchun kutilmagan yangi reaksion qobiliyatlarning namoyon bo'lishi, hujayra membranalarida o'tishini belgilaydigan yuqori lipofilligida ko'rinmoqda. Biologik faollikni namoyon qiluvchi geterotsiklik birikmalarni bevosita ftorlash maqsadida amalga oshiriladigan reaksiyalarning borishi juda qiyin bo'lib, ular past stereoselektivlikka egaligi, oxirgi mahsulot unumining kichik miqdori bilan birga tannarxi juda qimmat bo'lgan reaktivlar, har xil erituvchilar, katalizatorlar, jihoz va boshqa uskunalardan foydalanishni taqozo etadi. Ko'zlangan maqsadlarni amalga oshirish uchun qo'llaniladigan ftor tutgan sintonlarning soni chegaralanganligi, ularning turli tuman variantlarining sintezi borasida butun dunyo olimlari o'z diqqat-e'tiborlarini ana shu muammolarni hal etishga qaratganlar.

***Ishning ilmiy yangiligi.*** Ilmiy tadqiqot ishining yangiligi bir tomondan perftoralkil o'rinbosarlari, ikkinchi tomondan aromatik halqa – benzol yadrosining bo'lishi, siklopentan-, siklogeksan-, siklogeptan-, siklooktan kabi fragmentlar  $\beta$ -diketonlarning reaksion qobiliyatini keskin o'zgartiradi. Buning natijasida olingan erkin ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolligi, kimyoviy va katalitik xossalari butunlay boshqa yo'nalishlarda o'zgarishini ta'minlaydi. Chunki markaziy atom va ligandlarning donor atomlari bilan mustahkam donor-aktseptor bog'lar tizimi bo'ylab elektron almashinuv sodir bo'ladi. Natijada butun

kompleks birikma molekulasida ichida yaxlit koordinatsion sfera hosil bo`ladi va bu hodisa “koordinatsion birikmalarning elektron effekti” deyiladi. Elektron effekt ta`sirida olingan kompleks birikmalarning termodinamik va kinetik xossalari o`zgaradi.

Perftoralkil o`rinbosarlar tutgan ligandlarning xususiyatlari, nazariy va amaliy ahamiyatini e`tiborga olgan holda **bitiruv malakaviy ishining maqsadi** sifatida quyidagilar tanlandi:

- 2-perftoratsilsiklopentanon va siklogeksanon benzoilgidrazonini sintez qilish;
- sintez qilingan ligandlar asosida vanadil(II) kompleks birikmalarini olish;
- olingan birikmalarning tuzilishi va tautomer xususiyatlarini zamonaviy fizik tadqiqot usullari yordamida o`rganish.

**Ishning ahamiyati.** Metall aralashmalaridan ayrim ionlarni ajratib olish, bundagi ligandlarning selektivligini oshirish, tirik organizmlarni uchraydigan murakkab tuzilishdagi moddalar modellarini yaratish, ulardagi bioelementlarning ta`sirchanligini turli yo`nalishlarda o`zgartirish bu kundagi kimyogarlar oldiga qo`yilgan muhim muammolarning biri hisoblanadi. Shuning uchun ham bu xildagi polifunksional ko`p dentatli ligandlar bilan oraliq metallar koordinatsion birikmalarining tvadqiqoti juda dolzarb va zamonaviy hisoblanadi.

**Ishning hajmi va tuzilishi.** Bitiruv malakaviy ishi 67 bosma betda lotin yozuvida yozilgan bo`lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar va ularning tahlili hamda 46 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro`yxati qismlaridan tashkil topgan.

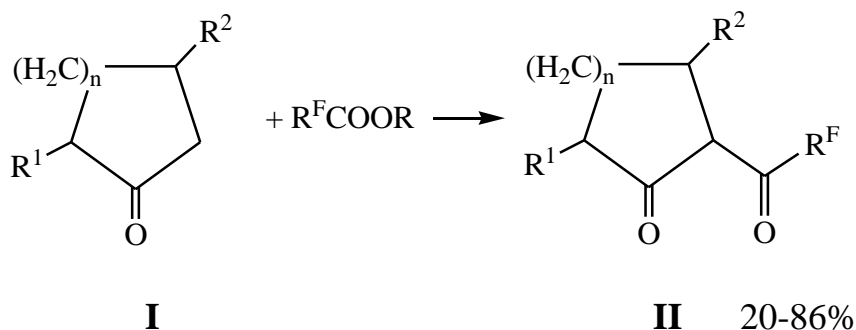
## I. ADABIYOTLAR TAHLILI

### 1.1. 2-polifloratsilalkanonlarning olinishi va tuzilishi

Adabiyotlarda keltirilgan 2-polifloratsilalkanonlarning olinishi asosan bitta “konstruksion” usul bilan, ya`ni polifloratsil o`rinbosari  $\alpha$ -holatga biriktiriladi; yoki karbonil guruhiga qo`shni holatga yoki uning yonidagi sikloalkanoil halqasiga kiritiladi.

Bunday 1,3-diketonlar sintezining birinchi misoli J.Park va uning safdoshlari [1] tomonidan siklopentanon yoki siklogeksanonning dietil efiri muhiti va natriy metilati ishtirokida etiltrifloratsetat bilan kondensatlanish usuli bilan 1953 yilda amalga oshirildi. Sikloalkanlar bilan polifloratsilalkanon kislota murakkab efirlarining natriy alkogolyatlari ishtirokidagi reaksiyani keyinchalik

2-polifloratsilalkanonlar sintezining asosiy usullaridan biri bo`lib qoldi. Shuni alohida qayd qilish lozimki, chiziqli tuzilishdagi polifloratsilalkanon guruhiga tutgan 1,3-diketonlar olinishining yana bir qulay usuli Klyayzen kondensatlanishidir[2]:



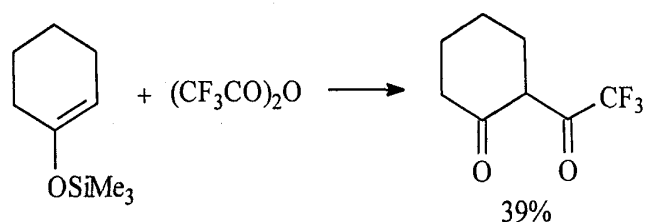
$n=1$ ,  $R^1=R^2=H$ ,  $R=Me$ ,  $R^F=CFCl_2$  [3],  $CF_2Cl$  [4],  $R=Et$ ,  $R^F=CF_3$  [1,5];  $R^F=CF_3$  [1,5];  $R=Me$ ,  $R^F=C_2F_5$  [4],  $R=Me$ ,  $R^F=C_2F_5$  [4],  $C_3F_7$ ,  $C_5F_{11}$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_7F_{15}$ ,  $C_8F_{17}$  [6].  $n=2$ ,  $R^1=R^2=H$ ,  $R=Me$ ,  $R^F=CF_2Cl$  [4],  $R=Et$ ,  $R^F=CF_2H$  [7],  $CF_3$  [1,5,7],  $R=Me$ ,  $R^F=C_2F_5$  [4],  $C_3F_7$ ,  $C_5F_{11}$ ,  $C_6F_{13}$ ,  $C_7F_{15}$ ,  $C_8F_{17}$  [7];  $R^1=i-Pr$ ,  $R^2=Me$ ,  $R=Et$ ,  $R^F=CF_3$ ;  $n=3,4$ ,  $R^1=R^2=H$ ,  $R=Et$ ,  $R^F=CF_3$  [5].

Ularga turdosh bo`lgan bir qator birikmalar ham aynan shunday usul bilan olindi. Chunonchi, J. Park va uning safdoshlari [1] Klyayzen kondensatlanish

usuldan foydalanib 2-trifloratsetilindandion-1 va -tetralon-1 ni sintez qildilar, keyinchalik bu kabi 1,3-diketonlar olish usuli ancha kengaytirildi. Olib borilgan ilmiy-tadqiqot ishlari natijasida aniqlandiki, steroidli ketonlar bilan etiltrifloratsetatlarning oʻzaro taʼsiri natijasida oʻrtacha va yuqori unum bilan tegishli 1,3-diketonlarni olish.

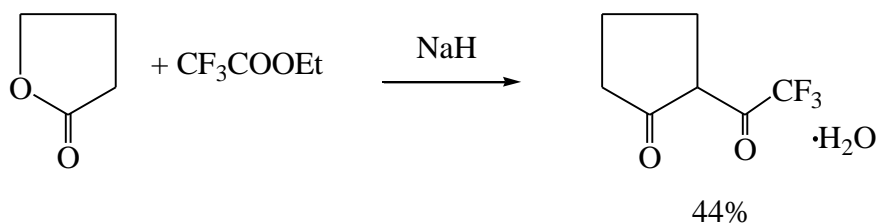
2-polifloratsilsikloalkanonlar olinishining ikkinchi sintetik yondashuvi sikloalkanonlarning yenaminalari yoki silil efirlari bilan faol atsillovchi reagentlar bilan oʻzaro taʼsiridir. Yenaminalar bilan reaksiya olib borilganda hosil boʻladigan oraliq  $\beta$ -aminoenonlarning gidrolizi 1,3-diketonlarning maqsadli sintezini oʻrtacha va yuqori unum bilan amalga oshiradi. Shuni alohida qayd etish lozimki, perflor-2-alkanoilsikloalkanonlar sintezida bu usul juda koʻp qoʻllaniladi [8-10].

2-trifloratsetilsiklogeksanon olishning yana bir usuli siklogeksanon o-trimetilsilil almashingan enoliga triflorosirka kislota angidridi bilan ishlov berilganda ham aydarli qoniqarli unum bilan olindi:

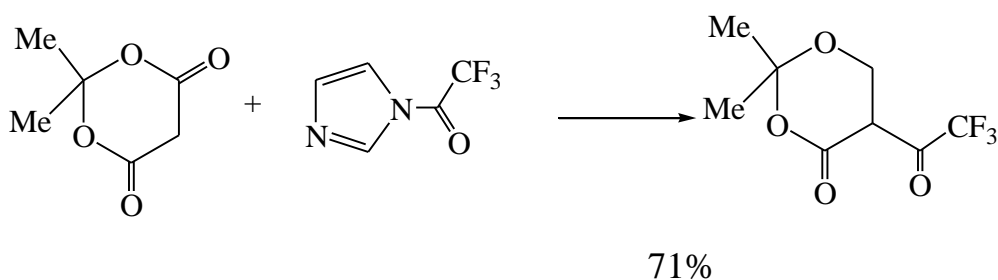


2-polifloratsilsikloalkanonlar qatori ayrim namunalarini sintez qilishning bir muncha kam qoʻllaniladigan usullari ham mavjud.

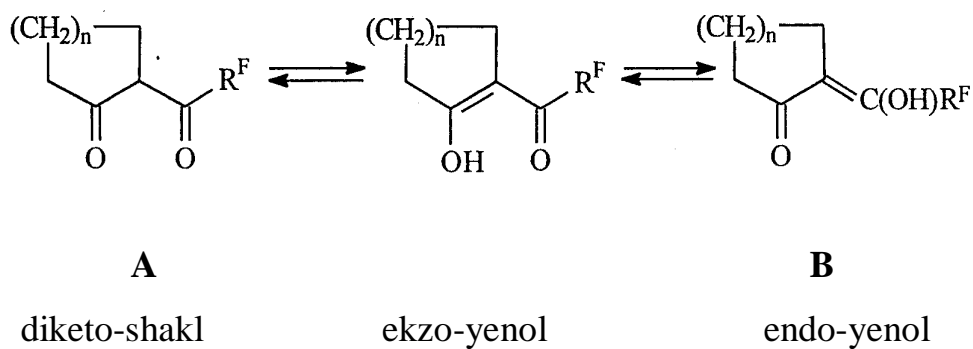
Hozirgi vaqtda 2-polifloratsillaktonlar sinfning ikki xil vakillari maʼlum. Ulardan birinchisi  $\alpha$ -trifloratsetil- $\gamma$ -butirolakton boʻlib, poliflorlangan 1,3-ketoefirlarning sintezida koʻp qoʻllanadigan [11] usul – tegishli murakkab efir bilan  $\gamma$ -butirolakton va etiltrifloratsetatning kondensatlanish reaksiyasidir [12]. Shuni qayd qilish kerakki, mualliflar [12] oʻz ish jarayonida koʻzlangan ketoefirlarning “gidratini” ajratib oldilar, ammo ular tomonidan bu olingan moddaning tuzilishini aniqlaydigan biror maʼlumot berilmagan edi.



Shu moddalarga yaqin boʻlgan birikma – 5-trifloratsil-2,2-dimetil-1,3-dioksan-1,4-dion (Meldrum kislotasining trifloratsetillangan hosilasi) sintezi soʻzsiz katta qiziqish uygʻotdi; Bunda Meldrum kislotasi yuqori faollikda ega atsillovchi agent hisoblangan N-trifloratsetilimidazol bilan atsilandi va reaksiya unumi 71% ni tashkil etdi.



2-polifloroatsilsikloalkanonlar prototrop tizim boʻlib, kristall holda ham, eritmada ham keto- va yenol tautomer shakllarda boʻlishi mumkin [2]:



$$n = 1, 2, 3, 4$$

“Diketon-yenol” tautomeriyasi YAMR spektroskopiyasining vaqt birligi shkalasi boʻyicha juda sekin amalga oshadigan jarayon hisoblanadi. Bunday tautomeriya hollari quyidagi tengsizlik (1) bilan ifodalanadi:

$$\frac{1}{t_x} + \frac{1}{t_y} \langle \langle \nu_x - \nu_y \mid \quad (1)$$

bunda  $t_x$ ,  $t_y$ ,  $\nu_x$ ,  $\nu_y$ , ifodalar X va Y tautomer shakllarning YAMR spektroskopiyasi vaqt birligi shkalasi boʻyicha hayoti vaqti va chastotalari, bir-biri bilan

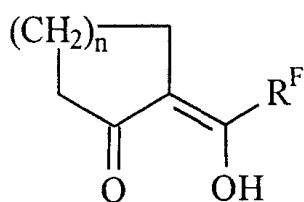
muvozanatda bo`lib turgan shakllar uchun YAMR signallari alohida qayd etiladi va ular integrallanishi mumkin. 2-poliftoratsil-sikloalkanondagi kabi, chiziqli poliftoralkil o`rinbosari tutgan 1,3-diketonlar uchun ham [1,2,13,14] “diketon-enol” tautomer muvozanati enol shakli tomonga kuchli siljigan, bu holat qattiq holdagi namunalar uchun ham, CCl<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub> va DMFA-d<sub>7</sub> eritmalari uchun ham qaror topadi. Bu hol PMR spektridagi  $\delta$  11,4-16,3 m.h. maydonida qayd qilingan enol shakli gidroksil guruh protonlari signallari bilan tasdiqlanadi; bu spektrlarda diketon (A) shaklga xos bo`lgan metin guruhi protonidan  $\delta$  3,7-4,8 m.h. maydonda kuzatilishi lozim bo`lgan signal umuman qayd etilmaydi. Adabiyotlardan [15] ma`lumki, chiziqli 1,3-dikarbonilli tizimlarning ikkinchi holatiga alkil o`rinbosarining kiritilishi tautomer muvozanatini diketo-shakl tomoniga siljitadi. Demak, odatdagi karbotsikllar tutgan 2-poliftoratsilsikloalkanonlarni oddiy 2-almashingan 1,3-diketonlar deb qabul qilish shartli ravishda ancha chegaralangan hisoblanadi. Ammo shu bilan birga 2-perftorgeksanoilsiklododekanning CDCl<sub>3</sub> dagi eritmasi PMR spektri ma`lumotlariga ko`ra 90 % diketo-tautomer shaklda bo`ladi [8]. Bizning fikrimizcha, ehtimol, halqaning konformatsion xususiyatlari bu namunalarning “diketo-enol” tautomer muvozanatida muhim o`rin egallamaydi.

Alkil zanjirida ftorlanmagan oddiy 2-alkanoilsikloalkanonlar ham asosan enol shaklida mavjud bo`ladi [16]. Masalan, 2-atsetil-siklopentanon va -geksanonlarning enollashgan tautomer shakli 95-100 % ni tashkil etadi. 2-atsetilsiklogeptanon va -oktanonlarning yenol-shakli tegishlicha 70 % va 95 % miqdorida bo`ladi. Ammo, bu erda ham 2-poliftorsikloalkanonlarda uchraganidek, makrohalqalarga o`tganda bu kuzatishlar sezilmaydi – 2-atsetilsiklotridekanon misolida enol-shakl hissasi faqatgina 36 % chegarasida bo`ldi.

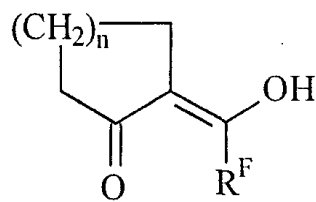
Shuni alohida qayd qilish lozimki, 2-benzoilsikloalkanonlarning hosilalari karbotsiklik halqa katta-kichikligidan qat`iy nazar asosan diketo-shaklda mavjuddir. Buning sababi shundaki, sikloalkan halqasidagi vodorod atomlari va fenil halqasining *orto*-holatidagi o`rinbosari bir-biri bilan o`zaro ta`sir etishi ancha



qiyinlashgan. Endo-yenollashgan (B) shakl uchun C=C qo`shbog`iga nisbatan tsis-trans izomeriya paydo bo`ladi:



Sis-yenol



trans-yenol

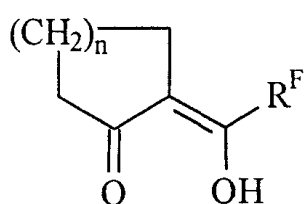
Polifloratsilsikloalkanonlarning chiziqli tautomer shakli uchun sis-yenol-shakl ancha barqarorlashgan, chunki bunda molekuladagi O–H···O va O–H···F ichki molekulyar vodorod bog`lari (IMVB) bunga sharoit yaratadi. Molekulada bunday IMVB mavjudligi enollashgan OH– guruh protonining PMR spektridagi signalini kuchsiz maydonga siljitadi, amalda ham bu qayd qilingan ekzo-yenol shaklidagi 2-triflor-atsetil tetralon-1 molekulasidagi S=S qo`shbog`ining Z- konfiguratsiyasi fluor yadrolari uchun to`g`ridan-to`g`ri isbotlandi.

2-polifloratsilsikloalkanonlarning YAMR  $^{19}\text{F}$  spektrlarida ayni paytda bir-biriga o`tib turadigan diketo- va keto-enol shakllarga xos ikki xil signallar qayt qilingan. YAMR  $^{19}\text{F}$  spektroskopik tadqiqot natijalariga ko`ra 2-polifloratsilsikloalkanonlarning yenol-shakli 90-100% ni tashkil etadi [6,7]. Bu olingan natijalar ilgari amalga oshirilgan ishlar [1] xulosalari bilan bir-biriga mos keladi. J. Park va uning ilmiy guruhi [1] 1,3- dikarbonil birikmalarni bevosita bromlash (“Mayerning teskari usuli”) enollashgan shakl miqdorini aniqlagan edilar. Haqiqatan ham bu usulda aniqlangan natijalar 2-trifloratsetilsiklopentanon va -geksanon uchun enollanish miqdori 93 va 91% ekanligini isbotlagan edi.

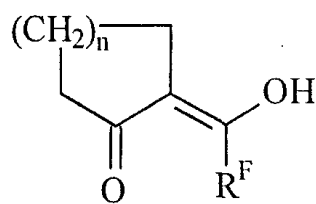
Bunday holning bo`lish fakti 2-triflorlangan sikloalkanonlarning IQ spektroskopik tadqiqotlar natijasidan ham o`z tasdig`ini topdi [5,6]. KBr bilan presslangan namuna tugmachasi-ning IQ spektrida 2300-3500  $\text{cm}^{-1}$  sohasidagi kengaygan chastotasi ichki molekulyar vodorod bog`lanish (IMVB) hosil qilgan OH-guruhiga tegishli valent tebranish chizig`idir. Bundan tashqari 1560-1700  $\text{cm}^{-1}$  sohadagi tebranishlar  $\nu_{(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})}$  fragmenti uchun xos bo`lsa, 1670-1780  $\text{cm}^{-1}$

sohadagi kuchsiz tebranish chastotalari diketo-shaklning izolirlangan karbonil guruhiga taaluqli bo`lgan valent tebranishining yutilish chizig'i ekanligi ham to`liq tasdiqlandi.

Hozirgi zamon tadqiqotlari natijasiga ko`ra ilmiy adabiyotlarda shu narsa qabul qilinganki [5,15,17,18], 1,3-diketonlarning enollangan tautomer shakldagi OH-guruhining vodorod atomi ikkita kislorod atomlari orasida simmetrik joylashgan o`rtacha “psevdoaromatik” tuzilish bo`lmasdan, alohida ikkita muvozanatdagi (B va B<sup>1</sup>) tautomer shakl hisoblanadi:



Sis-yenol (**B**)



trans-yenol (**B<sup>1</sup>**)

Nosimmetrik tuzilishdagi ftorlangan atsilsikloalkanonlar uchun an`anaviy usullar yordamida “enol-enol” muvozanat konstantasini topish mumkin emas, chunki bu ikki enol shakllar katta tezlikda ( $10^{-10}$  sekund yashash davri bilan) bir-biriga o`tib turuvchi dinamik muvozanatda bo`ladi. Enol-enol tautomer shakllarning bir-biriga aylanib turishi bor-yo`g`i ichki molekulyar protono ko`chishi bo`lib, tegishli ravishda molekulaning elektron zichligi taqsimoti ham tegishli ravishda o`zgaradi. Bu jarayon YAMR spektridagi vaqt shkalasi bo`yicha juda tezkor bo`lib, (1) tengsizlikka bo`ysunmaydi. Bunday hollarda muvozanatdagi enol shakllar aralashmasining YAMR spektrida o`rtacha signallar majmuasi qayd etiladi.

2-trifloratsetilsikloalkanonlar tarkibidagi CF<sub>3</sub>-guruh elektron qurshovining har xilligi YAMR <sup>13</sup>C spektrlaridagi karbonil guruhi uglerod atomi yadrosining kimyoviy siljishi bilan ifodalanadi. Agar siklopentanon hosilasi uchun bu signal δ 161,0 m.h. maydonida kuzatilsa, alitsiklik halqadagi uglerod atomlari oshganda bu signal δ 170,0-174,3 m.h. maydonda rezonanslashadi.

Chiziqli 1,3-diketonlarda qayd qilinganidek, 2-trifloratsetil-siklogeksanon uchun ham tsis-enol shaklning ehtimolligi yuqori bo`ladi, chunki bu izomer O-H $\cdots$ O tipidagi IMVB ning hisobidan barqarorlashadi. Agar fluorlangan  $\beta$ -diketonlarning tarkibida enollangan gidroksil guruhi vodorod atomlari hisobidan bunday IMVB mavjud bo`lsa, PMR spektridagi OH-guruh vodorodining signali kuchsiz maydonda qayd qilinishini taqozo etadi, haqiqatan ham, bizning misolimizda bu hodisa kuzatiladi va OH-guruh protonining signali ancha kuchsiz maydonda ( $\delta$  11-12 m.h.) kuzatiladi.

K.A. Ebraxim [5] ning ko`rsatishicha[5], 2-trifloratsetilsiklopentanonning  $\delta_F$  qiymatlari tuzilishi shularga yaqin bo`lgan chiziqli 1,3-diketonlarning parametrlariga mos keladi, shunga muvofiq 2-trifloratsetilsiklopentanonning ekzo-yenol tautomer shaklda ("CF<sub>3</sub>-C=C" ko`rinishidagi fragment) bo`lishi energetik jihatdan osonroq ekan. Bu kabi fikrlarning tahlilidan kelib chiqadiki, 2-trifloratsetilsiklopentanon, -geptanon va -oktanon kabi birikmalardagi fluor yadrolarining kimyoviy siljish qiymatlari ancha katta bo`lib, asosan endo-yenol shakl ("CF<sub>3</sub>-C=O" fragmentli qurshov) barqaror bo`ladi. Bulardan tashqari siklopentan halqasi tutgan 1,3-diketonlardagi spin-spin ta`sir konstantasi (SSTK,  $J$ )  $^1J_{C-F} = 278$  Gs ga teng, ammo bu konstanta kattaligi olti-, etti- va sakkiz a`zoli halqa hosilalari uchun  $^1J_{C-F} = 285$  Gts ni tashkil etdi. Shu bilan birga, tadqiqotchilarni qayd qilishicha, SSTK  $^1J_{C-F}$  kattaligi "CF<sub>3</sub>-C=C" va "CF<sub>3</sub>-C=O" shakldagi qurshov ham CF<sub>3</sub>-guruh uchun taxminan 270, yoki tegishlicha, 285 Gs bo`lishi mumkinligi kuzatildi.

Ayni shu birikmalardagi CF<sub>3</sub>-guruhining turlicha elektron qurshov ta`siriga polifloratsil fragmentidagi karbonil guruhi uglerod atomi yadrosi signallarining kimyoviy siljishi kattaligi ham ma`lumot beradi. Agar siklopentanon halqasi bilan bog`langan C=O guruh uglerod yadrosining signallari  $\delta$  161,0 m.h. maydonida kuzatilsa, karbotsiklik halqadagi C atomlari oshgan vakillar (n=2, 3, 4) uchun bu signallari  $\delta$  170,0-174,3 m.h. sohasida qayd etildi [5].

Ammo shuni ham ta`kidlash kerakki, 2-trifloratsetiltetralon-1 uchun har xil sharoitda olingan ikki o`lchamli YAMR  $^{13}\text{S}$  spektrlari parametrlarining tabiatiga binoan eritmada har ikki enol shakllarning o`zaro teng miqdori 1:1 nisbatda ekanligi haqidagi fikr amalda isbotlandi.

Tarkibida ftor tutmagan 2-atsilsikloalkanonlarning yenollanish darajasini Garbish-Gorodetski-Kol'tsov usuli yordamida aniqlash natijalariga ko`ra, ularning qiymatlari ham ftor tutgan turdosh birikmalar konstantalariga yaqin bo`lib chiqdi: 2-atsilsiklopentanonlar uchun asosan ekzo-yenol shakl mavjud bo`lsa, 2-atsilsiklogeksanonlar eritmada asosan endo-yenol shaklni namoyon qiladi.

Shuni ham qayd qilishimiz kerakki, Kambon bilan Trabelsi [6] Ebraxim tomonidan bildirilgan 2-polifloratsilsikloalkanonlarning enollanishi haqidagi fikrlariga qo`shilmaydilar va 2-polifloratsilsiklogeksanonlarda ekzo-enollanish, 2-polifloratsilsiklopentanon uchun endo-enol tuzilishga ega deb fikr bildirdilar. Ammo bu fikrlarini tasdiqlovchi biror-bir asosli isbotlarini hech bir ilmiy ishlarida batafsil bayon qilmaydilar.

## **1.2. 2-polifloratsilsikloalkanonlarning kimyoviy xossalari**

Kvant-kimyoviy hisoblashlarning natijalariga ko`ra ftorlanmagan hamda ftortutgan chiziqli 1,3-diketonlardagi olti a`zoli xelat halqa tekis tuzilishga ega, ammo tegishli ravishda ularga mos keladigan 2-trifloratsetilsikloalkanonlar notekis tuzilishga ega bo`ladi. Masalan, 2-trifloratsetilsiklopentanon molekulasidagi koplanarlikning buzilishi (halqa atomlarining o`rtacha tekislikdan og`ishi)  $23,8^\circ$ , OHO burchagi esa  $118^\circ$  ga teng. 2-trifloratsetilalmashingan siklopentanon hosilasidagi  $\text{O}\cdots\text{O}$  va  $\text{H}\cdots\text{O}$  bog` masofalari 2-trifloratsetilsiklogeksanon va -geptanon birikmalari bilan solishtirilganda ancha katta bo`lib chiqdi. Bu farq besh a`zoli karbotsiklik halqadagi ichki kuchlanish kattaligi bilan izohlanadi. 1,3-diketon tarkibidagi bu halqa o`lchamining kichrayishi IMVB mustahkamligining kamayishiga olib keladi. YaMR spektral tadqiqot usullari natijalariga ko`ra karbotsiklik halqadagi uglerod atomlarining soni ularning kislotalik xossasiga ham ta`sir etadi; masalan, siklopentan hosilalari uchun  $\text{pK}_a = 6,75$  bo`lsa, 2-

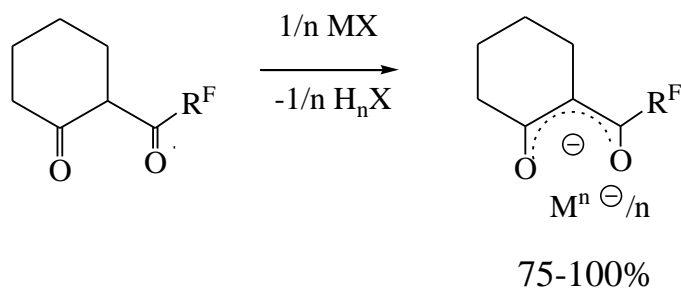
perftoratsetilsiklogeksan, -geptan, va -oktan hosilalari uchun bu qiymat tegishli ravishda  $pK_a = 7,18; 8,28; 8,36$  kamayib boradi. Xuddi shunday xulosa to'g'riligini PMR spektridagi trifloratsetilsikloalkanonlar OH-guruhi protonlarining signallari kimyoviy siljishi ham tasdiqlaydi; 2-trifloratsetilsiklopentanondagi OH guruh protoni signali  $\delta 13,0$  m.h. maydonida kuzatilsa, olti-, etti- va sakkiz a'zoli halqa hosilalaridagi enol protonlari unga nisbatan ancha kuchsiz maydonda (tegishli ravishda  $\delta 15,1; 15,9$  va  $16,1$  m.h.) rezonanslashadi. 2-trifloratsetilsikloalkanonlardagi karbotsiklik halqadagi uglerod atomlari sonining ortishi ( $n=1,2,3,4$ ) ular kislotaning xossasining kamayishini to'g'ri ifodalaydi. Bu xulosalar to'g'riligini solishtirish uchun, shuni eslatamizki, chiziqli tuzilishdagi tarkibida polifloralkil zanjiri tutgan 1,3-diketonlar uchun ham aniqlangan  $pK_a$  qiymatlari shu sohaga yaqin chegaralarda kuzatiladi: masalan, 1-(2-tienil)-4,4,4-triflorbutan-1,3-dion uchun 1:4 nisbatdagi "metanol:suv" sistemasida olingan  $pK_a = 6,4$  ga teng bo'ldi [2]. 2-trifloratsetilsikloalkanonlarning etarlicha kuchli kislotaligi uning tarkibidagi elektronaktseptor o'rinbosar –  $CF_3$ -guruh borligi bilan belgilanadi, solishtirish uchun tarkibida fluoratsetilsiklogeksanonning (1:4 nisbat "dioksan:suv" sistemasida)  $pK_a = 15,45$  teng ekanligini qayd qilamiz.

Barcha boshqa 1,3-diketonlar kabi 2-polifloratsilsikloalkanonlar ham zamonaviy analitik, elementorganik kimyo sohalarida, shu bilan birga geterotsiklik birikmalar kimyosida ham muhim o'rin tutadi. Turli davlatlarda bu sohaning atroflicha o'rganilganiga qaramasdan ilmiy adabiyotlarda 2-polifloratsilsikloalkanonlarning kimyoviy xossalari haqidagi ma'lumotlar bir-biriga o'xshamaydi. Olib borilgan tadqiqotlar asosan ularning kislotaning xususiyatlari, kompleks hosil qilishi va nukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirini o'rganish bilan chegaralanadi.

Chiziqli tuzilishdagi perftoralkil guruhlari tutgan 1,3-diketonlar davriy sistemaning barcha metallari bilan xelatlar hosil qiladi [2], ularning bunday kimyoviy xossalari metallarni ekstraksiyalab ajratish va fotometrik aniqlash uchun foydalanadilar; o'z navbatida, polifloralkil guruhli 1,3-diketonlar

geterotsiklik birikmalar sintezida dastlabki moddalar sifatida juda keng qoʻllaniladi [19], polimerlanish reaksiyalarning katalizatorlari va lazerlar uchun ishchi aʼzolar vazifasini bajaradi. Gaz suyuqlik xromatografiyasida (GSX) metallarni ajratish uchun ftor tutgan 1,3-diketonlar muhim oʻrin tutadi [2].

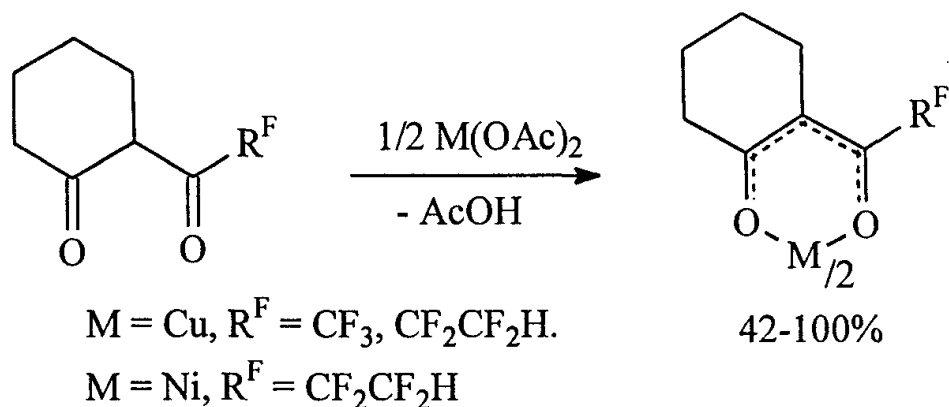
Kislota xossasiga ega 2-polifloratsilsikloalkanonlar LiH, NaOH va VaO kabi noorganik asos xossaligi bilan reaksiyaga kirishadi va tegishli metallarning enolyatlarini hosil qiladi [19]:



$n = 1, M = \text{Li}, X = \text{H}, R^F = \text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}, \text{C}_6\text{F}_{13};$

$M = \text{Na}, X = \text{OH}, R^F = \text{CF}_3. n = 2, M = \text{Ba}, X = \text{O}, R^F = \text{CF}_3.$

Nikel(II) va mis(II) ionlarining 2-polifloratsilsikloalkanonat-anion bilan komplekslarini olish uchun tegishli 1,3-diketonlar bilan metall atsetatlari oʻzaro reaksiyaga kirishsa kifoya:



Elektronaktseptor oʻrinbosarning mavjudligi natijasida kislorod atomlaridagi elektron bulut zichligi pasayadi, pirovard natijada 2-trifloratsetilsikloalkanonlardagi karbotsiklik halqa oʻlchamini oʻzgartirib O.....O masofasi kattaligini

nazorat qilib turish oqibatida lantanoidlarni ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  va  $\text{Yb}^{3+}$ ) selektiv ekstraksiyalash uchun izlanish olib borish imkoniyati tug'ildi.

2-polifloratsilalmashingan d-kamfora va uning hosilalari d- va f-metallar bilan kompleks birikmalarining sintezi so'zsiz katta qiziqish uyg'otadi, shu jumladan tegishli metallarning tuzlari bilan immobilangan polisiloksan zanjiri hosil qilgan birikmalari ham olimlar diqqatini tortib kelmoqda. Ayni shunday usul bilan sintez qilingan evropiy(III) va prazeodim(III) ning 2-polifloratsil-d-kamforati YaMR spektroskopiyasi uchun o'ta muhim bo'lgan shift-reagent sifatida qo'llanib kelayapti.

Grin'yar reaksiyasi yordamida olingan d-3-trifloratsetilkamforani bariy xloridi bilan ishlov berish natijasida bariyning d-3-trifloratsetilkamforati olindi. Bariy enolyati asosida bir qator metallarning tegishli kompleks birikmalari sintez qilindi.

2-polifloratsilsikloalkanonlar molekulasida elektron va fazoviy jixatdan teng bo'lmagan elektrofil markazlar – karbonil guruxlarning bo'lishi nukleofil reaksiyalarning ikki xil amalga oshishini belgilaydi. Buning oqibatida, yuqori selektivlikdagi reaksiya natijasida regioizomerlarning biri yoki har ikkalasi ham hosil bo'lishi mumkin. Bu aytilgan gaplarning barchasi 2-polifloratsil-sikloalkanonlarning binukleofil markazli reaksiyalarda ham sodir bo'ladi. Agar reaksiyaga kirishuvchi nukleofil agent nosimmetrik tuzilishga ega bo'ib, bu reaktson nukleofil markazlarning o'zaro raqobatli reaksiyasini hisobga olishdan tashqari, halqali tuzilishdagi reaksiya maxsuloti hosil bo'lishini ham inobatga olishimiz lozim.

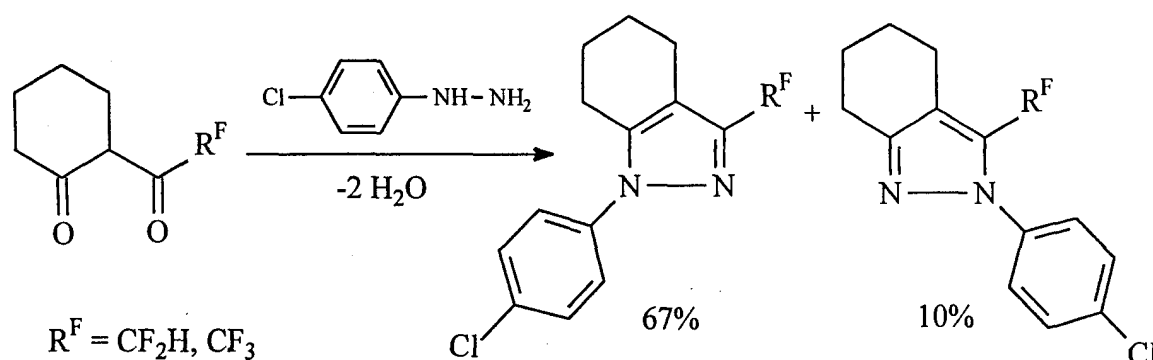
Tarkibida ftor tutmagan 2-atsetilsikloalkanonlarning anilinlar bilan reaksiyasi yo'nalishi haqida adabiyotlarda bir xil xulosalar yo'q. 2-atsetilsiklogeksanon sirka kislota ishtirokida meta-aminofenol bilan sikloalkanon karbonili vositasi yordamida reaksiyaga kirishadi. Xlorid kislota katalizatorligi natijasida bunday o'zaro ta'sirlashuv regioizomer mahsulotlar olinishini ta'minlaydi.

Chiziqli tuzilishdagi poliflorlangan monoaminlar bilan birikish reaksiyalari to'liq va barcha tafsilotlari bilan V.I Filyakova va uning shogirdlari [20]

tomonidan bayon etilgan. Ularning aniqlashicha, reaksiya yo`nalishi dastlabki 1,3-diketon molekulasi tarkibidagi fluor tutmagan R-o`rinbosari tabiati bilan belgilanadi: agar R alkil bo`lsa, polifloralkil o`rinbosariga nisbatan uzoqdagi C=O-guruh hisobidan kondensatlanish boradi, ammo o`rinbosar aromatik xarakterli bo`lganda regioizomer  $\beta$ -aminoenonlar aralashmasi hosil bo`ladi.

Tarkibida fluor tutmagan sikloalkanon hosilalari va chiziqli ftorlangan 1,3-diketonlarga qarama-qarshi o`laroq 2-polifloratsilsiklo-alkanonlar aromatik aminlar va geteroaromatik aminlar bilan, dastlabki olingan 1,3-diketon molekulasi tarkibidagi sikloalkanon halqasidagi uglerod atomlari soni va R<sup>F</sup> o`rinbosarining katta-kichikligi-dan qat`iy nazar, sikloalkanon karbonili bilan aminning birikishi amalga oshadi va faqatgina  $\beta$ -aminoenon olinadi.

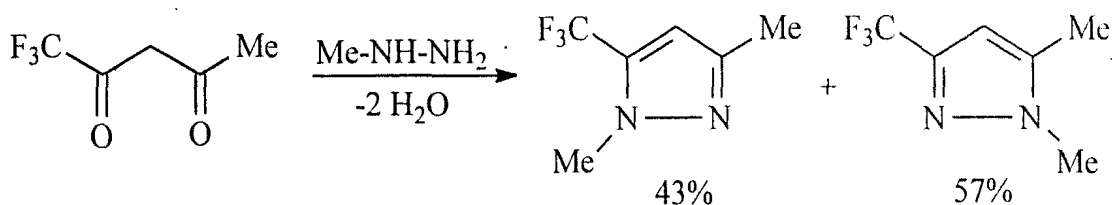
1,3-dikarbonil birikmalar tarkibiga polifloralkil kabi elektron zichligiga nisbatan kuchli aktseptorning kiritilishi molekuladagi har ikki elektrofil markaz – karbonil guruhlari orasidagi fazoviy va elektron noekvivalentlik darajasini tarkibida ftortutmagan 1,3-diketonlarga nisbatan keskin oshiradi. Bu o`z navbatida nosimmetrik binukleofillar bilan reaksiyalar so`zsiz bir yo`nalishda borishini ta`kidlaydi. Aslida ham, ko`pgina ishlarda polifloralkil guruhi tutgan nosimmetrik 1,3-diketonlar mono(get)arilalmashigan gidrazinlar bilan reaksiyaga kirishib, faqatgina bir xil regioizomer pirazollarni ajratib olishgan. Masalan, ayni paytda, 2-di- va trifloratsilsikloalkanonlar trietilamin ishtirokida 4-xlorfenilgidrazin gidroxloridi bilan reaksiyaga kirishganda ikki xil izomer pirazollar aralashmasi hosil bo`ladi.



Olib borilgan tadqiqotlar natijasida shu narsa aniqlandiki, reaksiya yo`nalishi nukleofil agent tabiati bilan ham belgilanadi. Monoalmashigan

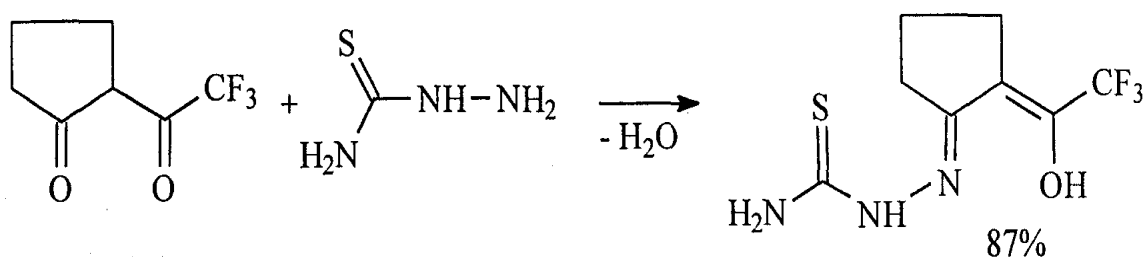


gidrazin asoslari olinganda izomer pirazollar aralashmasi, ayni shu reaksiyada tegishli gidroxloridlari olinsa, regiospetsifik reaksiya amalga oshdi [21]. Metilgidrazin bilan TFAsAs reaksiyasi natijasida bularga teskari ravishda, aromatik pozitsion izomerlarning aralashmasi hosil bo`lishiga olib keladi [22]:



Gidrazin molekulasiga atsil yoki (tio)karbamoil o`rinbosarlarning kiritilishi reaksiya yo`nalishini o`zgartiradi. Tarkibida ftortutmagan substratlar bilan bu reaksiyada faqatgina pirazollar [21] emas, balki mono- va bis-gidrazonlar kabi oraliq bosqich mahsulotlarining olinishini ta`minladi [21] hamda 2-pirazolinlar [21,23] ham ajratib olindi.

2-trifloratsilsikloalkanonlar tiosemikarbazid bilan reaksiyaga kirishsa, ftorli 1,3-diketon tarkibidagi karbotsiklik halqa katta-kichikligi reaksiya mahsulotiga ta`sir etadi. Agar siklogeksanon va -geptanon hosilalari bu reaksiyada 5-gidroksi-5-CF<sub>3</sub>-2-pirazolin hosil qiladi, ammo 2-triflor-atsetilsiklopentanon misolida reaksiya mahsuloti  $\beta$ -gidroksientiosemikarbazon tuzilishiga ega, bu kabi mahsulotlar bizning laboratoriyamizda sintez qilingan va xulosalar alohida birikmalar misolida juda ko`p marta turli zamonaviy tadqiqot usullari yordamida isbotlangan va so`nggi olingan mahsulotning tuzilishi aslida Z, E-engidrazin tautomer shaklda ekanligi YaMR <sup>1</sup>H va <sup>13</sup>C-spektroskopiyasi hamda RSA usullari bilan isbotlandi:

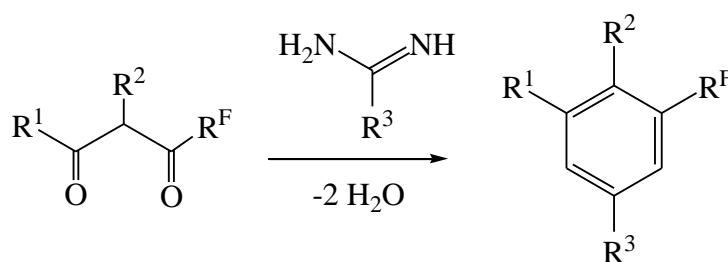


1,3-dikarbonilli birikmalar va gidrazinlarning o`zaro ta`siri natijasida osonlik byuilan polifloralkil-guruh tutgan N-almashinmagan pirazollar olinadi. Ayrim hollarda bu reaksiya 5-gidroksi-5-CF<sub>3</sub>-2-pirazolin hosil qilish bosqichida to`xtaydi,

ularning degidratlanishi N-almashinmagan pirazollarni keltirib chiqaradi. Bunday pirazollar bir-biridan vodorodning qaysi azot atomida bo'lishi bilan farq qiluvchi ikki tautomer shaklida bo'lishadi. Tarkibida fluor tutmagan pirazollarning tautomeriya muvozanati Elguero va uning safdoshlari tomonidan to'liq va batafsil yoritilgan[24]. Polifloralkil o'rinbosari tutgan hosilalar misolida bu reaksiyalar haqida ayrim ishlar e'lon qilingan bo'lsa ham, tautomer shakllar orasidagi munosabat ochiq qolmoqda.

### 1.3. Mochevina, uning hosilalari, amidin va 2-getarilaminlar bilan reaksiyalar

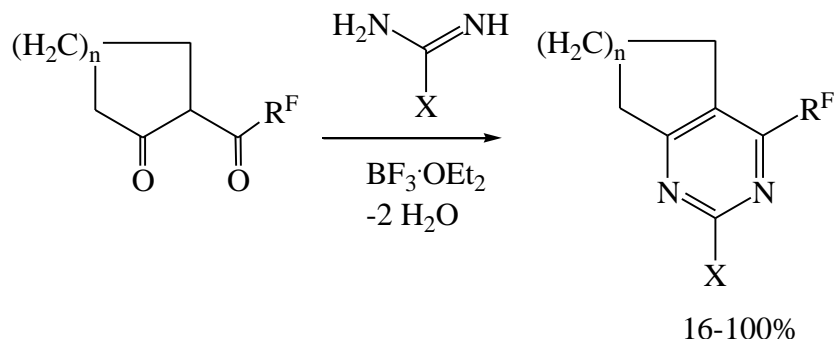
Polifloralkil o'rinbosarlari tutgan pirimidinlarning ko'p vakillari biologik faollikka ega. Ularning orasida bir qismi gerbitsidlar, fungitsidlar, antibiotiklar va antineoplastiklar kabi xossalarni namoyon qiluvchi vakillar sifatida aniqlangan. Bunday sinf namoyandalarini sintez qilishning asosiy usuli N-C-N struktur fragmentli binukleofillar (mochevina va uning hosilalari guanidinlar, amidinlar) bilan tarkibida polifloralkil o'rinbosari tutgan 1,3-dielektrofillarning (ya'ni 1,3-diketonlar), 1,3-ketoefirlar, 1,3-ketoamidlar [25],  $\alpha,\beta$ -enollar va ularning hosilalari o'zaro kondensatlanish reaksiyalaridir.



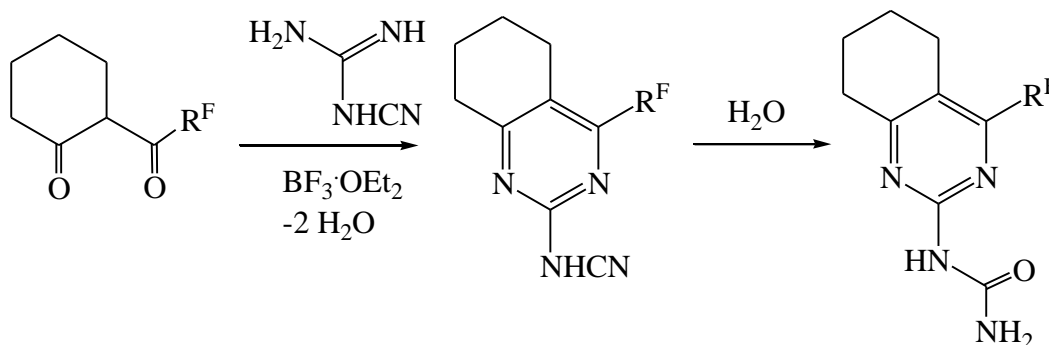
2-polifloratsilsikloalkanonlar ham bu reaksiya jarayonida pirimidinlar hosil qiladi, ammo siklogeksanonli hosilalardan siklopentanlilariga o'tganda reaksiya mahsulotining unumi kamayib boradi, polifloralkil o'rinbosari zanjirining o'sishi ham ayni shunday ta'sir etadi [17].

2-polifloratsilsikloalkanonlarning ditsiadiamidlar bilan o'zaro ta'siri tarkibida ftortutgan yoki ftortutmagan 1,3-diketonlar bilan kondensatlanish reaksiyasidek ikki bosqichda amalga oshadi – dastlab reaksiya jarayonida hosil

boʻlgan pirimidinlar nitril guruh hisobidan gidrolizlanib, 2-ureipirimidinlar hosil qiladi. Agar polifloratsil fragmentidagi  $R^F$  radikali uzunligi ortib borsa, reaksiya unumi keskin pasayadi, aynan  $R^F=CF_3$  boʻlganda mahsulot 63% unum bilan ajratib olindi,  $R^F=C_3F_7$  boʻlganda bu koʻrsatkich – atagi 4% ni tashkil etdi.



$n = 1, 2$ ;  $X = OH, SH, NH_2, Ph, SMe, NHC(S)NH_2$ ;  $R^F = CF_3, CF_2CF_2H, C_2F_5, C_3F_7, (CF_2)_4H, C_4F_9, C_6F_{13}$ .



$R^F = CF_3$  (63%),  $C_3F_7$  (4%).

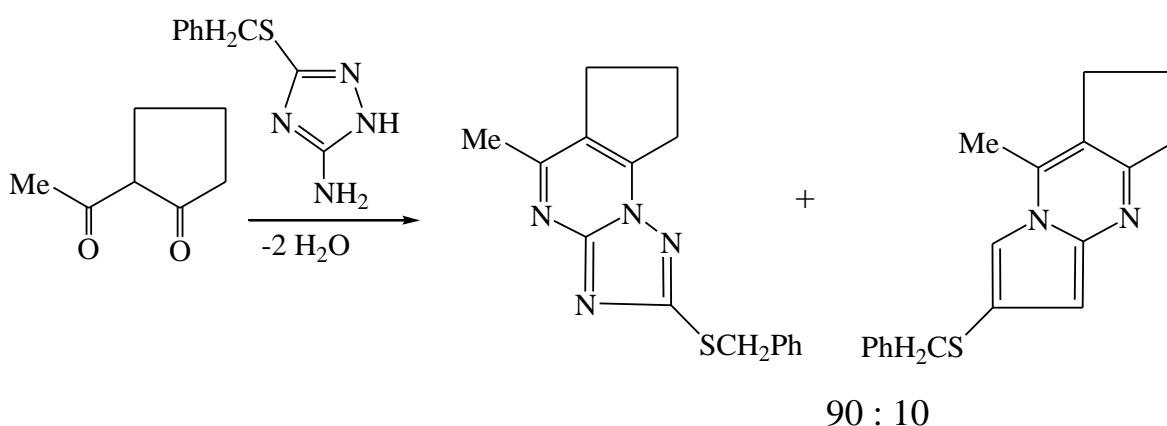
Barcha hollarda ham bu xildagi reaksiyalar geterohalqali tizimlarga olib kelmaydi, balki boshqa yoʻnalishlar boʻyicha ham amalga oshadi.

2-atsilsikloalkanonlar molekulasida fluor tutmasa ham, poliflor-alkil oʻrinbosari tutgan sikloalkanon vakillaridek amidinlar bilan reaksiyaga kirishganda pirimidinlar hosil qiladi. 2-aminoalmashingan besh aʼzoli aromatik xossali geterotsikllar tarkibida N-C-N fragmenti tutgan binukleofil birikmalarning alohida sinfini tashkil etadi. Bu xildagi getarilaminlarning chiziqli ftorlangan 1,3-diketonnlar bilan oʻzaro taʼsirining birinchi bosqichida monokondensatlanish mahsuloti –  $\beta$ - aminoenonlar oraliq modda sifatida ajraladi va u oʻz navbatida keyinchalik getrohalqali birikmaga aylanadi.

Bi-nukleofil molekula nosimmetrik tuzilishda boʻlgani uchun oxirgi mahsulot sifatida pozitsion izomerlarning hosil boʻlish imkoniyati paydo boʻladi.

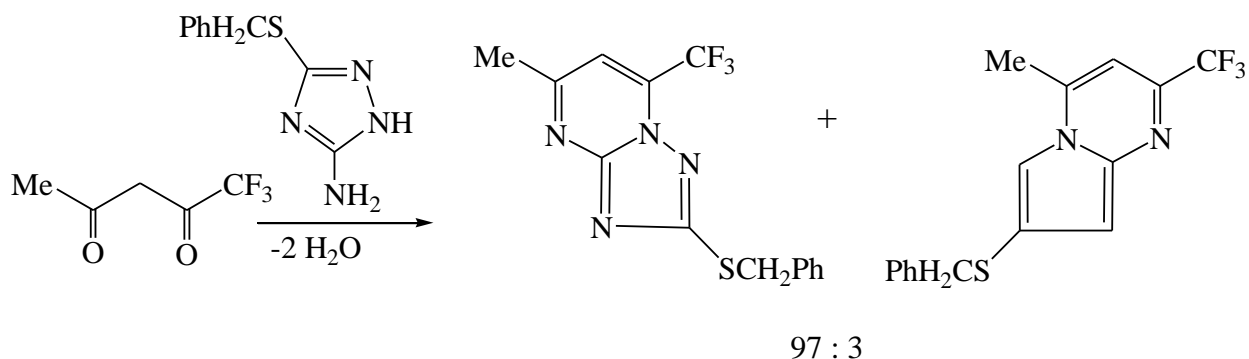
Ko'pchilik ma'lumotlarda mahsulot tuzilishi haqidagi aniq xulosalar keltirilmagan va reaksiyon mahsulotlarning tuzilishi haqidagi fikrlar o'z isbotini topmagan, ularning xulosadari ilmiy mushohadalarga tayanib asoslangan, xolos. Har holda shuni belgilash lozimki, ko'pgina olimlar tomonidan aminoguruhining reaksiyaga kirishuvchi substrat molekulasidagi har ikki karbonil funksiyalari bo'yicha birikishi natijasida izomer mahsulotlar aralashmasi hosil bo'lishi qayd etilgan.

5-trifloratsetilgomoadamantanon 4-ning 2-aminobenzimidazol va 3-amino-5-metilpirazol bilan kondensatlanishi 2-polifloratsilalmashingan sikloalkanonlar ishtirokida boradigan reaksiya haqidagi adabiyotlarda keltirilgan yagona ma'lumot hisoblanadi. Bu reaksiya jarayonida juda kam miqdorda hosil bo'lgan uch halqali birikmalarning tuzilishi tegishli aminoguruhni trifloratsetilga birikishi hisobidan amalga oshganligi real tushuntirilmagan va isbotlanmagan. Solishtirish uchun shuni belgilash lozimki, molekulasida fluor tutmagan 2-atsilsiklopentanonning 3-amino-5-benziltio-1,2,4-triazol bilan o'zaro ta'siri natijasida geterotsiklik birikmalar regioizomerlarining aralashmasi olinib, ularning nisbati 90:10 foizni tashkil etadi. RSA usuli bilan shu narsa aniqlanganki, reaksiya mahsulotining asosiy qismi aminoguruh nukleofilining atsetilga dastlabki birikishi hisobidan boradigan yo'nalish mahsulotiga mos keladi.



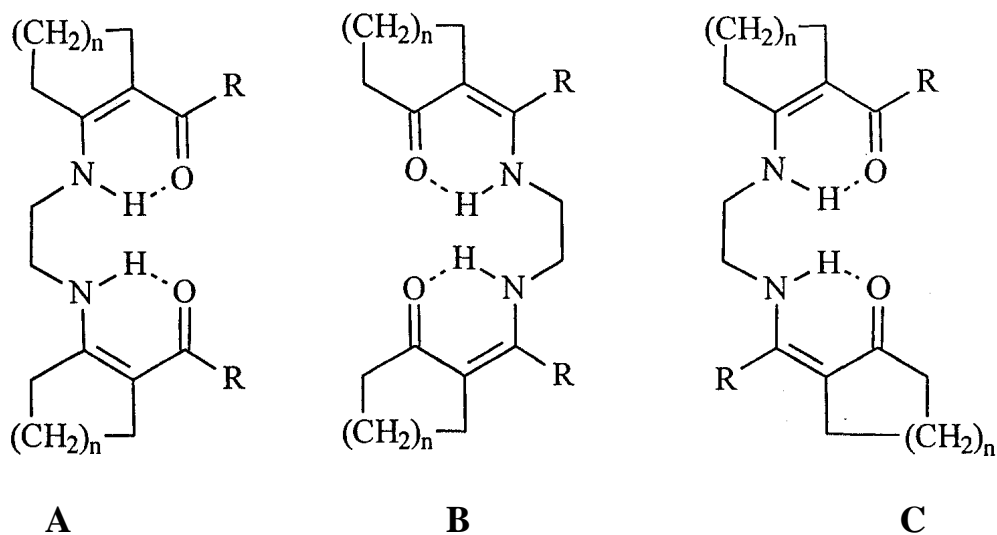
Ayni shu reaksiya TFAcAc bilan amalga oshirilganda uning regiosektivligi yana ham kuchliroq namoyon bo'ladi. Ya'ni amino-guruh trifloratsil emas, balki unga uzoq bo'lgan C=O funksiyasi bilan reaksiyaga kirishadi, bu yo'nalish to'g'riligi va olingan mahsulot tuzilishi RSA usuli bilan isbotlangan. Bu

ma`lumotlar ko`pgina olimlar tomonidan adabiyotlarda keltirilgan va muhokama qilinib, o`z isbotini topganligi bilan ajralib turgan ilmiy ish hisoblanadi.



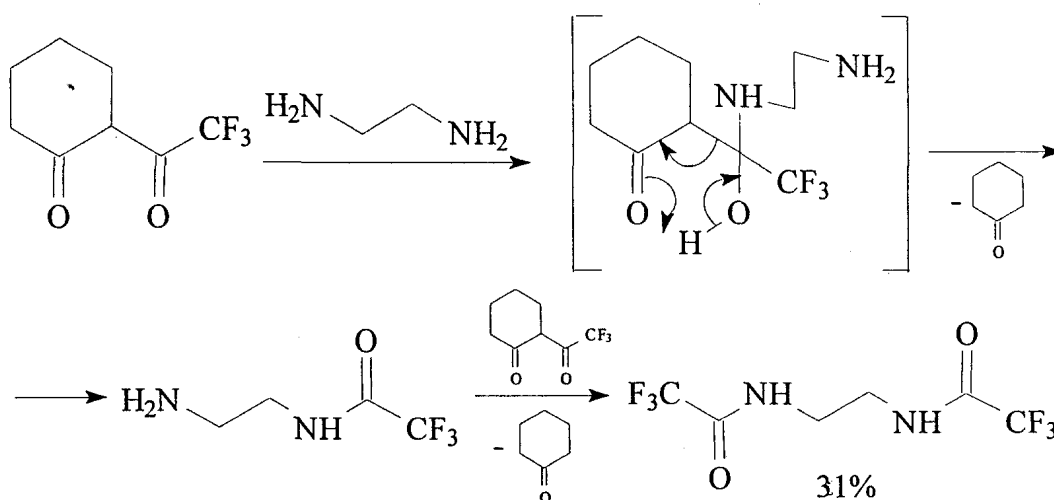
#### 1.4. Etilendiamin bilan reaksiyalari

2-atsilsiklopentanon va -geksanonlar turkuminining etilendiamin bilan o`zaro reaksiyasida, bir molekula nukleofil reaksiya jarayonida ikki molekula 1,3-diketon bilan birikadi. 2-atsetil va 2-propanoilalkanonlarning mahsulotlari ( $n=1,2$ ;  $R = \text{Me, Et}$ ) atsil karbonili yo`nalishi bo`yicha (B-modda) ajralib chiqadi, 2-izobutanoilsikloalkanonlar – teskaricha, karbotsiklik halqadagi keto-guruh hisobidan reaksiyaga kirishadi (A-modda,  $n=1,2$ ;  $R = i\text{-Pr}$ ). B-moddaning hosil bo`lishi 2-atsetilsiklogeptanon va -oktanon ( $n=3,4$ ;  $R=\text{Me}$ ) uchun xarakterli ekan, dastlabki modda sifatida 2-atsetilsiklopentanon olinganda 44-da keltirilgan bis-β-aminoenonlarning uch xil regioizomerlari (A, B, C) aralashmasi ( $p=1$ ;  $R=\text{Me}$ ), 2-atsetilsiklogeksanon misolida esa A va B moddalar ( $n=2$ ;  $R=\text{Me}$ ) o`zaro 90:10 nisbatda ajratib olindi.



Nosimmetrik tuzilishdagi poliflorli 1,3-diketonlar etilendiamin bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishganda har qaysi substratning bir keto-guruhi va nukleofilning har ikki amino-guruhleri reaksiyaga kirishib, bis-β-aminoenonlar hosil qiladi. Nukleofil reagentning ftortutmagan o`rinbosari tomonidagi karbonil guruhi bo`yicha birikishi olingan mahsulotlarning dipol momentlarining o`lchash va mass-spektrometrik tadqiqotlar natijalariga ko`ra aniqlandi. Dikarbonil birikma molekulasidagi fazoviy jihatidan hajmi katta ftorlanmagan o`rinbosarlarning kiritilishi reaksiya yo`nalishini o`zgartiradi.

Polifloratsilsikloalkanonlar bilan etilendiaminning reaksiyasi yuqoridagi namunalardan farqli ravishda boshqacha amalga oshadi. 2-trifloratsetilsikloalkanon etilendiamin bilan reaksiyaga kirishib, 1,4-bis(trifloratsetil)etilendiamin hosil qiladi. Mualliflar fikricha, ehtimol, bu mahsulotning hosil bo`lishi dastlab trifloratsetil o`rinbosariga qo`shni karbonil guruhi bilan etilendiaminning birikishi va so`ngra C–C-bog`ining uzilishi natijasida yuz beradi.

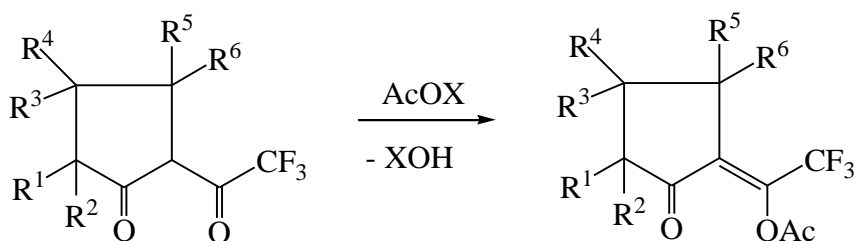


### 1.5. Karbon kislota hosilalari bilan reaksiyalar

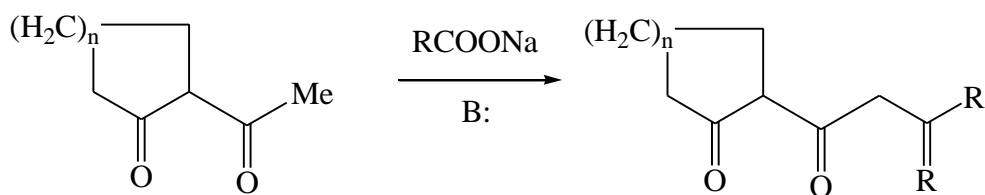
Oddiy tarkibida ftor tutmagan 2-atsilsikloalkanonlar katalizator ishtirokida atsetil xlorid bilan o`zaro reaksiyaga kirishib, O-atsillanish xususiyatini namoyon qiladi. Bu reaksiya jarayonida atsetil guruhining birikish yo`nalishi dastlabki 1,3-diketon molekulasidagi karbotsiklik halqa kattaligi bilan belgilanadi. Siklogeksanonning 2-atsetil- va 2-benzoilli hosilalari reaksiyaga kirishganda

asosan endo-enol shaklidagi 1-atsetoksihosilalar olinadi, 2-bezoilsiklopentanon bu reaksiya jarayonida E-ekzo-enol-atsetatga aylanadi, 2-atsetilsiklopentanon ishtirokida boruvchi reaksiya jarayonida hosil bo`lishi mumkin bo`lgan uch xil enol atsetatlar aralashmasi ajratib olinadi.

2-poliftoratsilsikloalkanonlar qatori kabi birikmalar, steroid tuzilishli 2-triftoratsillangan ketonlardek, sirka anhidridi (piridin ishtirokida) yoki izopropenilatsetat bilan ftorlanmagan sikloalkanonlarga mos ravishda O-atsillash reaksiyasiga kirishadi, ammo bu jarayon chiziqli tuzilishdagi poliftor-alkil guruhi tutgan 1,3-diketonlar xossalariga zid ravishda teskaricha amalga oshadi. Olingan mahsulotlar AcO-C(CF<sub>3</sub>)-fragmenti tutgan tuzilishli birikma hosil qilgan bo`lsa ham, olingan birikmalarning tuzilishi to`g`riligini isbotlovchi dalillar endi olinmoqda.



2-atsetilsikloalkanonlar murakkab efirlar bilan o`zaro ta`sirlashganda Klyayzen kondensatsiyasi metil guruhi hisobidan amalga oshadi. Reaksiyada k.aliy amidi ishlatilsa, olinadigan mahsulot unumi 40% atrofida, natriy gidridi qo`llanilganda reaksiya unumdorligi 50-60% gacha oshadi.



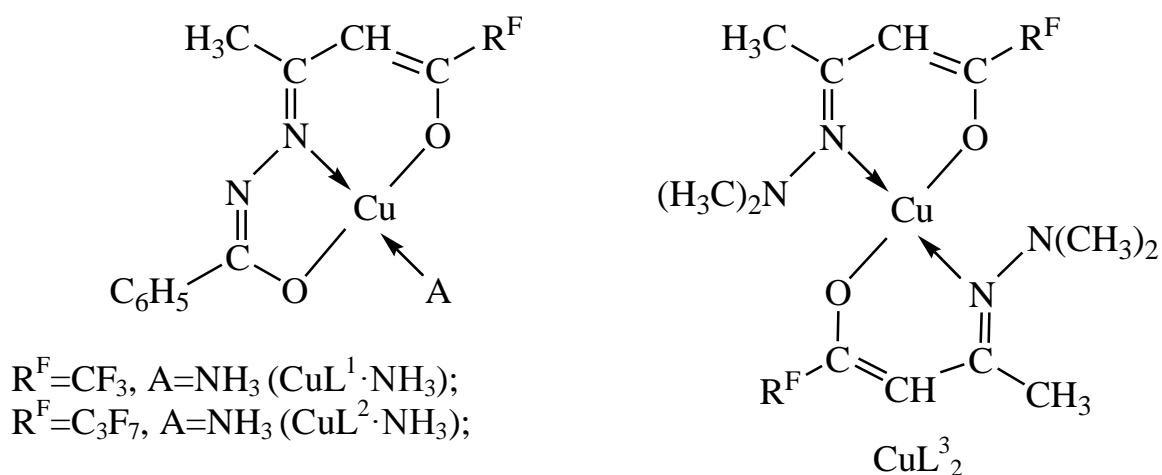
$n = 1, 2$ ;  $R = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \text{Ph}, t\text{-Bu}$ , B: NaH, KNH<sub>2</sub>.

3-uglerod atomida CH<sub>3</sub>-o`rinbosari tutgan chiziqli tuzilishdagi ftorlangan 1,3-diketonlar ham kondensatlanish jarayonida aynan shunday, ya`ni 4-nukleofillarddek reaksiyaga kirishadi. Bu reaksiyada olingan 1,3,5-trikarbonil birikmalar bis-enol va mono-enol tautomer shakllarda bo`lib, ularning reaksiya

unumi nisbatan past va o`rtacha miqdorni tashkil etadi. Tarkibida  $R^1=CF_3$  radikali tutgan 1,3,5-triketonlar bir molekula suvni biriktirib, halqali gidrat shaklga aylanadi [24,25].

### 1.6. Perftoratsilatsetonlar atsilgidrazonlarining misli kompleks birikmalari

Ftortutgan  $\beta$ -diketonlar gidrazonlari bilan mis(II) kompleks birikmalarining IQ spektrlaridagi o`xshashliklari bir xil ligandlar nikel(II) va mis(II) ionlari bilan izostruktur komplekslar hosil qilganini inobatga olib, element analiz natijalarini solishtirish orqali mis(II) komplekslari uchun quyidagi tuzilish aniqlangan:



Mis(II) kompleks birikmalarining tuzilishi haqidagi IQ spektr natijalari bo`yicha olingan xulosalar EPR spektrlari yordamida ham to`ldirilib va o`z tasdig`ini topgan. EPR spektrosopiyasi natijalariga ko`ra mis(II) kompleks birikmalarining toluol va xloroformdagi eritmalarida ham koordinatsion qurshovi tekis-kvadratligini saqlab qoladi (1-rasm). EPR usuli bilan tahlil qilingan  $CuL^1 \cdot NH_3$  va  $CuL^2 \cdot NH_3$  komplekslari tabiati monoyadroli kompleks birikmalar tuzilishiga mos keladi. EPR spektridagi liniyalar kengligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi [26]:

$$H = \alpha + \beta m_i + \gamma m_i^2 \quad (2)$$



bunda  $m_i$  – tashqi magnit maydoni yo`nalishiga mos keluvchi mis atomi yadro spinining proektsiyasi,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  - relaksatsiya mexanizmiga turlicha hissa qiymatini aniqlovchi koeffitsientlar. Bu izotrop spektrlar simmetrik spin-gamil'tonian (SG) ko`rinishini ifodalovchi umumiy (3) formula bilan ifodalanadi:

$$H = g \cdot \beta \cdot H \cdot S + \langle a_{Cu} \rangle I_{Cu} \cdot S + a_{Ni} \cdot I_{Ni} \cdot S \quad (3)$$

bu erda  $\beta$  - Bor magnetoni,  $S = 1/2$ ,  $I = 3/2$  – mis atomining yadro spini,  $I_N$  – azot atomining yadro spini. Spektrdagi o`ta nozik struktura (O`NS) liniyalari bir-biridan bir xil masofada joylashgan turli intensivlik va kenglikdagi to`rtta ekvidistant chiziqdan iborat va quyidagi parametrlar bilan xarakterlanadi:  $g = 2,097-2,098$ ,  $a_{Cu} = 0,00895-0,00899$  -1,  $a_N = 9,32$  . Spektrning shakli trans-[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] koordinatsion qurshovli mis(II) ionining ( $I_{Cu}=3/2$ ) yadrolari spektrlari superpozitsiyasi bilan belgilanadi. Fikrimiz va qilingan xulosalar to`g`riligini mis-ligand bog`i kovalentlik darajasi ( $\alpha^2=-0,81-0,82$ ) qiymatlari ham tasdiqlaydi. Mis(II) ionining toq elektroni bilan ligand donor atomlari orasidagi elektron bulut zichligining taqsimlanishi izotrop EPR spektri parametrlaridan quyidagi formula (4) yordamida hisoblab topiladi [26].

$$\alpha^2 = \frac{1}{0,43} \left( \frac{a_{Cu}}{0,036} + g - 2 \right) + 0,02 \quad (4)$$

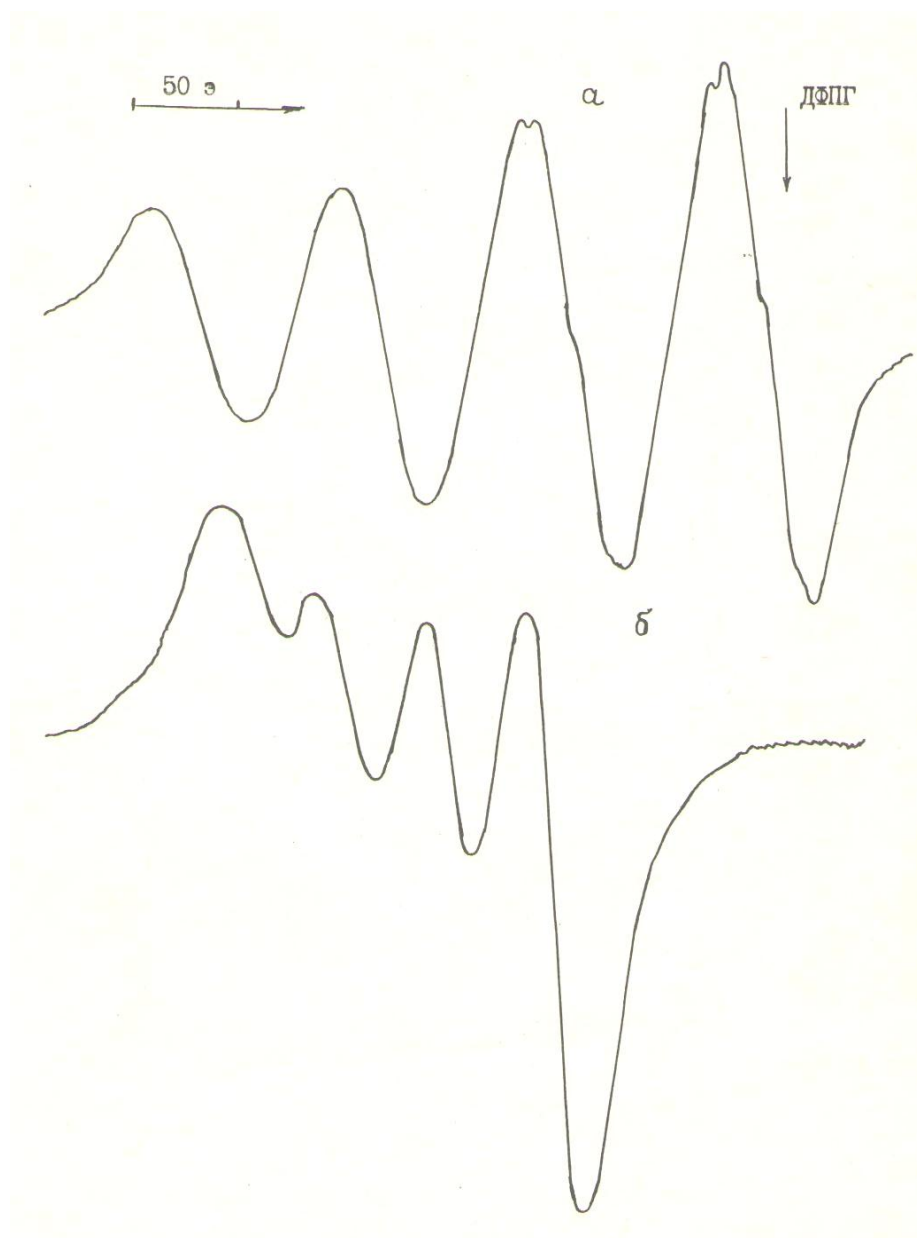
Mis(II) komplekslarining ( $CuL^1 \cdot NH_3$  va  $CuL^2 \cdot NH_3$ ) EPR spektrdagi intensivligi eng katta to`rtinchi komponentasidagi ikki bir-biri bilan noekvivalent donor azot atomlari yadrosidan qo`shimcha O`NS (QO`NS) yomon ajraladi, chunki metallhalqaga qo`shni bo`lgan CF<sub>3</sub>- va C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-radikallaridagi elektromanfiy ffor atomlari QO`NS liniyalarini kengaytiradi.

$CuL^3_2$  kompleksining izotrop EPR spektrida O`NS ga taalluqli to`rtta liniyalar qayd qilingan bo`lsa hamb uning shakli va SG parametrlari ( $g=2,124$ ,  $a_{Cu}=0,004754$  sm<sup>-1</sup>)  $CuL^1 \cdot NH_3$  va  $CuL^2 \cdot NH_3$  komplekslari uchun xona haroratida olingan EPR spektrining parametrlaridan keskin farq qiladi (1-rasm, *a* va *b*) Bizning fikrimizcha, ehtimol, kompleks birikma molekulasida  $\beta$ -diketon qoldig`idagi sterik jihatdan katta CF<sub>3</sub>-guruh va gidrazid fragmentidagi (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-

o`rinbosarlarning bo`lishi hamda tutash tizim hosil qiluvchi besh- va olti a`zoli metallhalqalarning bo`lmasligi kompleks birikma molekulasi nafaqat elektron tabiatini, balki tekis-kvadrat qurshov uchun sterik qiyinchiliklar paydo bo`lishi natijasida molekulaning geometrik tuzilishi ham o`zgaradi [26,27]. HL<sup>3</sup> ligandi asosida olingan CuL<sup>3</sup><sub>2</sub> kompleks birikmasi ham NiL<sup>3</sup><sub>2</sub> analogiga o`xshab, azot atomiga qo`shni hajmi katta o`rinbosarlarning paydo bo`lishi koordinatsion qurshovni tetraedrik shaklga o`tishiga olib keladi. EPR spektri parametrlari: g-faktor qiymatining ortishi va O`NS konstantasining ikki martaga kamayishi o`z navbatida metall-ligand bog`ining kovalentlik darajasini ( $\alpha^2 = -0,62$ ) ortishi bilan ham belgilanadi [26]. Ilgari olib borilgan ilmiy izlanishlardan ma`lumki, oraliq metallarning kompleks birikmalaridagi izotrop O`NS faqatgina paramagnit markaziy ionning toq d-elektroni ta`sirida uning s-orbitali qutblanadi [28]. Mis(II) ioni kompleks birikmalaridagi s-qobiqchanning spinli (almashinuv) qutlanishi deganda uning asosiy qo`zg`olmagan (singlet, 3s<sup>2</sup>3d<sup>9</sup>) holatiga qo`shimcha ravishda, qo`zg`olgan (triplet, 3s<sup>1</sup>3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup>) holatning paydo bo`lish hodisasini anglatadi. Qo`zg`olgan holatda s-orbitallarida juftlashmagan elektron paydo bo`ladi, pirovard natijada o`ta nozik parchalanish (O`NP) vujudga keladi. CuL<sup>3</sup><sub>2</sub> kompleksidagi mis-ligand bog`ning kovalentlik darajasi ortishi natijasida d-orbitallar aralashib ketadi va 3d-orbitalning diffuziyasi ham ortadi, bu o`z navbatida 3s<sup>1</sup>-orbitaldagi elektronga nisbatan 4s<sup>1</sup>-elektronining qutblanishini kuchaytiradi. Bularning barchasi mis atomi yadrosining izotrop parchalanish xossasini zaiflashtiradi. Oqibatda ichki 3s-orbitalining qutblanishi kamayadi, bu hodisa tegishli yadro yaqinidagi juftlashmagan 3s-elektron bulut zichligini kamaytiradi, yakuniy natijada esa O`NS konstantasi qiymatining kichrayishiga olib keladi. Bulardan tashqari, kuchli tetraedrik og`ish natijasida mis(II) ionining 4s-orbitaldagi elektron zichligi ortadi, bunga asosiy sabab elektrondonor (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-guruhdagi koordinatsion bog`langan azot atomining elektron zaryadi qisman markaziy ionga ko`chadi. Tadqiqot ishlari olib borilgan mis(II) kompleks birikmalaridagi toq elektron B<sub>1g</sub> tipidagi molekulyar orbitalda (5) joylashgan bo`ladi.

$$\varphi_{B1g} = \alpha dx^2 - y^2 - \frac{\alpha'(\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2} \quad (5)$$

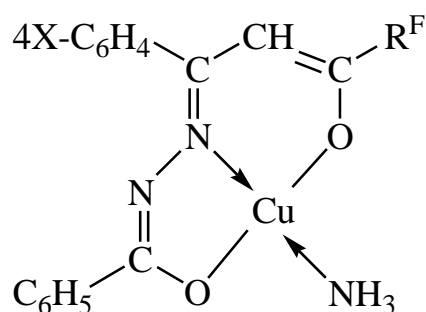
bunda  $\alpha$  va  $\alpha'$  - misning atom orbitalidagi ( $d_{x^2-y^2}$ ) va ligand atomlaridagi ( $\delta_i$ ) koeffitsientlar. (5) tenglamadagi koeffitsientning semantik ma`nosi uning kvadrati orqali ifodalash  $d_{x^2-y^2}$  orbitaldagi toq elektron zichligi ehtimolligini anglatadi. O`z-o`zidan tushunarliki, ligand atom orbitallaridagi toq elektronning delokallanish darajasini ko`rsatadi.



1-rasm. Trifloratsetilatseton: benzoilgidrazoni va N,N-dimetilgidrazoni asosida sintez qilingan  $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$  – a va  $\text{CuL}^3_2$  – b komplekslarining xona haroratida olingan xloroformli eritmalari EPR spektri.

## 1.7. Aroilperftoratsilmetanlar atsilgidrazonlarining misli kompleks birikmalari

Aroiltrifloratsetilmetanlar benzoilgidrazonlari asosidagi mis(II) ioni kompleks birikmalari ligandlarning spirtli eritmalarini va mis(II) atsetati suv-ammiakli eritmalarini o'zaro ekvimolyar nisbatda aralashtirish orqali olindi. element analiz va spektroskopik tadqiqot natijalariga ko'ra  $\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$  tarkibli kompleks birikmalarning quyidagicha tuzilishga ega ekanligi haqida xulosa chiqarildi:

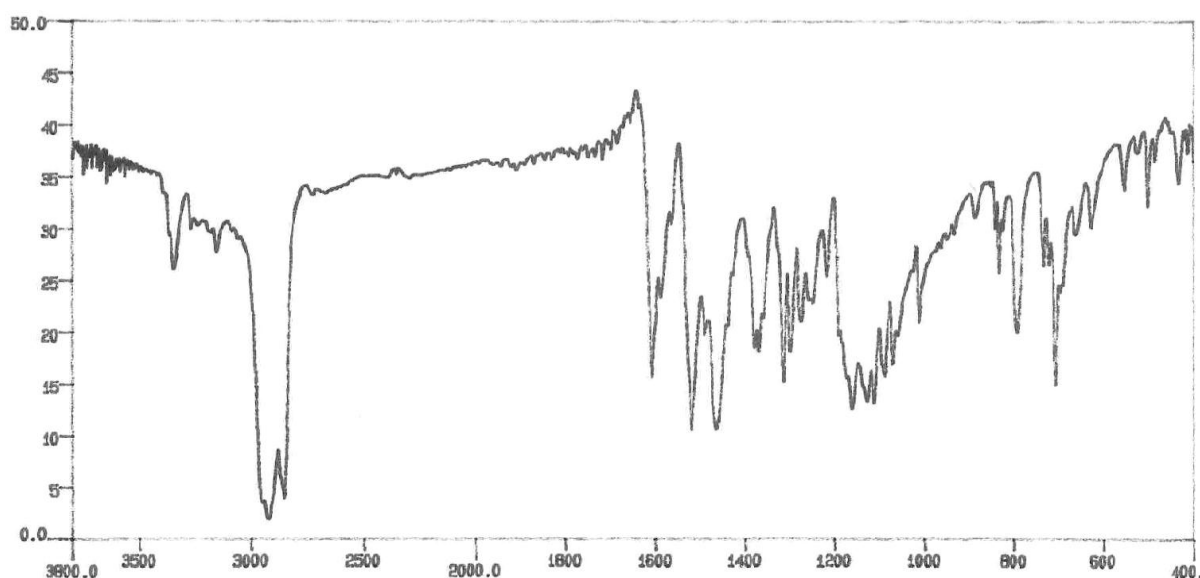


$\text{R}^{\text{F}} = \text{CF}_3$ ;  $\text{X} = \text{H}$  ( $\text{CuL}^4\cdot\text{NH}_3$ );  $\text{CH}_3$  ( $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ );  $\text{OCH}_3$  ( $\text{CuL}^6\cdot\text{NH}_3$ );

$\text{Cl}$  ( $\text{CuL}^7\cdot\text{NH}_3$ );  $\text{Br}$  ( $\text{CuL}^8\cdot\text{NH}_3$ ).  $\text{R}^{\text{F}} = \text{C}_3\text{F}_7$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$  ( $\text{CuL}^9\cdot\text{NH}_3$ )

Olingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari bir-biriga o'xshash bo'lib, xarakteristik tebranish chastotalari deyarli farq qilmaydi. Bu spektrlar ilgari sintez qilingan nikel(II) va rux(II) kompleks birikmalarning IQ spektrlari bilan aynan mos tushadi. Fikrimizning dalili sifatida  $\text{CuL}^8\cdot\text{NH}_3$  kompleks birikmasining IQ spektrini (2-rasm) keltiramiz. Bu spektrning  $3344\text{-}3391\text{ cm}^{-1}$  sohasidagi bir qator tebranish chastotalari markaziy ionning koordinatsion qurshovidagi ammiak molekulasining simmetrik va antisimmetrik  $\nu_{(\text{N-H})}$  tebranishlariga taalluqlidir. Spektrning  $1410\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$  sohalarida qayd qilingan o'rtacha va kuchli intensivlikka ega tebranish chastotalari liganddagi formal jihatdan oddiy va qo'shbog' hisoblangan  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{N}-\text{N}-\text{C}$ ,  $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$  fragmentlarining valent,

deformatsion va valent-deformatsion yutilish chiziqlaridir. IQ spektrdagi  $\nu_{(C=N)}$  valent tebranish chastotasi  $1607\text{ cm}^{-1}$  sohada kuzatilib, erkin ligandning IQ spektridagi  $\nu_{(C=N)}$   $1633\text{ cm}^{-1}$  chastotasiga nisbatan  $26\text{ cm}^{-1}$  qiymaticha qo`yi chastotali sohaga siljigan (2-rasm). Bu o`z navbatida ligandning markaziy ion bilan koordinatsion bog` hosil qilish jarayonida donor atomlar molekulasi amid fragmenti va  $\beta$ -diketon qismidagi ikkita kislorod anionlaridan tashqari azometin guruhi azot atomi bilan koordinatsion bog` hosil qilganini isbotlaydi [29]. N–N bog`ining valent tebranishi  $1017\text{ cm}^{-1}$  sohada,  $\nu_{(Cu-O)}$ – $432\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{(Cu-N)}$ – $556\text{ cm}^{-1}$  sohadagi yutilishlari kuchsiz intensivlikka ega.  $\beta$ -diketon fragmentidagi aromatik halqaning *para*-holatidagi brom atomining valent tebranishi  $\nu_{(C-Br)}$   $780\text{ cm}^{-1}$  sohada o`rtacha intensivlikda qayd qilindi.



2-rasm. 1-benzoil-3-(4-bromfenil)-5-gidroksi-5-triftoimetil-2-pirazolin ( $H_2L^8$ ) asosida olingan  $CuL^8 \cdot NH_3$  kompleks birikmasining IQ spektri.

Mis(II) ioni bilan ftorlangan ligandlarning o`zaro ta`siri natijasida olingan kompleks birikmalarning tekis-kvadrat geometrik konfiguratsiyasi IQ spektral tadqiqotlardan tashqari EPR spektroskopiyasi natijalari bilan ham isbotlangan. Paramagnit ionlar bilan organik ligandlardan olingan kompleks birikmalar eritmalarining xona haroratida olingan EPR spektrlarida mis(II) ioni tarkibidagi juftlash-magan elektronning mis atomi yadrosi spini bilan o`zaro magnit ta`sirlashuvi natijasida to`rtta ekvidistant komponentlardan iborat O`NS (o`ta nozik struktura) yaxshi ajraladi (3-rasm). Ammo shuni qayd qilish lozimki, CF<sub>3</sub>-guruhi tarkibidagi ftor atomlarining yuqori elektromanfiyligi ta`sirida EPR spektrining kuchli magnit maydonidagi intensivligi yuqori bo`lgan qismida to`qqizta parchalanishdan iborat qo`shimcha O`NS (QO`NS) liniyalari kuzatilmaydi. eksperimental qayd qilingan CuL<sup>4</sup>·NH<sub>3</sub> kompleks birikmasining EPR spektri EHM yordamida maxsus dastur yordamida nazariy jihatdan qayta ishlab chiqilgan spektrlarning tahlili natijasida shu narsaga ishonch hosil qildikki, spektrdagi bu to`qqizta liniyadan iborat QO`NS chiziqlari markaziy ion juftlashmagan elektronining spini bilan ikkita noekvivalent azot atomlarining yadrolari orasidagi o`zaro magnit ta`sirlashuv oqibatida kuzatilishi lozim edi. Ligand molekulasining β-diketon fragmentidagi benzol halqasining *para*-holatidagi o`rinbosarlarning elektron tabiati va sterik kattaligidan qat`iy nazar, kompleks birikmalar uchun xloroform yoki toluol kabi qutbsiz erituvchilarning eritmalaridan xona haroratida olingan EPR spektrlari ma`lumotlariga ko`ra tekis-kvadrat koordinatsion qurshov o`zgarmasdan qoladi (1-jadval, 3–4-rasmlar), bu fikr [26,28-30] ishlarda e`lon qilingan xulosalarga to`liq mos keladi. Izotrop spektrlarning simmetrik spin-gamil`tonian (SG) parametrlariga mos keladi va liniyalarning kengligi va intensivligi turlicha bo`lgan to`rtta ekvidistant O`NS ta`sirlashuvidan iborat [26,30,31].

EPR spektrlarining shakli diqqat bilan tahlil qilinsa, uning spin qiymati  $I_{Cu} = 3/2$  bo`lgan <sup>63</sup>Cu va <sup>65</sup>Cu yadrolarining superpozitsiyasidan iborat bo`lib, mis(II) ionining koordinatsion qurshovi trans-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konfiguratsiyadan iborat. EPR

spektrining parametrlari aromatik halqa *para*-holatidagi o`rinbosarlarning tabiati bilan belgilanadi. Masalan,  $\text{CuL}^3 \cdot \text{NH}_3$  kompleks birikmasining organik ligand molekulasidagi aromatik halqa *para*-holatidagi metoksil guruhi bilan almashtirilganda EPR spektrining parametrlari:  $g=2,099$   $a_{\text{Cu}}=86,06$  e.,  $a_{\text{N}}=12,5$  e.,  $\alpha^2=0,82$  qiymatlari (4-rasm) bilan ifodalansa, benzol halqasining *para*-holatiga brom atomining kiritilishi EPR spektrining parametrlarini o`zgartirib yuboradi:  $g=2,118$   $a_{\text{Cu}}=97,84$  e.,  $a_{\text{N}}=11$  e.,  $\alpha^2=0,92$ . Kompleks birikmalar EPR spektrlarining parametrlari orasidagi bunday keskin farq, bizning fikrimizcha, o`rinbosarlarning tabiatidagi elektromanfiylik darajasi o`zgarishi bilan izohlanadi.

1-jadval

Aroiltrifloratsetilmetanlar benzoilgidrazonlari asosida olingan mis(II) kompleks birikmalarining toluol eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektrlari parametrlari

Birikma	$\langle g \rangle$ $\pm 0,001$	$a_{\text{Cu}}$ , e.	$a_{\text{N}}$ $\pm 0,1$ e.	$\alpha^2$
$\text{CuL}^4 \cdot \text{NH}_3$	2,096	93	13,3	0,75
$\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$	2,095	89,9	12,8	0,76
$\text{CuL}^6 \cdot \text{NH}_3$	2,099	86,06	12,5	0,82
$\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$	2,112	95,54	12,1	0,90
$\text{CuL}^8 \cdot \text{NH}_3$	2,118	97,84	11	0,92
$\text{CuL}^9 \cdot \text{NH}_3$	2,097	93,064	16,05/8,03	0,84

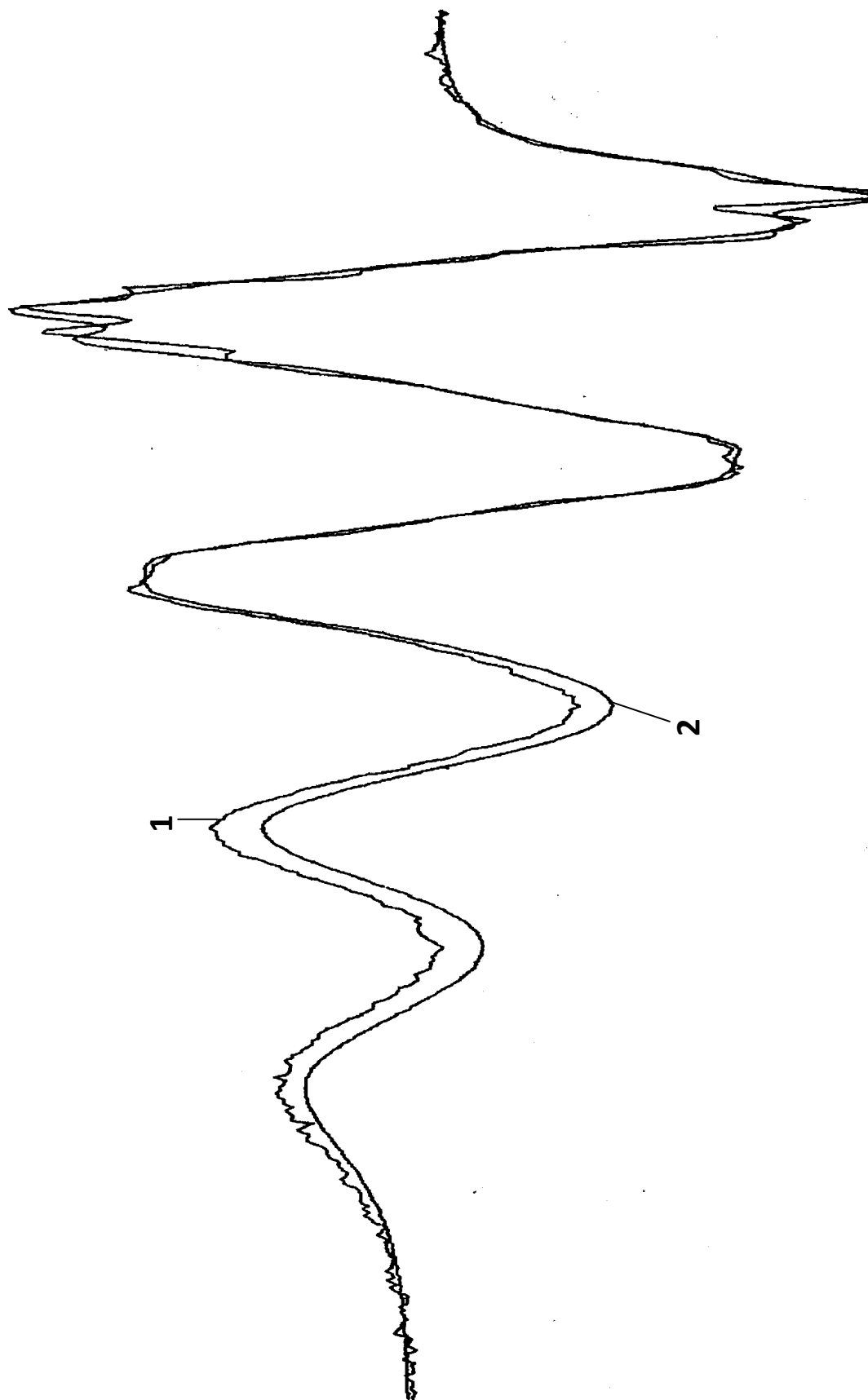
Bizning bu xulosamiz to`g`riligini EPR spektrining izotrop parametrlaridan (4) tenglama bo`yicha hisoblab topilgan mis–ligand bog`lari kovalentlik darajasi qiymatlari ( $\alpha^2=0,82$  va  $\alpha^2=0,92$ ) ham qo`shimcha ravishda isbotlaydi.

EPR spektridagi mis(II) ioni koordinatsion qurshovining ikkita trans-holatdagi noekvivalent azot atomlaridan qo`shimcha O`NS liniyalarining qayd qilinmaganligi CF<sub>3</sub>-radikalidagi fluor atomlarining katta elektromanfiyligi bilan va benzol halqasi *para*-holatidagi brom atomining tabiati bilan tushuntiriladi [26,28-31]. CuL<sup>5</sup>·NH<sub>3</sub> kompleks birikmasining EPR spektri parametrlaridan g-faktor qiymatining ortishi brom atomining elektrondonor ta`siri natijasida metall–ligand bog`ining kovalentlik darajasi ortishi bilan tushuntiriladi [29,30].

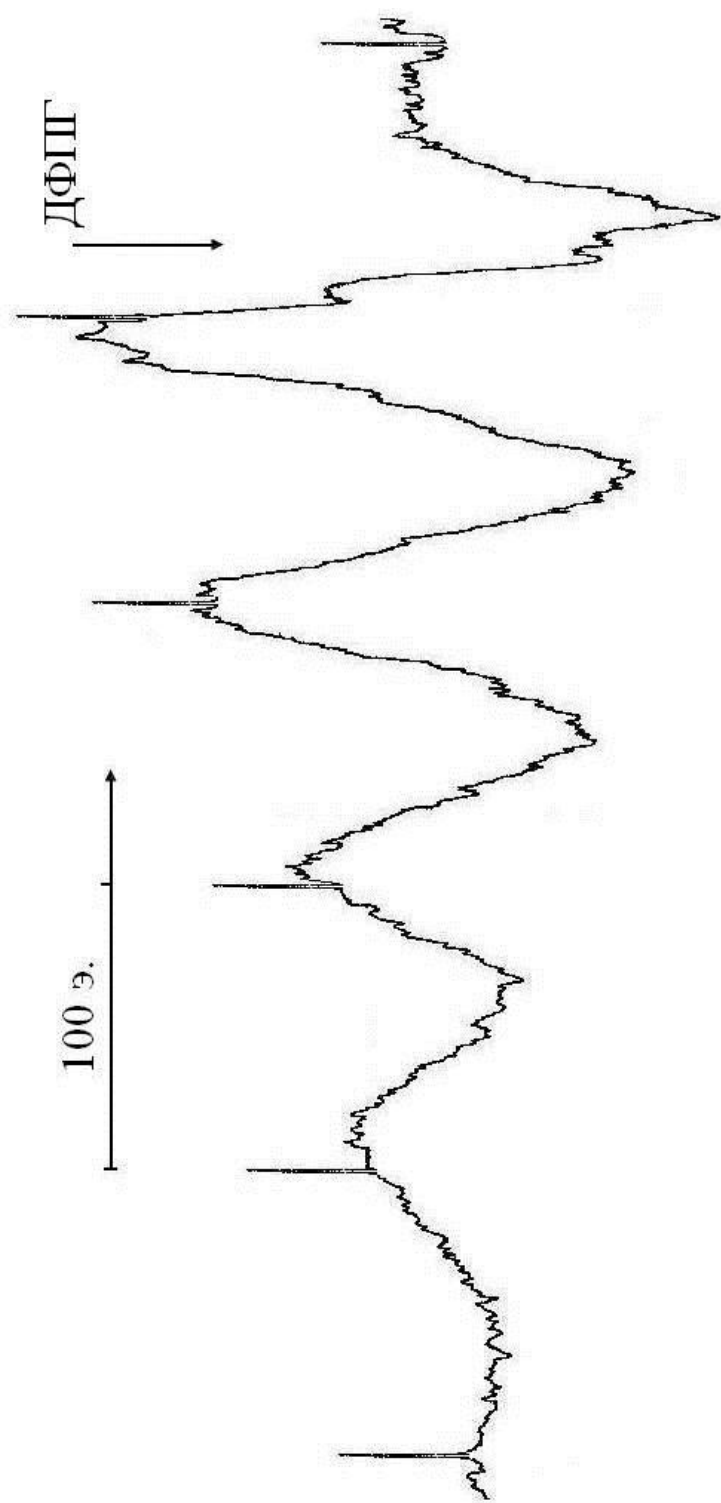
Ligand tarkibidagi CF<sub>3</sub>-o`rinbosari o`rniga C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-guruhining kiritilishi eritmada olingan EPR spektrining shakli va parametrlarini o`zgartirib yuboradi (3 va 5-rasmlar.) Chunonchi, Cu(II) ioni qurshovidagi ikki azot atomlari yadrolari bilan markaziy paramagnit ion toq elektronining o`zaro ta`siridan ikkita alohida QO`NS kuzatiladi. Masalan, xelat hosil qiluvchi ligandning azot atomi yadrosidan a<sub>N1</sub> = 16,05 e. qiymatli QO`NS kuzatilsa, unga nisbatan trans-holatdagi ammiak molekulasining azot yadrosidan a<sub>N2</sub> = 8,03 e. kattalikdagi QO`NS qayd etiladi. Bu parametrlar Cu(II) ioni koordinatsion qurshovidagi azot atomlarining biri besh- va olti a`zoli metallhalqa hosil qilgan tutash tizim hisobidan kuchli koordinatsion bog` vujudga kelganini, ammiak molekulasidagi azot atomining metall bilan koordinatsion bog`i ancha zaifligini isbotlaydi [28-30]. CuL<sup>7</sup>·NH<sub>3</sub> va CuL<sup>9</sup>·NH<sub>3</sub> kompleks birikmalarining EPR spektrlari parametrlaridan (3) tenglamaga muvofiq hisoblab topilgan kovalentlik darajasi ( $\alpha^2$ ) qiymatining 0,90 dan 0,84 gacha pasayishi qo`shni elektronaktseptor C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-radikalining teskari ta`siri, ya`ni metallhalqadagi elektron bulut zichligini oshirganligi bilan tushuntiriladi [26-30].

Ilgari olib borilgan spektral va magnitkimyoviy tadqiqot ishlari natijasida shu narsa isbotlanganki, oraliq metallarning koordinatsion birikmalaridagi izotrop O`NS parchalanishi faqatgina tashqi yoki ichki s-orbitallarning kuchli qutblanishi oqibatidagina kuzatilishi mumkin. parametrlarning s-orbitallarining bunday qutblanishi kompleks hosil qiluvchi markaziy ionning d-orbitalidagi juftlashmagan elektronning s-orbitalga ta`siri natijasidagina vujudga kelishi mumkin [29,30]. Mis(II) ionining kompleks birikmalaridagi s-orbitallarning spin

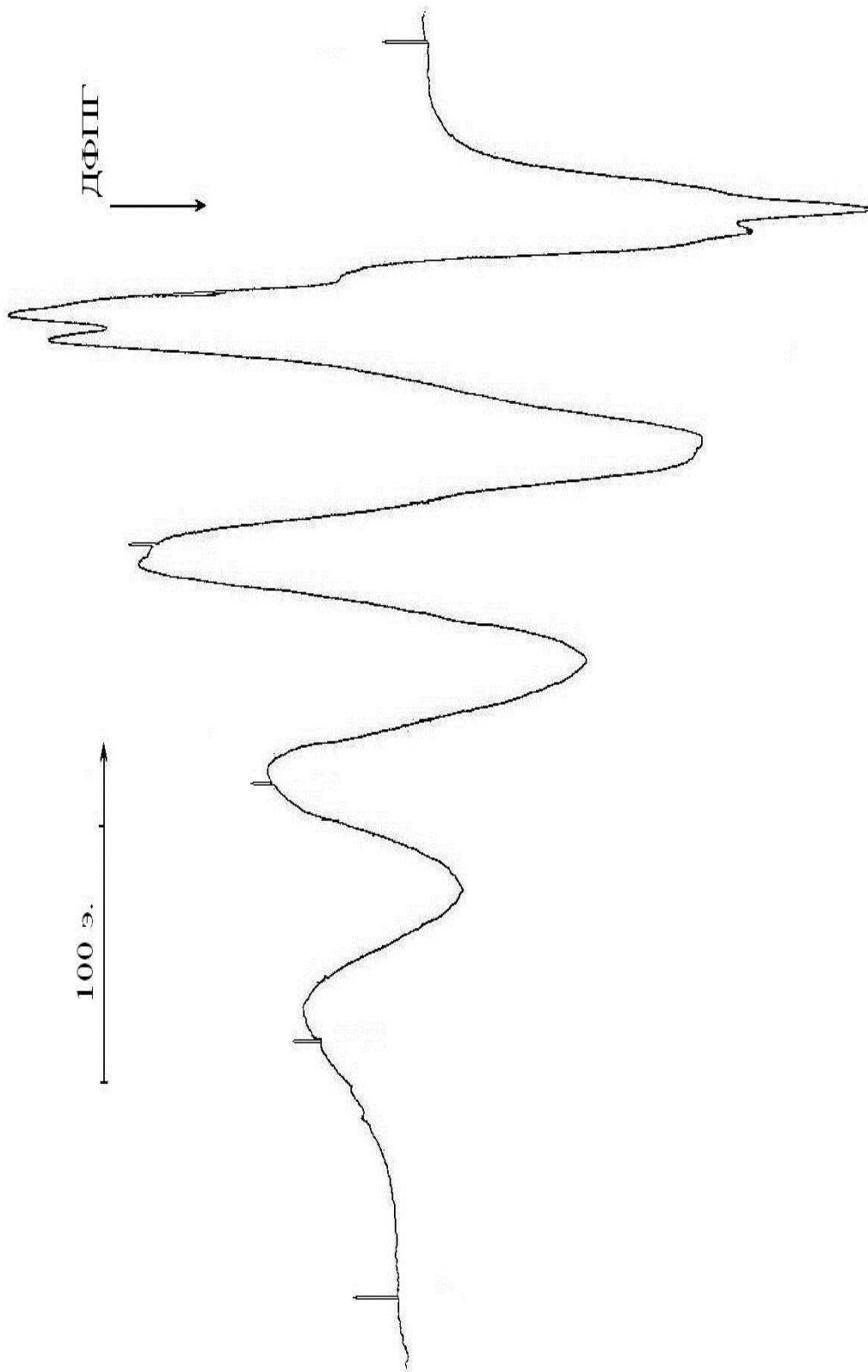




3-rasm. CuL<sup>4</sup>·NH<sub>3</sub> kompleks birikmasining toluoldagi eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektri: 1 – eksperimental olingan, 2 – nazariy hisoblab topilgan spektr.



4-rasm.  $\text{CuL}^6 \cdot \text{NH}_3$  kompleks birikmasining toluoldagi eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektri.



5-rasm.  $\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$  kompleks birikmasining toluoldagi eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektri.

(elektron almashinuv hodisasi) qutblanishi elektron orbitallarining asosiy ( $3s^23d^9$ ) holatiga qo'zg'olgan holat ( $3d^13d^94s^1$ ) qo'shilishi oqibatida paydo bo'lishi mumkin ekanligi o'z isbotini topgan.

Qo'zg'olgan holatga o'tgan mis(II) ionining  $(n-1)s$ - va  $ns$ -orbitallarida juftlashmagan elektronning paydo bo'lishi O'NS parchalanishini vujudga keltiradi. Mis–ligand bog'larining ionlik darajasi ( $\alpha^2 = 0,92$ ) ortishi oqibatida  $3d$ -orbitalining lokallanishi va diffuzion xususiyati pasayadi, bularning barchasi mis atomi yadrolaridan O'NS izotrop parchalanishini osonlashtiradi, bu o'z navbatida  $g$ -faktor va O'NS konstantasi qiymatining ortishiga sabab bo'ladi, ammo koordinatsion qurshovdagi ammiak molekulasi donor azot atomi yadrolaridan kuzatiladigan QO'NS parchalanishi zaiflashgani uchun kuzatilmaydi [28,30,31].

Shunday qilib, IQ-, YAMR va EPR spektroskopik tadqiqot usullari natijasida shu narsa isbotlandi:

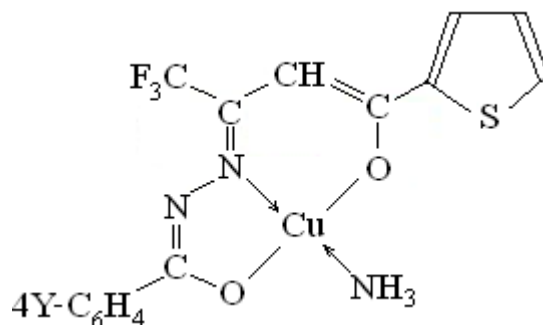
- oraliq  $3d$ -elementlardan nikel(II) va mis(II) ionlarining aroiltrifloratsetilmetanlar benzoilgidrazonlari bilan o'zaro ta'siri natijasida ligand ikki karra deprotonlanadi va halqa-chiziqli qayta guruhlanadi,

- metall ionni atrofida tutash tizim hosil qiluvchi besh- va olti a'zoli psevdoaromatik metallhalqa vujudga kelib, u  $\text{trans-N}_2\text{O}_2$  qurshovli tekis-kvadrat koordinatsion poliedrga ega bo'ladi.

### **1.8. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton atsilgidrazonlarining misli kompleks birikmalari**

Mis(II) ionining kompleks birikmalari ham, xuddi tegishli nikelli birikmalardek, ekvimolyar nisbatdagi 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton *para*-almashingan aroilgidrazonlarining qaynoq spirtli eritmalar va mis(II) atsetati suvli-ammiakli eritmalarining o'zaro aralashtirish orqali olindi. Ajratib olingan kompleks birikmalarining umumiy tarkibi  $\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$  formulaga (L – ikki karra deprotonlangan  $\text{H}_2\text{L}^{10}-\text{H}_2\text{L}^{15}$  ligandlarning qoldig'i) to'g'ri kelishi aniqlandi. IQ spektrlarining dastlabki tahlillari va element analiz natijalariga ko'ra sintez qilingan

$\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$  kompleks birikmalarining tuzilishi quyidagi tekis-kvadrat formula bilan ifodalanishi mumkin:

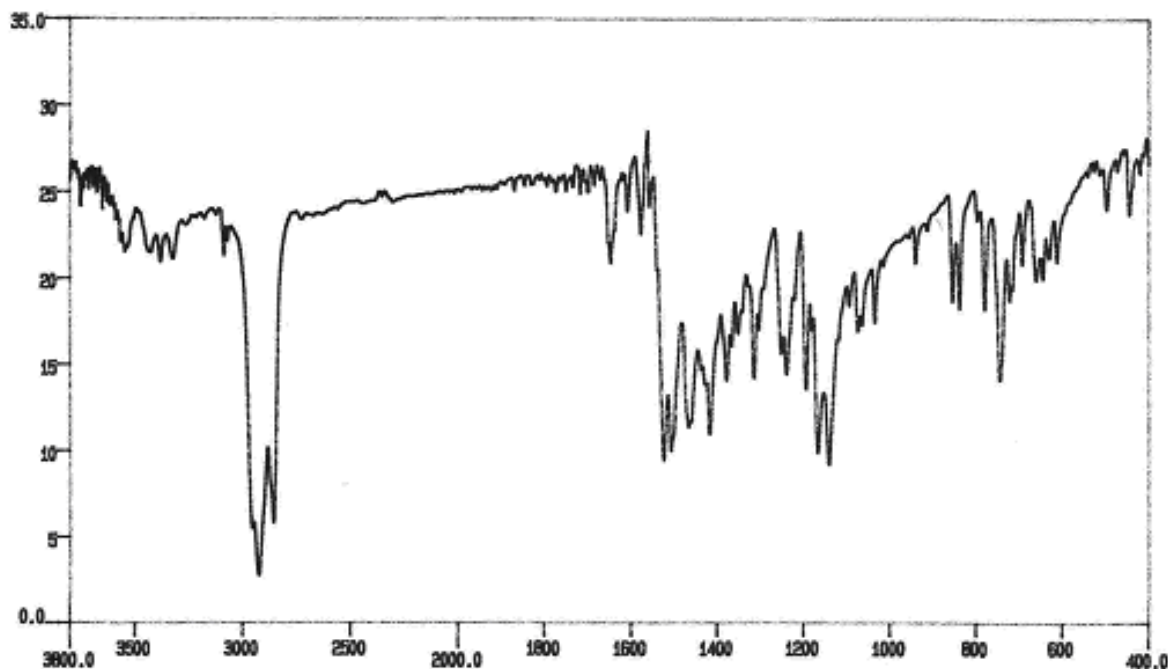


$Y = \text{H}$  ( $\text{CuL}^{10}\cdot\text{NH}_3$ );  $\text{CH}_3$  ( $\text{CuL}^{11}\cdot\text{NH}_3$ );  $\text{OCH}_3$  ( $\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$ );  $\text{Cl}$  ( $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ );  
 $\text{Br}$  ( $\text{CuL}^{14}\cdot\text{NH}_3$ );  $\text{NO}_2$  ( $\text{CuL}^{15}\cdot\text{NH}_3$ ).

Nikel(II), rux(II) va mis(II) ionlarining bir xil ligandlar bilan hosil qilgan tegishli kompleks birikmalarining IQ spektrlari solishtirilganda, ularning xarakteristik tebranish chastotalari bir-biriga juda yaqin va o'xshaydi, shuning uchun ham biz ularni diqqat bilan chuqur muhokama qilmaymiz. Faqatgina ulardan birining, ya'ni  $\text{CuL}^{11}\cdot\text{NH}_3$  kompleks birikmasining IQ spektrini misol tariqasida keltiramiz (6-rasm), hamda xulosalarimizning to'g'riligiga ishonch hosil qilamiz.

Sintez qilingan mis(II) kompleks birikmalarining xloroform va toluoldagi eritmalaridan olingan EPR spektri parametrlari tahlil qilinganda, ularning koordinatsion qurshovi tekis-kvadrat tuzilishga ega. Olingan EPR spektrlarining ko'rinishi va parametrlari ilgari o'rganilgan mis(II) kompleks birikmalari spektral xarakteristikalariga mos keladi [32] va spektrning shakli to'rtta chiziqlardan iborat bo'lib, ular  $^{63}\text{Cu}$  va  $^{65}\text{Cu}$  ( $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ) yadrolari spektri superpozitsiyasidan iborat bo'ladi (7- va 8- a,b-rasmlar, 2-jadval). Spektr liniyalarining kengligini kamaytirish va o'ta nozik strukturalarning (O'NS) ajralishini yaxshilash uchun EPR spektrini qayd qilishdan avval paramagnit komplekslarning eritmaları suyuq azot yordamida bir necha marta muzlatish va qayta suyuqlan tirish orqali erituvchida erigan kislorod molekulalaridan degazatsiyalandi. Natijada spektrning intensivligi eng yuqori bo'lgan kuchli magnet maydonidagi ingichka O'NS komponentasida mis atomining ikkita  $^{63}\text{Cu}$  va  $^{65}\text{Cu}$  izotoplaridan qo'shimcha

liniya kuzatildi. Bularning barchasi mis(II) ioni ishtirokida olingan kompleks birikma markaziy atomining koordinatsion qurshovi tekis-kvadrat tuzilishga ega ekanligini va donor  $[N_2, O_2]$  atomlari trans joylashganligini isbotlaydi.



6-rasm. 1-*para*-toluil-3-triftormetil-5-gidroksi-5-tienil-2-pirazolin asosida olingan  $CuL^{11} \cdot NH_3$  kompleksining IQ spektri.

Mis(II) kompleks birikmalari uchun olingan EPR spektrlari O`NS komponentalarining yaxshi ajralishi va ingichkaligi bilan ilgari sintez qilib, tahlil etilgan  $Cu[N_2, O_2]$ -trans koordinatsion qurshovli kompleks birikmalarga [29-31,33] nisbatan afzalligi bilan ajralib turadi. Spektrdagi bunday yaxshi ajralishni biz ligand molekulasining  $\beta$ -dikarbonil qismidagi terminal holatda joylashgan geterotsiklik tienil halqasidagi oltingugurt atomining katta o`lchami va elektron tabiati bilan izohlaymiz.

CHastota o`zgarishlaridan magnit maydoni o`zgarishlariga o`tganimizda ham spektrning ekvidistant liniyalari bir tekisda kengaymaydi. Suyuq eritmalaridan olingan EPR spektrlaridagi O`NS liniyalarining notekis kengayish mexanizmi ferromagnitmagnit ta`sirlashuvlar tenzorlarining anizotropik darajasi saqlanganligini ko`rsatadi va bu ta`sirlashuv (3) tenglama bilan ifodalanishi mumkin [34].

Mis(II) kompleks birikmalarining xona haroratida toluoldagi eritmasida olingan EPR spektri parametrlari

Birikma	$\langle g \rangle$ $\pm 0,001$	$a_{Cu}$ , $sm^{-1}$	$a_N^*$ $\pm 0,1 e.$	$\alpha^2$	$(\alpha')^2$
$CuL^{10} \cdot NH_3$	2,102	93	11,3	0,85	0,15
$CuL^{11} \cdot NH_3$	2,101	89,9	7,8	0,82	0,18
$CuL^{12} \cdot NH_3$	2,099	92,19	9,4	0,71	0,29
$CuL^{13} \cdot NH_3$	2,104	87,54	12,4	0,82	0,18
$CuL^{14} \cdot NH_3$	2,107	88,56	13,6		
$CuL^{15} \cdot NH_3$	2,086	93,54	12,8		

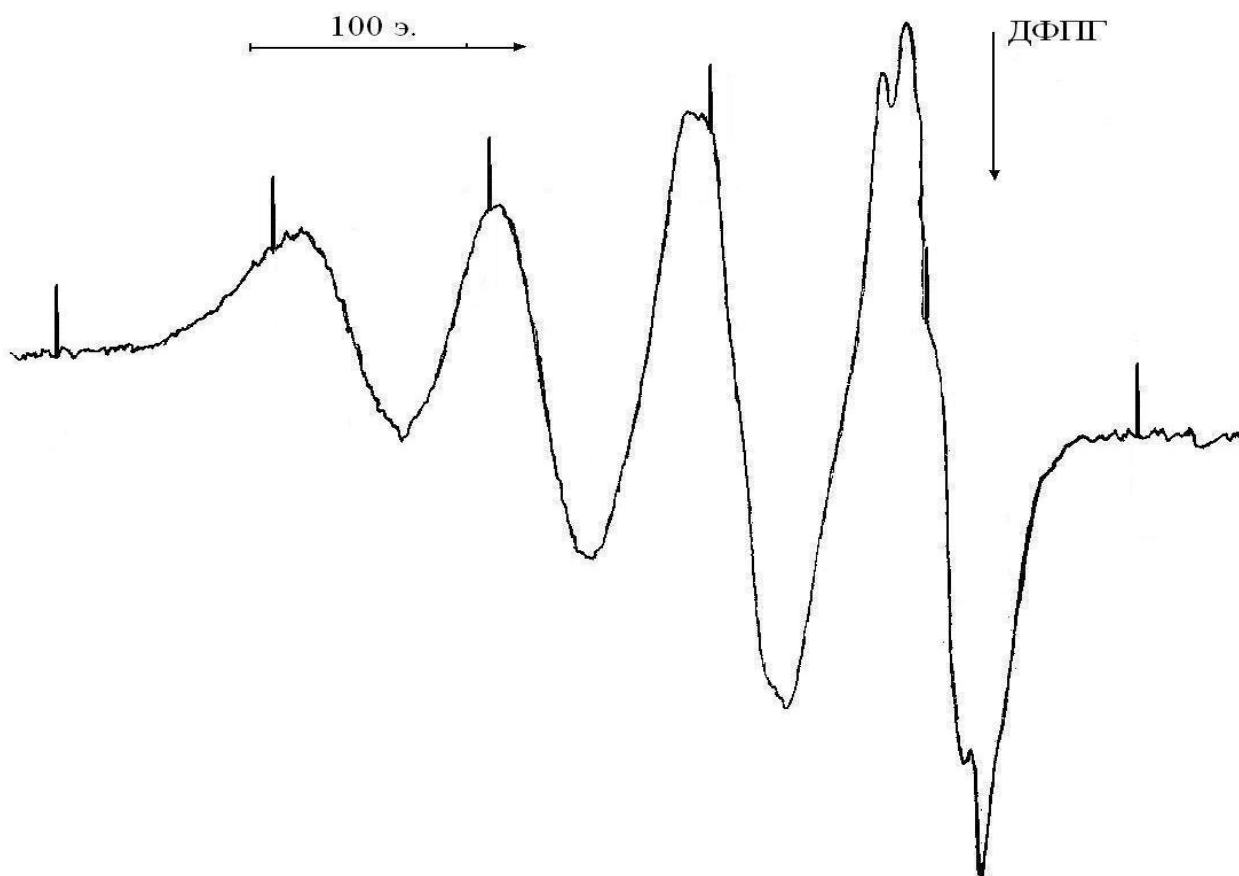
*Izoh \* – elektromanfiyligi katta ftor atomlarining ta`siri natijasida EPR spektrlari liniyalari kengayadi va ikkita noekvivalent azot atomlaridan kuzatiladigan QO`NS chiziqlari yomon ajraladi.*

Mis(II) kompleks birikmalarining tarkibida ikkita tutash tizim hosil qiluvchi besh- va olti a`zoli metallhalqalarning mavjudligi koordinatsion bog`langan donor atomlarning tabiatidan qat`iy nazar tekis konfiguratsiyali tuzilishni ta`minlaydi. Shuning uchun ham EPR spektri parametrlarining o`zgarishini (g-faktor, O`NS va QO`NS konstantalari, 2-jadval) ligand molekulasining benzoil fragmentidagi fenil halqasining *para*-holatidagi o`rinbosarlarning elektron tabiati bilan belgilanadi. Juda ko`p ishlarning natijalaridan ma`lumki, koordinatsion qurshovdan uzoqda joylashgan o`rinbosarlarning elektrondonor guruhlar bilan almashtirilishi spektrdagi g-faktorning ortishini va O`NS konstantalarining pasayishini belgilaydi. Shu bilan birga ma`lumki, o`rinbosarlar tabiatining O`NS va QO`NS konstantalari qiymatlariga ta`sir etishi birmuncha ziddiyatli xulosalarga ham olib kelgan [29,31,33]. Olib borilgan tadqiqotlarning natijalariga ko`ra tahlil qilingan mis(II) kompleks birikmalaridagi markaziy ionning juftlashmagan elektroni  $V_{1g}$

tipidagi molekulyar orbitalda joylashgan bo`lib, uning to`lqin funktsiyasi tenglama bilan ifodalanadi [26,29]. (5) tenglamadagi  $\alpha$  – koeffitsientning semantik qiymatini uning kvadrati orqali ifodalash juftlashmagan elektron zichligining  $|x^2 - y^2\rangle$  orbitalidagi ehtimolligini anglatadi. Tabiiyki, bunday holda  $(\alpha^1)^2$  kattaligi juftlashmagan elektronning ligand donor atomlarning orbitallarida delokallanishini anglatadi. Keltirilgan (5) tenglamadagi  $\alpha$  va  $\alpha^1$  –koeffitsientlar mis-ligand bog`ining kovalentlik darajasini anglatadi, ularnig qiyamatini (1) tenglama yordamida hisoblash topish mumkin. Agar  $\alpha^2$  va  $(\alpha^1)^2$  qiymatlari 0,5 ga teng bo`lsa, metall-ligand bog`i to`liq kovalent bo`ladi, bordi-yu bu koeffitsientlarning qiymatlari  $\alpha^2 = 1$  va  $(\alpha^1)^2 = 0$  chegarasida bo`lsa, unda koordinatsion bog` tabiati to`liq ion bog`dek ifodalanadi.  $\text{CuL}^{11}\cdot\text{NH}_3$  va  $\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$  kompleks birikmalaridagi fenil halqasining *para*-holatidagi vodorod atomi Y = metil yoki metoksil guruhlari kabi elektrondonor o`rinbosarlar bilan almashtirilsa, ular EPR spektrining spin-gamil`tonian (SG) parametrlariga deyarli ta`sir etmaydi. Ayni shu paytda bu xildagi o`rinbosarlar  $\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$  kompleksidagidek, xlor atomi bilan almashtirilsa, EPR spektridagi g-faktor qiymatini keskin oshiradi va O`NS konstantasi kattaligi pasayadi. Demak,  $\alpha^2$  va  $(\alpha^1)^2$  koeffitsientlarining semantik kattaliklaridan chiqariladigan xulosa shuki, bu kompleks birikmalarda Cu – N bog`larining kovalentlik darajasi benzol halqasidagi o`rinbosarlarning elektron tabiatiga mos ravishda keskin o`zgaradi.

$\text{CuL}^{10}\cdot\text{NH}_3$  kompleksi uchun bu kattalik ( $\alpha^2=0,85$ ) boshqa birikmalarga nisbatan maksimal qiymatga ega bo`lsa, uning eng kichik qiymati diganddagi benzol halqasining *para*-holatida metoksil guruhi tutgan  $\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$  birikmasi uchun kovalentlik qiymati ( $\alpha^2=0,71$ ) eng kichik ifoda bilan xarakterlanadi.  $\text{CuL}^{11}\cdot\text{NH}_3$  va  $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$  kompleks birikmalari uchun kovalentlik darajasi ( $\alpha^2=0,82$ ) bir xil kattalik bilan belgilanadi (2-jadval).



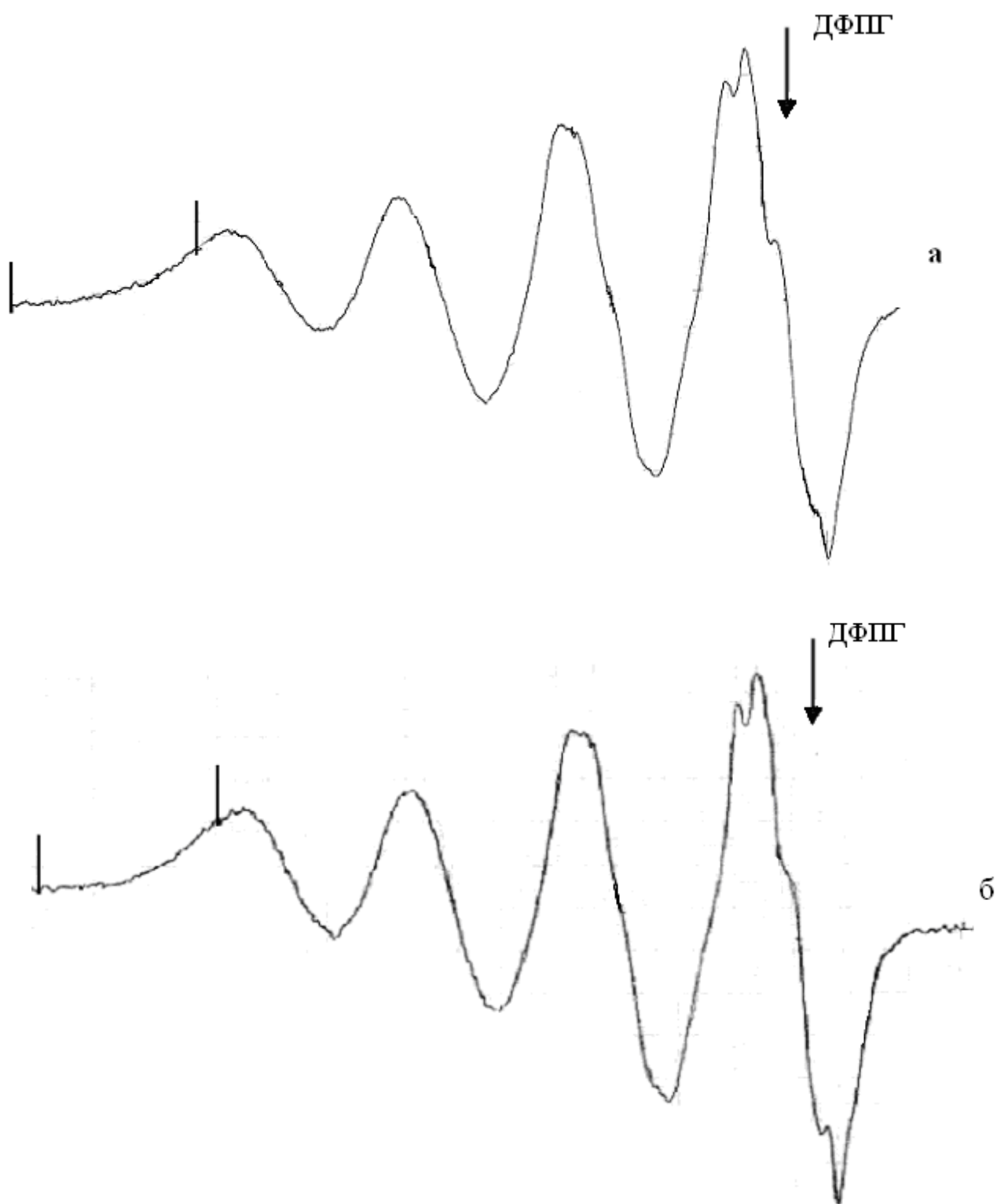


7-rasm. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratseton benzoilgidrazoni asosida olingan  $\text{CuL}^{10} \cdot \text{NH}_3$  kompleks birikmasining toluoldagi eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektri.

Mis(II) kompleks birikmalarining EPR spektroskopik tadqiqotlar natijalarini yakunlab shunday xulosa chiqaramizki, ligand molekulasidagi benzoil fragmentining fenil halqasi *para*-holatidagi vodorod atomini  $\text{CH}_3$  yoki  $\text{OCH}_3$  o`rinbosarlari bilan almashtirilganda azot atomlarining yadrosidan kuzatiladigan  $\text{QO}^{\text{NS}}$  konstantalari qiymati kamayadi, elektromanfiyligi katta xlor atomi bilan almashtirilganda esa aksincha,  $\text{QO}^{\text{NS}}$  konstantalari kattalashadi (2-jadval, 7- va 8-rasmlar) [27,29,30,33,35].

Adabiyotlardan [30,31,35,36] ma`lumki,  $\text{CH}_3$ -guruhi o`ta yuqori elektron effekti ta`sirida vodorod atomiga nisbatan tutash tizim hosil qilish qobiliyati bilan elektronlar uchun kuchli  $\sigma$ -aktseptor hisoblanadi. Bu kuchsiz effektlar ta`sirida

EPR spektri parametrlaridan g-faktor deyarli o'zgarasa ham, ammo O`NS va QO`NS konstantalari sezilarli darajada o'zgaradi.



8-rasm.  $\text{CuL}^{11}\cdot\text{NH}_3$  – (a) va  $\text{CuL}^{12}\cdot\text{NH}_3$  – (b) kompleks birikmalarining toluoldagi eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektrlari.

## II. EKSPERIMENTAL QISM

### 2.1. Analiz va tadqiqot usullari

Malakaviy bitiruv ishini bajarishda foydalanilgan organik erituvchilar adabiyotlarda bayon etilgan usullar yordamida haydash va qayta kristallash natijasida tozalandi va quritildi. Sintez qilingan moddalarning element analizi Karlo-Erba-1106 element analizatorida aniqlangan.

Moddalarning IQ-spektrlari UR-20 asbobida  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  sohada KBr bilan presslangan tabletkalaridan olingan.

Monokarbonil birikmalar atsilgidrazonlarining PMR-spektrlari 5-10 % li eritmalaridan “Varian” firmasining 100 MGs li “XL-100” qurilmasida olingan. Ichki etalon sifatida geksametildisilan (GMDS), erituvchilardan deyteriylangan xloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) va deyteriylangan dimetilsulfoksid ( $\text{DMSO-d}_6$ ) ishlatilgan. Sintez uchun ishlatilgan dastlabki kristall moddalar va reaksiya mahsulotlari etanoldagi eritmasidan qayta kristallandi, tozaligi ma'lumotnomadagi fizik konstantalari bilan solishtirish orqali aniqlanadi.

EPR spektrlari moddalarning toluoldagi va boshqa erituvchilardagi eritmasidan “Radiopan” firmasining 9,4 GHz li qurilmasida olingan. Etalon sifatida barqaror radikal – difenilpikrilgidrazil (DFPG) dan foydalanilgan.

### ***2.2. 2-trifloratsetiltsikloalkanon benzoilgidrazonlari sintezi***

*2-trifloratsetiltsiklopentanon benzoilgidrazoni sintezi.* 100 ml sig'imli tubi dumaloq kolbaga 1,80 g (0,01 mol yoki 1,5 ml) 2-trifloratsetiltsiklogeksanonning 20 ml etanoldagi eritmasining ustiga 1,36 g (0,01 mol) benzoil gidrazidining 30 ml etanoldagi eritmasi quyildi. Reaksiyon kolbaga teskari sovutgich ulab, 0,5 soat davomida qaynatildi. 1 sutkadan keyin erituvchining 2/3 qismini haydab, yana bir sutkaga qoldirildi. Hosil bo'lgan cho'kma SHott voronkasi yordamida fil'trlandi va etil spirti bilan yuvildi. Ajratib olingan reaksiya mahsuloti ( $\text{H}_2\text{L}^{16}$ ) havoda quritildi. Reaksiya unumi – 0,9 g (30%), T.suyuq. =  $185^\circ\text{C}$ .

2-polifloratsiltsikloalkanonlar ( $H_2L^{17}-H_2L^{20}$ ) ham shu usulda sintez qilindi. Bu birikmalarning unumi, suyuqlanish haroratlari va element analiz natijalari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

2-polifloratsiltsikloalkanonlar benzoilgidrazonlarining unumi, suyuqlanish harorati va element analizi natijalari

Birikma	Unum %	T <sub>suyuq</sub> , °C	Aniqlandi, %			Brutto-formulasi	Hisoblandi, %		
			C	N	H		C	N	H
$H_2L^{16}$	30	185	56,21	4,30	9,51	$C_{14}N_{13}N_2O_2F_3$	56,38	4,39	9,39
$H_2L^{17}$	66	124	57,53	4,71	8,99	$C_{15}N_{15}N_2O_2F_3$	57,69	4,84	8,97
$H_2L^{18}$	63	145	58,67	5,03	8,63	$C_{16}N_{17}N_2O_2F_3$	58,89	5,25	8,58
$H_2L^{19}$	74	169	52,95	4,01	7,82	$C_{16}N_{15}N_2O_2F_5$	53,04	4,17	7,73
$H_2L^{20}$	82	178	49,12	3,59	6,88	$C_{17}N_{15}N_2O_2F_7$	49,50	3,67	6,79

### 2.3. Ftorli $\beta$ -diketonlar atsilgidrazonlarining VO(II) ioni bilan kompleks birikmalari sintezi

$VOL^{16} \cdot NH_3$ . 100 ml hajmli tubi dumaloq kolbadagi 0,01 mol 2-trifloratsetiltsiklopentanon benzoilgidrazonining ( $H_2L^{16}$ ) 50 ml etanoldagi eritmasi ustiga 0,01 mol vanadil(II)-atsetatning 15 ml 25 % li ammiakdagi eritmasi quyildi. Teskari sovutgich ulangan kolbadagi reaksiyon aralashmani 0,5 soat davomida suv hammomida qaynatildi. So`ngra ajralib chiqqan cho`kmani fil`trlab olindi, uch marta 5-10 ml distillangan suv va etil spirti bilan yuvildi. Yuvib olingan ko`k rangli kompleks birikma cho`kmasini havoda quritildi.

Reaksiya unumi – 0,45 g (63 %), T.suyuq. = 269°C.

Ayni shu usul bilan boshqa VO(II) kompleks birikmasi ham sintez qilindi. Olingan kompleks birikmalar uchun reaksiya unumi, suyuqlanish harorati va element analiz natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

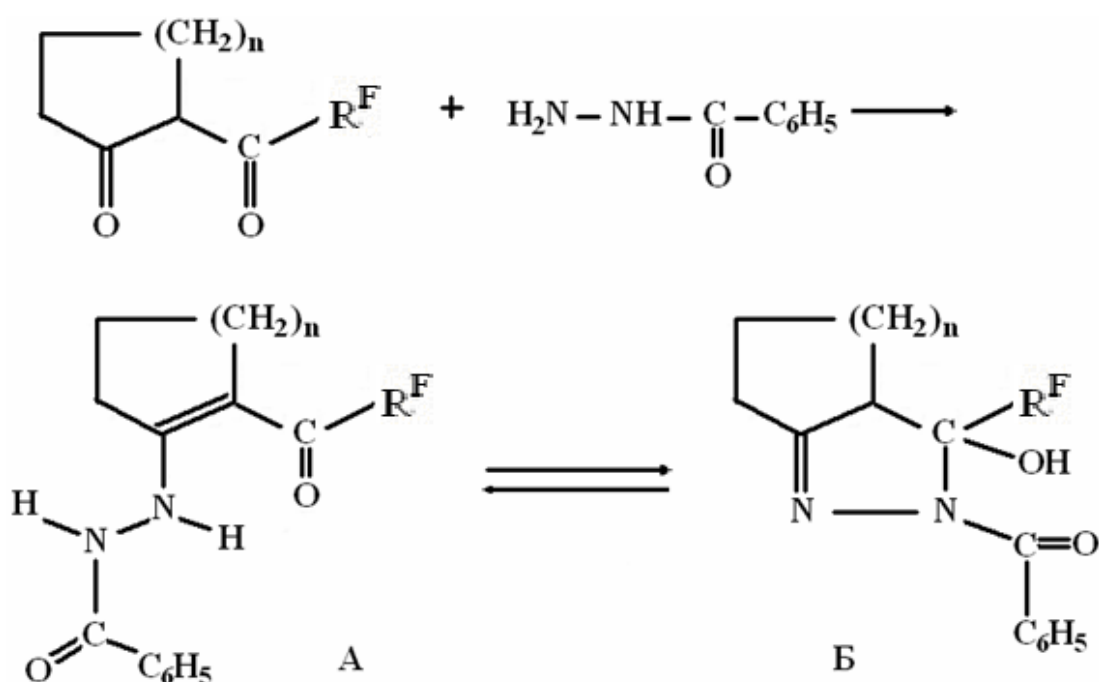
Trifloratsetilsikloalkanonlar benzoilgidrazonlari asosida olingan vanadil(II) kompleks birikmalarining unumi va element analizi natijalari

Birikma	Unum, %	T <sub>suyuql.</sub> , °C	Topilgan, %				Brutto-formulasi	Hisoblangan, %			
			V	C	H	N		V	C	H	N
VOL <sup>16</sup> · NH <sub>3</sub>	63	269	13,85	44,24	3,37	11,25	VC <sub>14</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	13,42	44,21	3,68	11,05
VOL <sup>17</sup> · NH <sub>3</sub>	68	272	13,35	45,11	4,18	10,53	VC <sub>15</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	12,94	45,68	4,06	10,66

### III. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

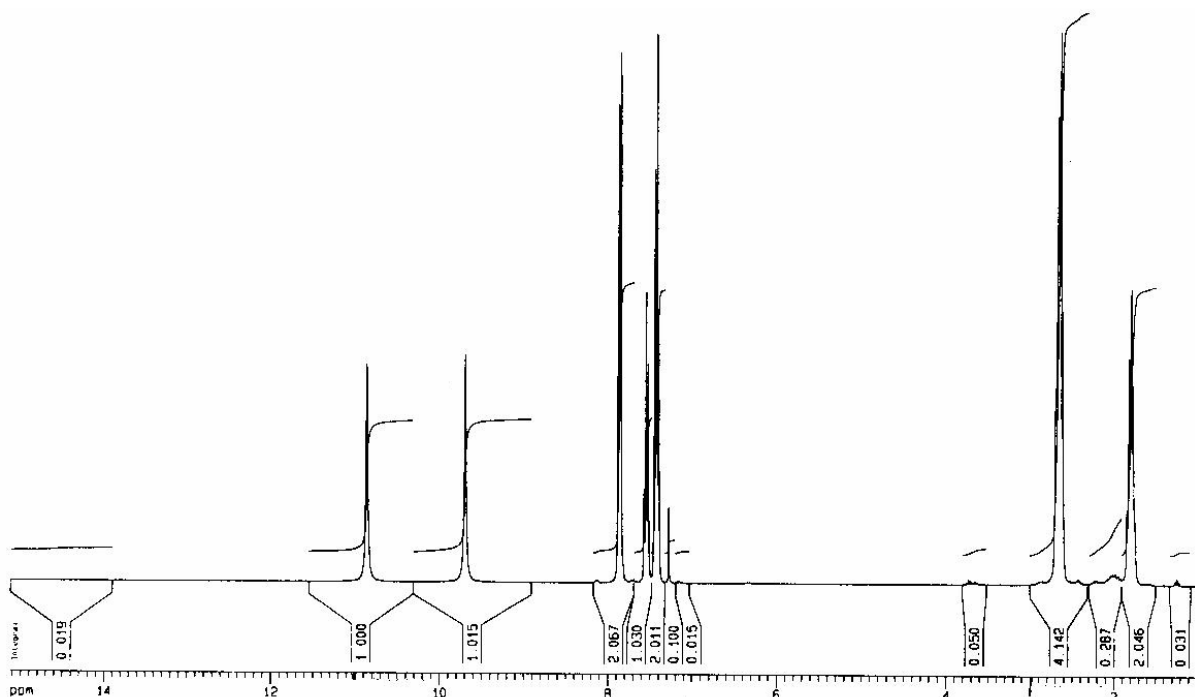
#### 3.1. 2-perftoratsilsikloalkanonlar benzoilgidrazonlari tuzilishi

2-trifloratsetilsikloalkanonlar ham atsilgidrazidlar bilan kondensatlanish reaksiyalariga sikloalkan karbonili hisobidan amalga oshadi. Olingan mahsulotlarning siklopentanon hosilalari uchun chiziqli engidrazin (A), halqadagi uglerod atomlarining soni ortib borishi kondensatlanish reaksiyasi yo`nalishini o`zgartirmasa ham, bu hosilalarning vakillari uchun halqali 1-atsil-5-gidroksipirazolin (B) shakl o`rinli bo`ladi:



$R^F=CF_3$ ;  $n=1$  ( $H_2L^{16}$ ),  $n=2$  ( $H_2L^{17}$ ),  $n=3$  ( $H_2L^{18}$ ),  $R^F=C_2F_5$ ;  $n=2$  ( $H_2L^{19}$ ),  $R^F=C_3F_7$ ;  $n=2$  ( $H_2L^{20}$ ).

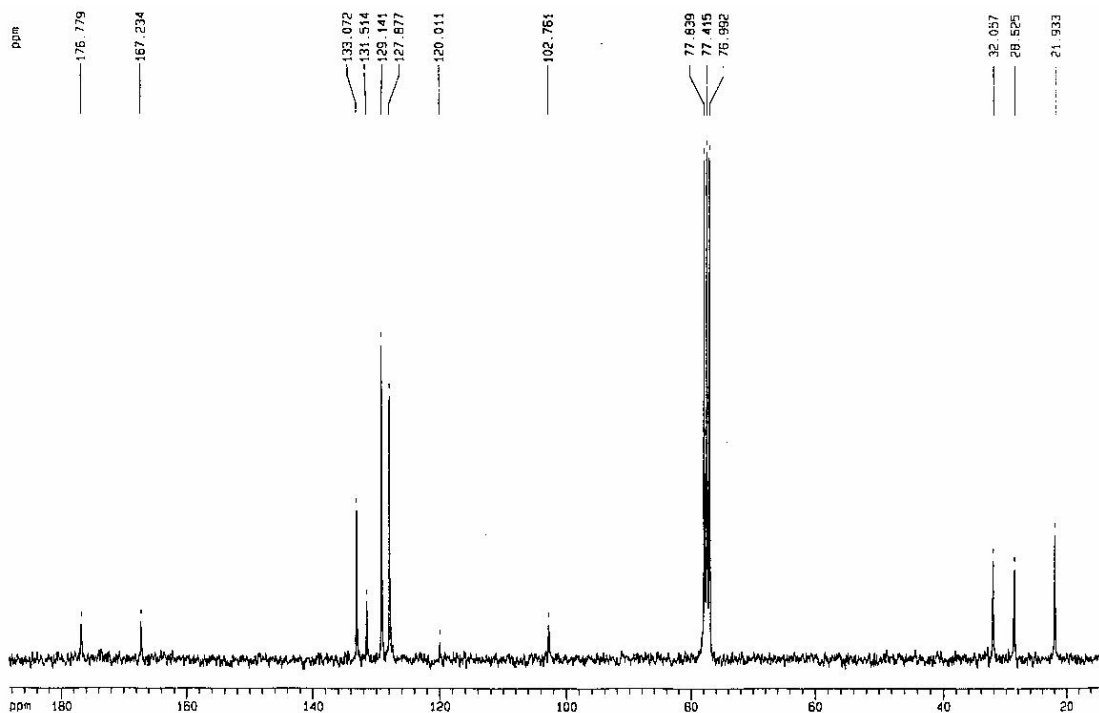
2-trifloratsetilsiklopentanon benzoilgidrazoni ( $H_2L^{16}$ ) ning  $CDCl_3$  va  $DMSO-d_6$  eritmalaridagi PMR spektrida organik molekulaning siklopentanon fragmenti protonlaridan rezonans signallar  $\delta$  1,88 va 2,70 m.h. maydonida signallar qayd etildi (9-rasm). Molekulaning gidrazin qoldig'i  $-NH-NH-$  fragmentidagi ikkita protonlardan intensivligi bir xil bo`lgan singlet signallarning  $\delta$  9,51 va 10,85 m.h. sohasida qayd qilinishi haqiqatdan ham eritmada  $H_2L^{16}$  molekulasini yengidrazin shaklda bo`lishini anglatadi[37-43].



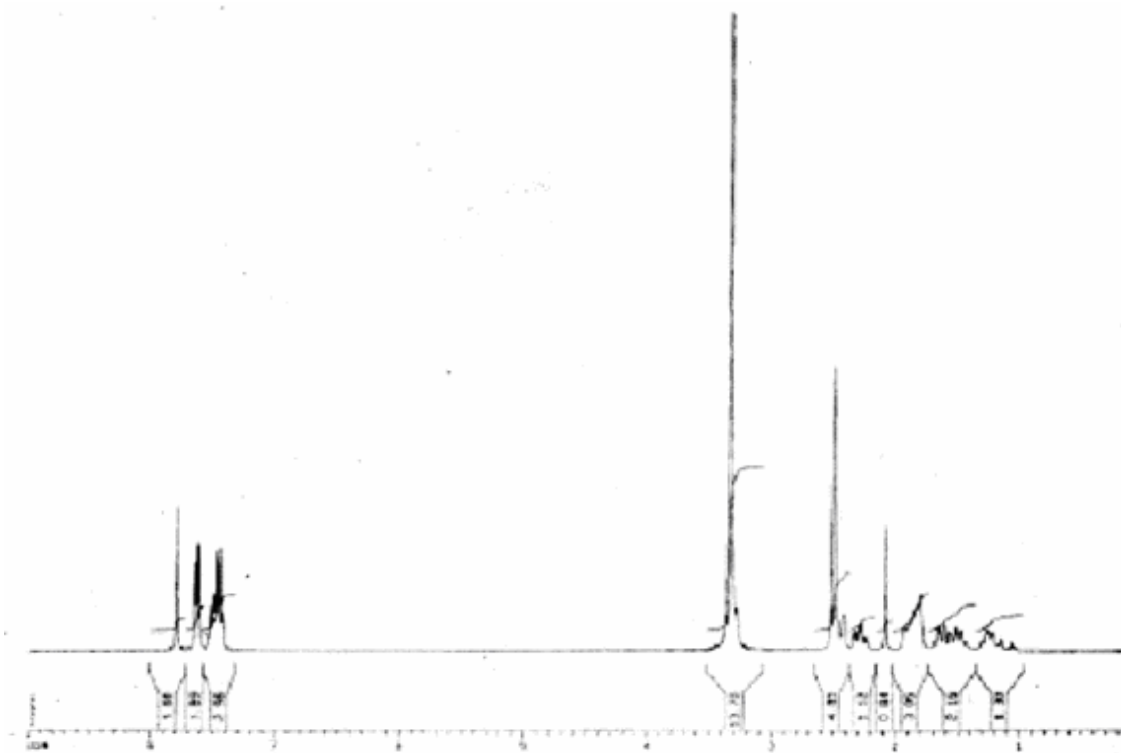
9-rasm. 2-trifloratsetilsiklopentanon benzoilgidrazonining  
( $H_2L^{16}$ )  $CDCl_3$  eritmasida olingan PMR spektri.

Bu xulosa YAMR  $^{13}C$  spektroskopik tadqiqot natijalarida ham o'z aksini topdi, chunonchi  $CF_3$ -guruh C atomining triplet signali  $\delta$  77,41 m.h. maydonida kuzatiladi, trifloratsetil fragmentidagi ikkinchi C atomidan  $\delta$  102,80 m.h., N-atsil qismidagi C atomidan esa  $\delta$  176,86 m.h. maydonida signallar qayd qilinadi (10-rasm).

2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazoni ( $H_2L^{17}$ ) ning  $CDCl_3$  eritmasidagi PMR spektri (11-rasm)  $H_2L^{16}$  ligandning spektridan farq qiladi.  $\delta$  3,20 va 6,38 m.h. maydonda intensivligi bir xil bo'lgan singlet signallar tegishli ravishda 1-atsil-5-gidroksipirazolin halqasidagi to'rtinchi C atomi bilan bog'langan vodorod yadrosidan va 5-uglerod atomi bilan bog'langan OH-guruh protonlariga mos keladi. Bu ligandning YAMR  $^{13}C$  spektri ham  $H_2L^{16}$  spektridan farq qilib, yuqorida muhokama qilingan tegishli C atomlarining yadrolaridan rezonans signallari  $\delta$  77,45 m.h. (triplet), 91,62-92,95 m.h. (kvadruplet) va 161,18 m.h. (singlet) sohalarida kuzatiladi (12-rasm).

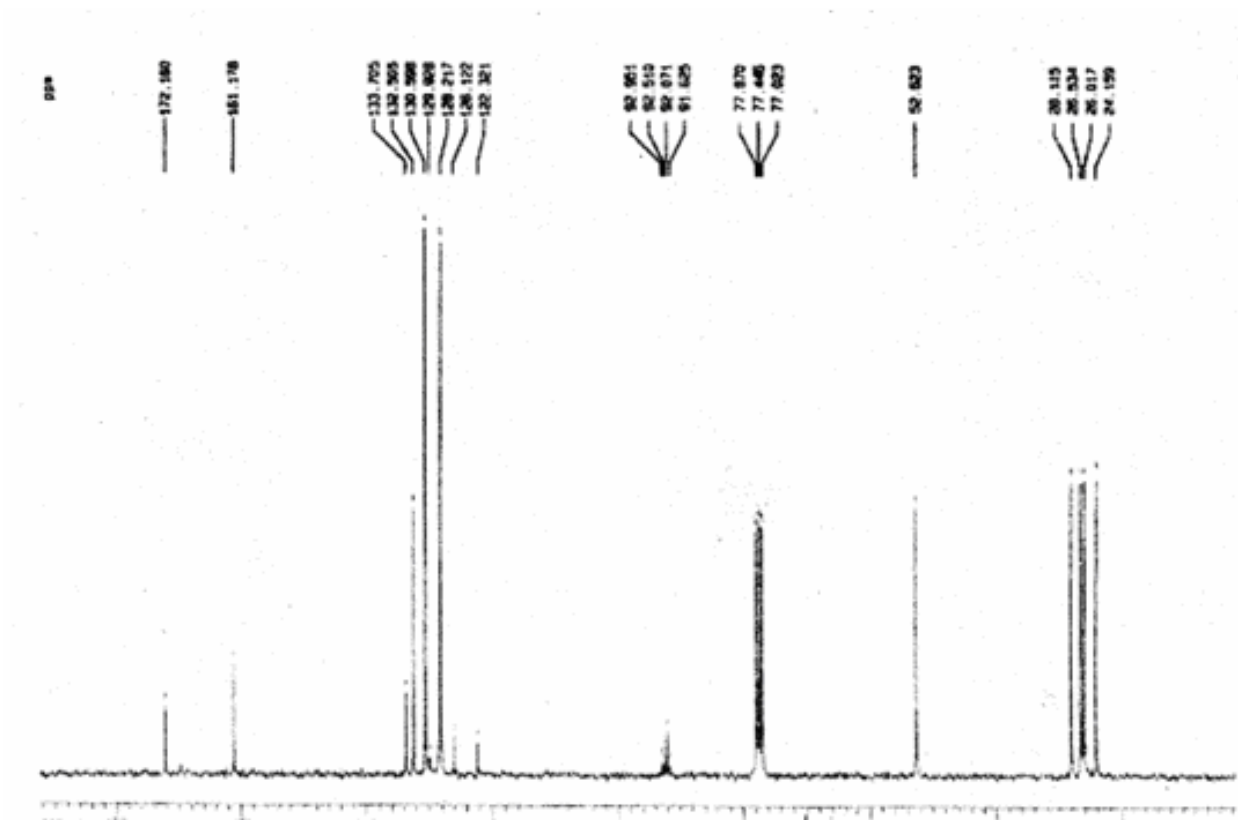


10-rasm. 2-trifloratsetilsiklopentanon benzoilgidrazonining  
( $H_2L^{16}$ )  $CDCl_3$  eritmasida olingan YAMR  $^{13}C$  spektri.



11-rasm. 2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazonining  
( $H_2L^{17}$ )  $CDCl_3$  eritmasida olingan PMR spektri.





12-rasm. 2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazonining ( $H_2L^{17}$ )  $CDCl_3$  eritmasida olingan YAMR  $^{13}C$  spektri.

Bu xulosalarimizning to'g'riligi 2-trifloratsetilsiklopentanon va 2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazonlarining monokristallari uchun rentgenostruktur analiz (RSA) yordamida isbotlandi.

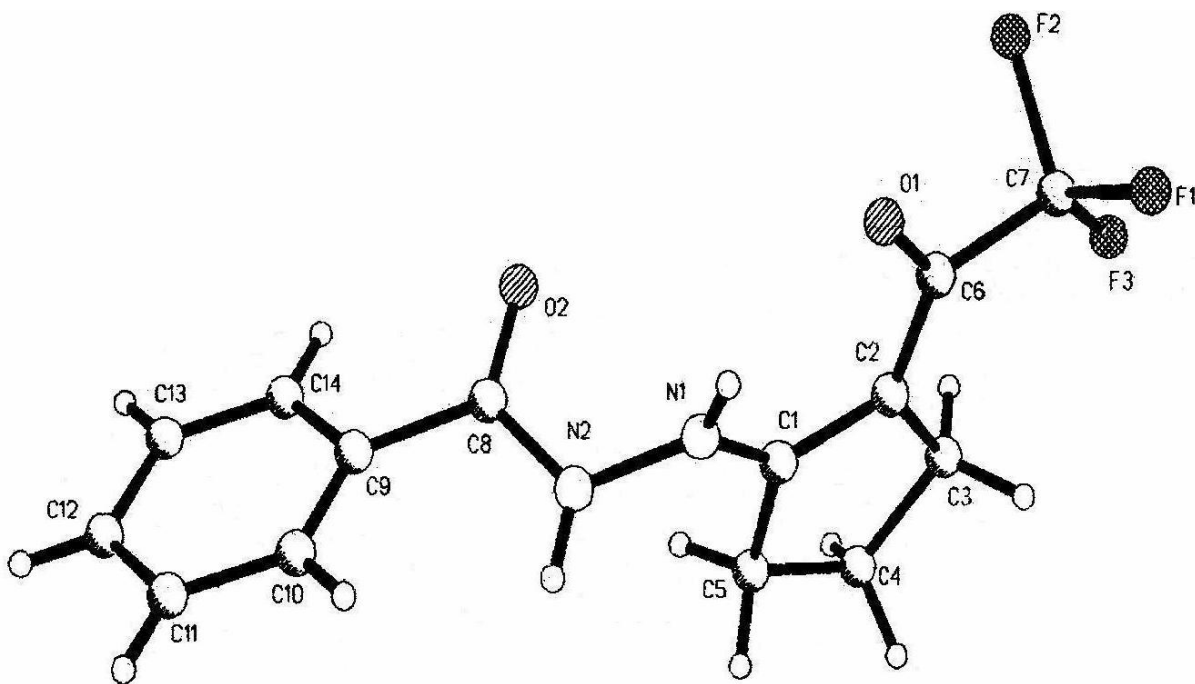
2-trifloratsetilsiklopentanonning benzoilgidrazin bilan kondensatlanishi natijasida  $H_2L^{16}$  organik ligand ajratib olindi (13-rasm). etanoldan qayta kristallash usuli bilan monokristallar o'stirildi.  $C_{14}H_{13}N_2O_2F_3$  tarkibli triklin kristallar elementar yacheykasining parametrlari:  $a = 9,3360(19)$ ,  $b = 11,819(2)$ ,  $c = 13,230(3)$  Å,  $\alpha = 97,9(7)$ ,  $\beta = 105,54(3)$ ,  $\gamma = 97,83(3)^\circ$ ,  $V = 1370,0(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , faz.gur. P1,  $2\theta_{max} = 50^\circ$ .

5-rasmdan ko'rinadiki, kristall holdagi ftortutgan siklopen-tanon atsilgidrazonlari uchun chiziqli engidrazin shakl (A) mavjud ekan.

$H_2L^{16}$  kristall strukturasiidagi bog' qiymatlari ko'rib chiqilganda molekulada ikkita qo'shbog' borligi aniqlandi: C(6)–O(1) 1,221(5), C(8)–O(2) 1,219(4) Å, uglerod bilan azot bog'lari: C(1)–N(1) 1,327(5), C(8)–N(2) 1,337(5) Å kattaligi

ularning oddiy C–N-bog'lariga nisbatan birmuncha qisqargan. Molekuladagi O(1)–C(6)–C(2)125,8(3), C(2)–C(6)–C(7)119,3(4) O(1)–C(6)–C(7)114,9(4)<sup>o</sup> valent burchaklarining qiymatlari C(6) atomining tekis-uchburchakli konfiguratsiyaga egaligini va sp<sup>2</sup>-gibridlangan holatda ekanligini ko'rsatadi. Xuddi shunday burchak kattaliklari C(8) atomi uchun ham xos bo'lib, ularning Csp<sup>2</sup>-holatini belgilaydi. Atsilgidrazin qoldig'idagi aromatik halqa valent bog'lari va burchaklarning kattaligi undagi uglerod atomlarining bir tekislikda joylashganini, benzol halqasi uchun va Xyukkelning aromatiklik qoidasiga muvofiq keladi [ 8, 13, 24 ]. 2-trifloratsetilsiklopentanon benzoilgidrazoni (H<sub>2</sub>L<sup>16</sup>) kristallarining tahlili shuni ko'rsatadiki, siklopentanon halqasi bilan O(1)C(2)C(6)C(7) fragmenti orasidagi diedral burchak kattaligi 3,81<sup>o</sup> ga teng, ya'ni ular fazoda deyarli bir tekislikda yotadi (5-jadval), chunki N(1), O(1) atomlarining p-elektronlari bilan C(1) va C(2) atomlari orasidagi qo'shbog'ning π-bog' elektron orbitallari tutash tizim hosil qiladi va ligand molekulasining bu qismi uchun koplanar tuzilishni ta'minlaydi. Ammo siklopentanon halqasi bilan benzol halqasining orasidagi torsion burchak 105,14<sup>o</sup> ga teng, chunki bu fragmentlarning bir tekislikda yotishi uchun siklopentan halqasidagi ichki kuchlanish, atsilgidrazon fragmentining C=O guruhi va fenil halqasidagi yaxlit π-bog'ining elektron orbitallari to'sqinlik qiladi (13-rasm, 5-jadval).

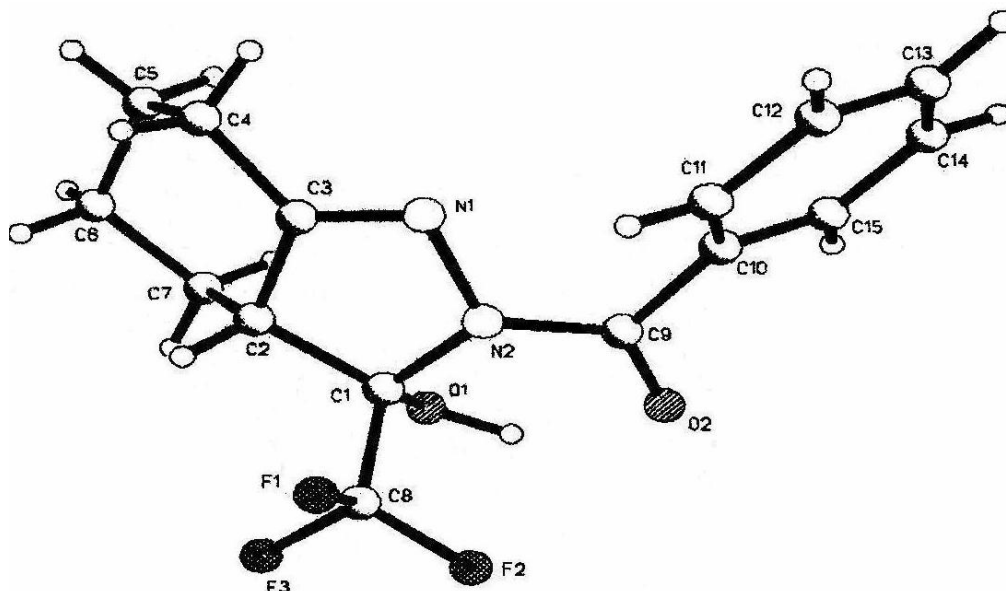
Molekulaning engidrazin qismidagi N(1)-H(1) va N(2)-H(2) vodorodlarining birinchisi IMVB, ikkinchisi MAVB hosil qiladi. Bu fikrimizning isboti uchun N(1)-H(1) (0,860 Å), H(1)··O(1) (2,110 Å) va N(1)-H(1)··O(1) (2,684 Å) bog' kattaliklari hamda ichkimolekulyar vodorod bog' hosil qiluvchi N(1)H(1)O(1) atomlar orasidagi burchak 123,25<sup>o</sup> ekanligini qayd qilishimiz etarli hisoblanadi. Hidrazin qoldig'ining ikkinchi N-H bog'ining vodorodi qo'shni molekula atsilgidrazid qoldig'i kislorodi bilan molekulalararo vodorod bog' hosil qilib dimerga aylanadi. Engidrazin fragmentidagi N(2)-H(2) (0,860 Å), H(2)··O(2) (2,129 Å), N(2)-H(2)··O(2) (2,903 Å) bog'lari va N(2)H(2)O(2) burchagining 149,52<sup>o</sup> ekanligi bunga kafolat beradi.



13-rasm. 2-trifloratsetilsiklopentanon benzoilgidrazoni ( $H_2L^{16}$ ) kristall strukturasi umumiy koʻrinishi.

Qayta kristallash bilan ajratib olingan 2-trifloratsetilsiklo-geksanon benzoilgidrazoni ( $H_2L^{17}$ ) monokristallari  $C_{15}H_{15}N_2O_2F_3$  tarkibga ega. Bu ortorombik kristallar elementar yacheykasining parametrlari:  $a = 15,288(7)$ ,  $b = 9,996(8)$ ,  $c = 18,491(7)$  Å,  $V = 2826(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , faz.gur.  $P_{BCA}$ ,  $2\theta_{max} = 54^\circ$ .  $H_2L^{19}$  ligandining kristall strukturasi bogʻ kattaliklari  $H_2L^{16}$  kristallidan farq qiladi. Chunki bu modda halqali 5-gidroksipirazolin tuzilishga ega. N(1)–N(2) 1,419(2) bogʻ kattaligi oddiy N–N-bogʻidan birmuncha qisqaroq boʻlib, C(3)–N(1) 1,273(3) Å qoʻshbogʻ taʼsiri bilan izohlanadi. Bu qoʻshbogʻning elektron buluti giklogeksan halqasidagi C–C oddiy bogʻlariga ham taʼsir etadi. Masalan, C(2)–C(3) 1,487(3); C(3)–C(4) 1,488(3) bogʻlari C(2)–C(7) 1,533(3) yoki C(6)–C(7) 1,523(3) Å bogʻiga nisbatan ancha qisqargan. 2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazoni ( $H_2L^{17}$ ) molekulasidagi besh aʼzoli 5-gidroksipirazolin N(1)N(2)C(1)C(2)C(3) halqasi va benzol halqasi amalda tekis tuzilishga ega (14-rasm, 5-jadval). Atomlarning molekuladagi 5-gidroksipirazolin va benzol halqalari “oʻrtacha” tekisliklaridan chetga ogʻishi tegishli ravishda 0,016 va 0,01 Å dan oshmaydi (14-rasm, 5-jadval). 5-gidroksipirazolin va fenil halqasi fazoda bir-biriga nisbatan  $60,78^\circ$  burchak ostida burilgan. Oksipirazolin halqasidagi C(1) atomi  $sp^3$ -

gibridlangan holatda bo'lgani uchun C(1)–O(1) bog'i fazoda tekislikka nisbatan og'gan. Molekulaning bu fragmentida O(1)–N··O(2) ichkimolekulyar vodorod bog'i mavjud. Bunga O(1)–H(1) (0,943 Å), H(1)··O(2) (1,903 Å) hamda O(1)–H(1)··O(2) (2,671 Å) bog'larining kattaligi dalolat beradi. IMVB hosil qilgan O(1)H(1)O(2) atomlari burchagi 136,97° ga teng.



14-rasm. 2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazoni( $H_2L^{17}$ ) kristall strukturasiining umumiy ko'rinishi.

5-jadval

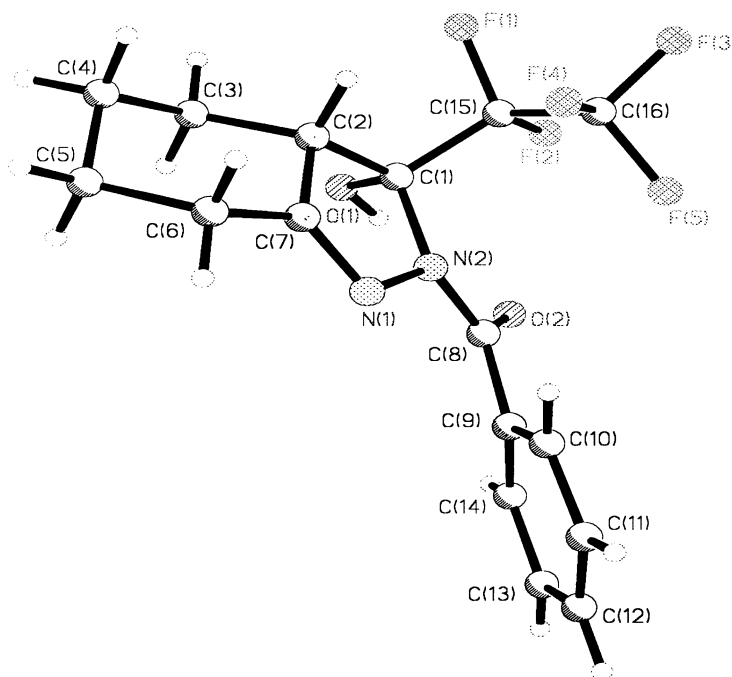
2-trifloratsetilsiklopentanon 2-trifloratsetilsiklogeksanon va 2-pentaftorpropionilsiklogeksanon benzoilgidrazonlari ( $C_{14}H_{13}N_2O_2F_3$ ,  $C_{15}H_{15}N_2O_2F_3$  va  $C_{16}H_{15}N_2O_2F_5$ )ning valent bog'lari kattaliklari va valent burchaklari

$C_{14}H_{13}N_2O_2F_3$			
Bog'	d, Å	Bog'	d, Å
F(1) – C(7)	1,48(4)	F(2) – C(7)	1,52(2)
F(3) – C(7)	1,20(2)	O(1) – C(6)	1,221(5)
O(2) – C(8)	1,219(4)	N(1) – N(2)	1,391(4)
N(1) – C(1)	1,327(5)	N(2) – C(8)	1,337(5)
C(1) – C(2)	1,337(5)	C(2) – C(3)	1,509(6)
C(1) – C(5)	1,491(6)	C(2) – C(6)	1,415(6)
C(3) – C(4)	1,503(8)	C(4) – C(5)	1,508(8)
C(6) – C(7)	1,541(6)	C(8) – C(9)	1,496(5)
C(9) – C(10)	1,386(5)	C(9) – C(14)	1,381(6)
C(10) – C(11)	1,377(6)	C(11) – C(12)	1,365(7)

C(12) – C(13)	1,378(7)	C(13) – C(14)	1,382(6)
<b>Burchak</b>	<b>ω, grad</b>	<b>Burchak</b>	<b>ω, grad</b>
N(1)-C(1)-C(2)	126,1(4)	N(1)-C(1)-C(5)	122,4(3)
C(1)-N(1)-N(2)	120,9(3)	C(8)-N(2)-N(1)	118,4(2)
C(1)-C(2)-C(6)	120,0(4)	C(2)-C(1)-C(5)	111,5(4)
C(1)-C(2)-C(3)	110,4(3)	C(3)-C(2)-C(6)	129,6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	104,5(4)	C(3)-C(4)-C(5)	108,9(4)
C(1)-C(5)-C(4)	104,5(4)	O(1)-C(6)-C(2)	125,8(3)
O(1)-C(6)-C(7)	114,9(4)	C(2)-C(6)-C(7)	119,3(4)
F(1)-C(7)-F(2)	105(2)	F(3)-C(7)-F(2)	114(2)
F(1)-C(7)-F(3)	113(2)	F(3)-C(7)-C(6)	120,4(13)
O(2)-C(8)-N(2)	121,2(3)	O(2)-C(8)-C(9)	121,1(3)
N(2)-C(8)-C(9)	117,7(2)	C(14)-C(9)-C(10)	119,3(3)
C(14)-C(9)-C(8)	117,8(3)	C(10)-C(9)-C(8)	122,9(3)
C(12)-C(11)-C(10)	121,5(4)	C(11)-C(12)-C(13)	119,6(4)
C(12)-C(13)-C(14)	119,5(4)	C(9)-C(14)-C(13)	120,8(4)
<b>C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>3</sub></b>			
<b>Bog'</b>	<b>d, Å</b>	<b>Bog'</b>	<b>d, Å</b>
F(1) – C(8)	1,334(3)	F(2) – C(8)	1,318(3)
F(3) – C(8)	1,325(3)	O(1) – C(1)	1,396(3)
O(2) – C(9)	1,232(3)	N(1) – C(3)	1,273(3)
N(1) – N(2)	1,419(2)	N(2) – C(9)	1,367(3)
N(2) – C(1)	1,479(3)	C(1) – C(8)	1,527(3)
C(1) – C(2)	1,534(3)	C(2) – C(3)	1,487(3)
C(2) – C(7)	1,533(3)	C(3) – C(4)	1,488(3)
C(4) – C(5)	1,521(3)	C(5) – C(6)	1,512(3)
C(6) – C(7)	1,523(3)	C(9) – C(10)	1,488(3)
C(10) – C(15)	1,389(3)	C(10) – C(11)	1,391(3)
C(11) – C(12)	1,379(3)	C(12) – C(13)	1,381(4)
C(13) – C(14)	1,373(4)	C(14) – C(15)	1,374(3)
<b>Burchak</b>	<b>ω, grad</b>	<b>Burchak</b>	<b>ω, grad</b>
C(3)-N(1)-N(2)	107,16(17)	C(9)-N(2)-N(1)	119,85(18)
C(9)-N(2)-C(1)	122,71(18)	N(1)-N(2)-C(1)	111,85(15)
O(1)-C(1)-N(2)	113,27(18)	O(1)-C(1)-C(8)	108,29(18)
N(2)-C(1)-C(8)	109,76(17)	O(1)-C(1)-C(2)	112,07(17)
N(2)-C(1)-C(2)	102,44(16)	C(8)-C(1)-C(2)	110,96(18)
C(3)-C(2)-C(7)	109,88(18)	C(3)-C(2)-C(1)	102,21(17)
C(7)-C(2)-C(1)	117,68(19)	N(1)-C(3)-C(2)	116,22(19)

N(1)-C(3)-C(4)	123,6(2)	C(2)-C(3)-C(4)	120,04(19)
C(3)-C(4)-C(5)	109,78(19)	C(6)-C(5)-C(4)	112,3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	111,63(19)	C(6)-C(7)-C(2)	108,9(2)
F(2)-C(8)-F(3)	107,46(19)	F(2)-C(8)-F(1)	105,86(19)
F(3)-C(8)-F(1)	106,06(19)	F(2)-C(8)-C(1)	114,2(2)
F(3)-C(8)-C(1)	111,10(18)	F(1)-C(8)-C(1)	111,72(18)
O(2)-C(9)-N(2)	120,0(2)	O(2)-C(9)-C(10)	121,26(19)
N(2)-C(9)-C(10)	118,76(19)	C(15)-C(10)-C(11)	119,5(2)
C(15)-C(10)-C(9)	117,3(2)	C(11)-C(10)-C(9)	123,1(2)
C(12)-C(11)-C(10)	119,5(2)	C(11)-C(12)-C(13)	120,6(2)
C(14)-C(13)-C(12)	119,8(2)	C(13)-C(14)-C(15)	120,3(2)
C(14)-C(15)-C(10)	120,2(2)		
$C_{16}H_{15}N_2O_2F_5$			
<b>Bog'</b>	<b>d, Å</b>	<b>Bog'</b>	<b>d, Å</b>
F(1) – C(15)	1,348 (5)	F(2) – C(7)	1,426(5)
F(3) – C(16)	1,363 (6)	F(4) – C(16)	1,255(7)
F(5) – C(16)	1,389(7)	O(1) – C(2)	1,410(5)
O(2) – C(8)	1,222(4)	N(1) – C(7)	1,279(4)
N(1) – N(2)	1,4171(4)	N(2) – C(8)	1,375(4)
C(1) – C(2)	1,534 (5)	C(1) – C(15)	1,537(6)
C(2) – C(7)	1,489(5)	C(2) – C(3)	1,530(5)
C(4) – C(5)	1,515(5)	C(5) – C(6)	1,537(5)
C(6) – C(7)	1,489(5)	C(8) – C(9)	1,492(5)
C(9) – C(14)	1,371(5)	C(9) – C(10)	1,396(5)
C(10) – C(11)	1,388(5)	C(11) – C(12)	1,359(6)
C(12) – C(13)	1,385(6)	C(13) – C(14)	1,382(5)
C(15) – C(16)	1,418(8)		
<b>Burchak</b>	<b>ω, grad</b>	<b>Burchak</b>	<b>ω, grad</b>
C(7)-N(1)-N(2)	106,9(3)	C(8)-N(2)-N(1)	120,8(3)
C(8)-N(2)-C(1)	123,2(3)	N(1)-N(2)-C(1)	128,2(2)
O(1)-C(1)-N(2)	113,1(3)	O(1)-C(1)-C(2)	101,3(3)
N(2)-C(1)-C(15)	111,9(3)	C(2)-C(1)-C(15)	111,9(3)
C(7)-C(2)-C(3)	109,2(3)	C(7)-C(2)-C(1)	103,0(3)
C(3)-C(2)-C(3)	116,3(3)	C(4)-C(3)-C(2)	109,7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	112,3(3)	C(4)-C(5)-C(6)	110,9(3)
O(7)-C(6)-C(5)	108,6(3)	N(1)-C(7)-C(6)	123,9(3)
N(1)-C(7)-C(2)	115,6(3)	C(6)-C(7)-C(2)	120,3(3)
O(2)-C(8)-N(2)	119,0(3)	O(2)-C(8)-C(9)	121,4(3)
N(2)-C(8)-C(9)	119,5(3)	C(14)-C(9)-C(10)	119,1(3)

C(14)-C(9)-C(8)	117,8(3)	C(10)-C(9)-S(8)	122,8(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120,0(4)	C(12)-C(11)-C(10)	120,0(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120,6(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119,4(4)
C(9)-C(14)-C(13)	120,9(4)	F(1)-C(15)-F(2)	104,6(3)
F(1)-C(15)-C(16)	107,4(4)	F(2)-C(15)-C(16)	105,2(4)
F(1)-C(15)-C(1)	108,1(3)	F(2)-C(15)-C(1)	110,9(4)
C(16)-C(15)-C(1)	119,5(4)	F(4)-C(16)-F(5)	110,3(5)
F(3)-C(16)-F(5)	103,0(5)	F(4)-C(16)-F(15)	110,3(5)
F(3)-C(16)-C(15)	110,6(5)	F(5)-C(16)-C(15)	111,3(5)



15-rasm. 2-pentaftorpropionilsiklogeksanon benzoilgidrazonini ( $H_2L^{19}$ ) kristall strukturasiining umumiy ko`rinishi.

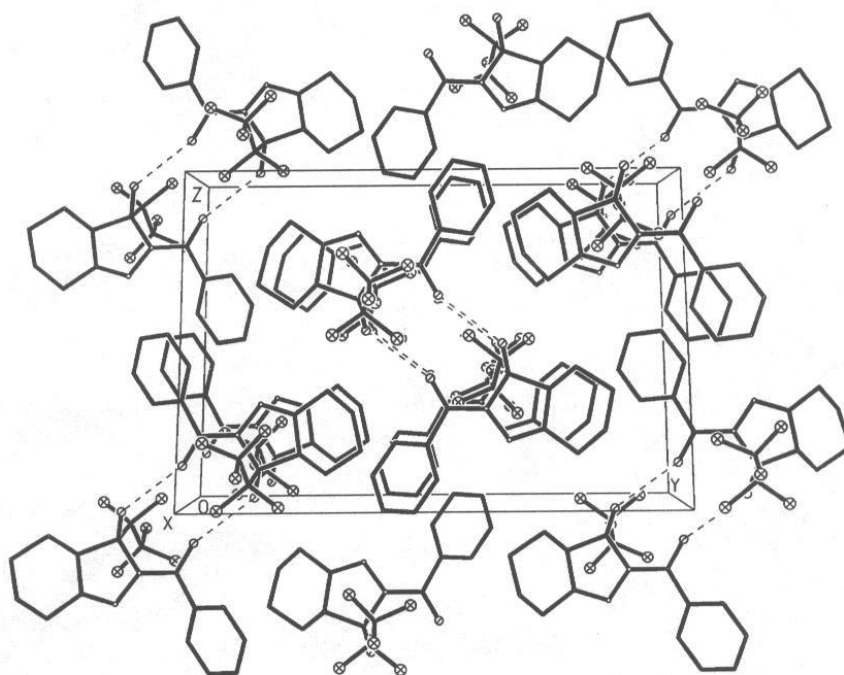
Molekulaning kristall yacheykasida MAVB hisobidan bog'langan dimer molekular markaziy simmetriya o`qiga ega (16-rasm). Dimer molekular orasidagi vodorod bog'larning kattaligi: O(1) – H(1) (0,820 Å), H(1) ...O(2) (2,106 Å) va O(1)–H(1)··O(2) (2,804 Å) buni tasdiqlaydi. Molekulararo vodorod bog' hosil qilgan O(1)H(1)O(2) atomlari burchagi  $143,03^\circ$  ga teng. Ikkinchi MAVB parametrlari birinchisidan uncha katta farq qilmaydi: O(1) – H(1) (0,820 Å), H(1) ...O(2) (2,236 Å) va O(1)–H(1)··O(2) (2,828 Å), O(1)H(1)O(2) burchagi  $129,33^\circ$ .

2-trifloratsetilsiklopentanon, 2-trifloratsetilsiklogeksanon va 2-pentafторpropionilsiklogeksanon benzoilgidrazonlari kristall strukturalaridagi atomlarning “o`rtacha” tekislikdan og`ishi (Å)

C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)		
0,0089	0,0008	-0,0103	0,0155	-0,0149		
O(1)	C(2)	C(6)	C(7)			
-0,0039	-0,0035	0,0102	-0,0028			
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	
-0,0088	0,0057	-0,0008	-0,0011	-0,0021	0,0070	
C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(8)*	C(9)*
-0,0158	0,0200	0,0163	0,0075	0,0043	1,2258	-0,4365
C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	
-0,0109	-0,0001	0,0107	-0,0104	-0,0007	0,0113	
C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>						
N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(7)	C(8)*	C(15)*
0,0235	-0,0343	0,0304	-0,0176	-0,0020	0,2618	-1,1569
S(2)	S(3)	S(5)	S(6)	S(1)*	S(4)*	S(7)*
0,0049	-0,0050	0,0050	-0,0048	-0,8979	0,6836	-0,5387
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	
-0,0087	-0,0018	0,0103	-0,0083	-0,0024	0,0109	

Sikloalkanonning 2-holatida turgan perftoratsil guruhning kristall strukturasiga ta`sir etishini aniqlash maqsadida sintez qilingan 2-pentaftorpropionilsiklogeksanon benzoilgidrazonini (H<sub>2</sub>L<sup>19</sup>) qayta kristallash bilan monokristallari o`stirildi va RSA usuli bilan talqin qilindi (15-rasm). Bu H<sub>2</sub>L<sup>19</sup> birikmaning monoklin singoniyali monokristallari C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>5</sub> tarkibga ega va elementar yacheykasining parametrlari: a= 7,7749(19), b= 17,668(4), c= 12,381(3) Å, α = 90, β = 106,635(6), γ = 90°, V = 1629,6(7) Å<sup>3</sup>, Z = 4, faz.gur. P2(1)/n, 2θ<sub>max</sub> = 54°.





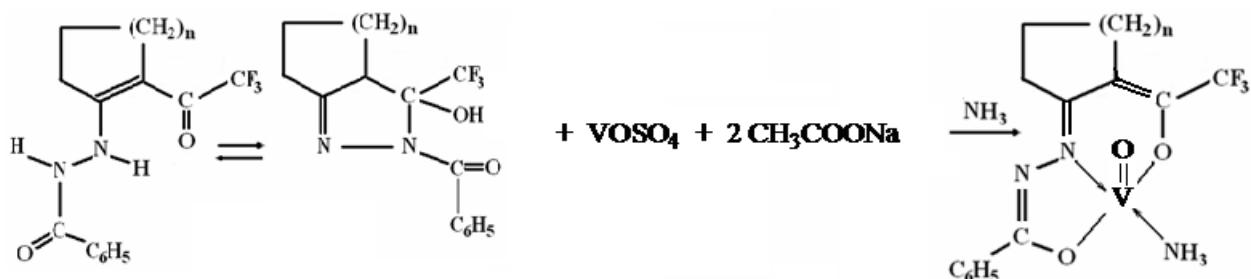
16-rasm. 2-pentaftorpropionilsiklogeksanon benzoilgidrazoni ( $H_2L^{19}$ ) monokristall yacheykasidagi molekularning MAVB ishtirokida joylashuvi.

5-jadvalda keltirilgan kattaliklarning ko`rsatishicha, fenil halqasidagi bog'larni hisobga olinmaganda, N(1)–C(3) 1,273(3) Å, O(2)–C(9) 1,232(3) Å qo`shbog`, qolgan bog'lar oddiy bog'larga mos keladi. Shuni qayd qilish lozimki, C(4)–C(10) bog'i ham 1,448 Å ga teng bo`lib, karbonil guruhi va fenil halqasi elektron buluti ta`sirida oddiy bog'ga (1,54 Å) nisbatan birmuncha qisqargan.

### ***3.2. Trifloratsetilsikloalkanonlar asosida olingan vanadil(II) kompleks birikmalarining tuzilishi***

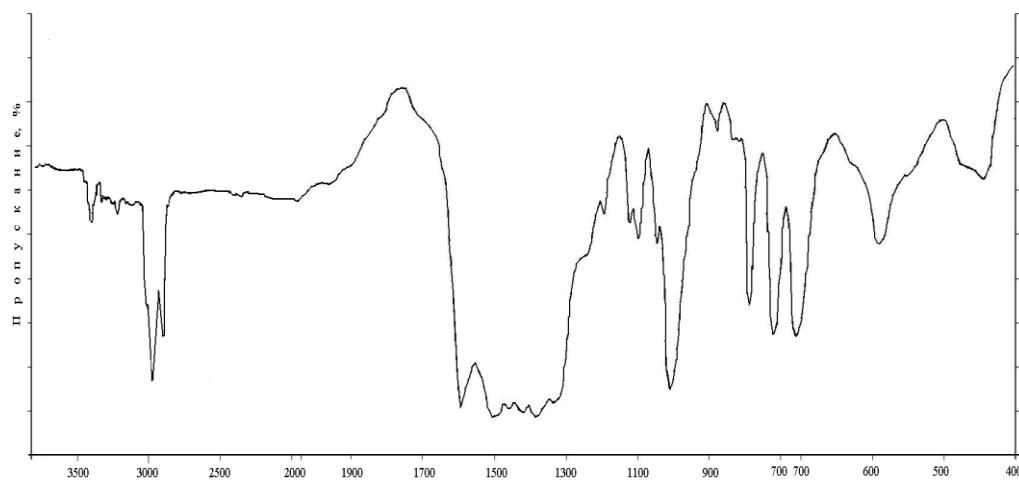
$d^1$ -konfiguratsiyali ionlarning birikmalari barqaror emas.  $VO^{2+}$  kationi vanadiyning suvli eritmadagi ancha barqaror shakli hisoblanadi. Vanadil(II) kompleks birikmalarini o`rganish uchun ligandning spirtidagi eritmasi, ammiak, vanadil sulfat va natriy atsetatlari 1:1:1:2 molyar nisbatda aralashtirilganda  $VOL \cdot NH_3$  tarkibli kompleks birikmalar olindi[43,44]. Bitiruv malakaviy ishini

bajarish davomida sintez qilingan kompleks birikmalarning tuzilishi IQ va EPR spektrlari yordamida isbotlandi.



$R^F = CF_3$ ;  $n = 1$  ( $VOL^{16} \cdot NH_3$ ),  $n = 2$  ( $VOL^{17} \cdot NH_3$ ).

Vanadil (II) kompleks birikmalarining IQ spektrida erkin ligand uchun xarakterli tebranish chastotalari kuzatilmaydi (17-rasm, 7-jadval). Kutilganidek, IQ spektrda kompleks birikmaning besh va olti a'zoli metalhalqasi  $C=N$ ,  $N=C-O^-$ ,  $C=N-N=C$ ,  $C-O$  va  $N-N$  bog'lariga xos bo'lgan yangi intensiv valent va deformatsion yutilish chiziqlari kuzatiladi (7-jadval) [43,44]. Shuni qayd qilish lozimki, vanadil(II) ioninig  $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$  atrofidagi singlet tebranish chizig'i  $\nu_{(V=O)}$  yutilish chastotasiga tegishli bo'lib, qattiq holatda kompleks birikmada molekulalararo  $V=O \cdots V=O \cdots V=O \cdots$  bog'lanish yo'qligidan dalolat beradi [43,44]. Donor asos yoki qutbli erituvchi molekulasida "il" kislorodiga trans holatda kooordinatsiyalanganda bu tebranish chastotasi  $20-40 \text{ cm}^{-1}$  [44], polimer kompleks birikmalarda esa  $70-90 \text{ cm}^{-1}$  [43,44] quyi chastotali sohaga siljishi kerak edi.  $\nu_{(V-N)}$   $580-585 \text{ cm}^{-1}$  va  $445-460 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{(V-O)}$  sohadagi yutilish chizig'i ikki marta deprotonlangan ligand qoldig'ining koordinatsion bog' hosil qilganligini bildiradi.



17-rasm.  $VOL^{16} \cdot NH_3$  kompleks birikmasining IQ spektri.

Triforatsetisikloalkanonlar benzoilgidrazonlari asosida olingan vanadil(II) kompleks birikmalarining IQ spektridagi asosiy tebranish chiziqlari

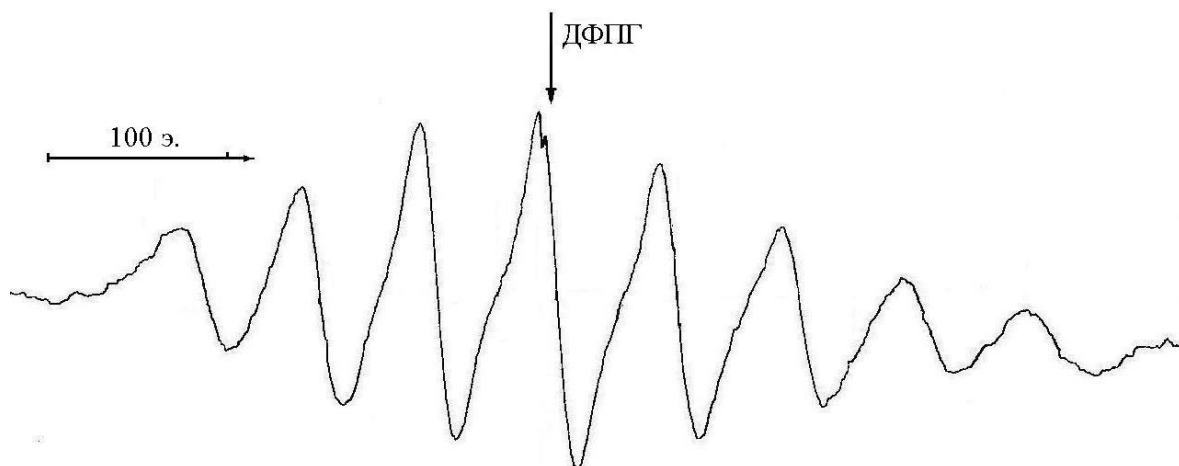
Birikma	C=N	N=C-O <sup>-</sup>	C=N-N=C	C-O	N-N	V=O	V-N	V-O
VOL <sup>16</sup> ·NH <sub>3</sub>	1580	1510	1460	1320	1040	1005	570	445
VOL <sup>17</sup> ·NH <sub>3</sub>	1585	1520	1470	1325	1060	1010	590	455

Tarkibida toq elektron bo'lgan zarrachalarni tadqiq etishning eng yaxshi eksperimental yo'li bu – EPR spektroskopiyasidir. Chunki vanadil(II) ionining juftlashmagan elektroni magnit maydonida o'zini magnitlangan zarrachadek tutadi, shu tufayli elektron zichlikning molekulada metall ioni va donor ligand atomlari o'rtasida taqsimlanishini o'rganish qulay. Izolyatsiyalangan kompleks hosil qiluvchi ion elektronining EPR spektrida har bir energetik o'tishga yagona yutilish chizig'i mos keladi. Kompleks birikmalarda esa birmuncha murakkab EPR spektri olinadi.

O'ta nozik ajralishlar kompleks hosil qiluvchi ionning elektroni bilan o'z yadrosining magnit momenti va ligand donor atomlari yadrosi bilan ta'siri natijasida yuzaga keladi. Vanadil(II) kompleks birikmalarining toluoldagi va xloroformdagi xona haroratida yozib olingan EPR spektrlari simmetrik spin-gamiltonian SG (1) ko'rinishida eritmadagi izotrop spektrlar uchun mos keladi. Bu spektrlarda juftlashmagan elektronning yadro spini  $I_V=7/2$  bo'lgan <sup>51</sup>V izotopi yadrosi bilan ta'siri natijasida 8 ta o'ta nozik struktura (O'NS) chiziqlari qayd etiladi (18-rasm), bu chiziqlarning soni “n” yadro spiniga bog'liq bo'lib, quyidagi formulaga mos keladi:

$$n = 2I + 1 = 2 \cdot 7/2 + 1 = 8 \quad (6)$$

VO(II) kompleks birikmalarining toluoldagi eritmasining EPR spektri parametrlari, vanadil(II) metalloxelatida lidand atomlari *trans*-[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] koordinatsion sfera hosil qilganligini bildiradi. Vanadil(II) kompleks birikmalari uchun SG parametrlari VOL<sup>16</sup>·NH<sub>3</sub> kompleks birikmasida  $g = 1,969$ ;  $\langle a_V \rangle = 89,53$ ; VOL<sup>17</sup>·NH<sub>3</sub> da  $g = 1,971$ ;  $\langle a_V \rangle = 87,48$  e. [43-46] adabiyotlarga mos keladi.



18-rasm.  $\text{VO}^{16}\text{O} \cdot \text{NH}_3$  kompleks birikmasining xona haroratida toluol eritmasidan olingan EPR spektri.

Mis(II) ionidagi  $d^9$ -konfiguratsiyali juftlashmagan elektron  $d_{x^2-y^2}$  orbitalda joylashgan bo'lsa,  $d^1$ -konfiguratsiyali vanadil(II) ion toq elektroni  $d_{xy}$  orbitalda joylashgan. Bu holatda vanadiy atomi ekvatorial tekislikdan "il" kislorodi tomonga bir oz chiqqan va tetragonal piramidaning yuqorisida joylashgan, natijada toq elektronning to'liq funksiyasini qoplaydi va ligand tarkibidagi elektron va sterik o'zgarishlar ta'sirini sezmaydi bu esa o'z navbatida spektrda aks etadi.

Shunday qilib, VO(II) kompleks birikmalarida markaziy atom *trans*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$  koordinatsiyali va kvadrat-piramidal geometrik konfiguratsiyaga ega sfera hosil qiladi.

## XULOSALAR

1. Klyayzen kondensatlanish reaksiyasi yordamida 2-perftoratsilsikloalkanonlarining benzoy kislota gidrazidi bilan kondensatlanish mahsulotlari olindi. Olingan birikmalarning element analizi va tuzilishi zamonaviy fizik tadqiqot usullari yordamida o'rganildi;

2. 2-ferftoratsilsiklopentanon benzoilgidrazonlari chiziqli yengidrazin, 2-perftoratsilsiklogeksanonbenzoilgidrazonlari halqali 5-gidroksipirazolin shaklda bo'lishi YaMR  $^1\text{H}$  va  $^{13}\text{C}$  spektroskopiyasi yordamida aniqlandi. RSA usuli bilan 2-trifloratsetilsiklopentanon benzoilgidrazoni va 2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazonining kristall tuzilishi to'liq isbotlandi;

3. 2-trifloratsetilsiklopentanon benzoilgidrazonining chiziqli tuzilishda bo'lishiga sabab siklopentanon halqasidagi ichki kuchlanish bo'lib,  $\text{sp}^3$ -gibridlangan uglerod atomlari yopiq 5-gidroksipirazolin halqasining hosil bo'lishiga to'sqinlik qiladi. 2-trifloratsetilsiklogeksanon benzoilgidrazonida siklogeksanon halqasi kreslo konformatsiyada bo'lib, 5-gidroksipirazolin halqasining hosil bo'lishi uchun hech qanday noqulaylik keltirib chiqarmaydi. Olingan birikmalar ligand sifatida turli xil d-metallar bilan kompleks birikmalar hosil qilish xususiyatiga ega.

4. 2-ferftoratsilsiklopentanon benzoilgidrazonlari chiziqli yengidrazin, 2-perftoratsilsiklogeksanonbenzoilgidrazonlari halqali 5-gidroksipirazolin shaklda bo'lib, VO(II) ionlari ta'sirida ikki karra deprotonlanadi va halqa-chiziqli qayta guruhlanadi. Metall ioni atrofida tutash tizim hosil qiluvchi besh- va olti a'zoli psevdoaromatik metalhalqa vujudga kelib, u trans- $\text{N}_2\text{O}_2$  qurshovli to'rtburchak piramida shaklga ega bo'ladi.

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Park J. D., Brown H. A., Lacher J. R. A Study of Some Fluorinecontaining  $\beta$ -Diketones // J. Am. Chem. Soc. -1953. - Vol. 75. - P, 4753-4756.
2. Пашкевич К. И., Солоухин В. И., Постовский И. Я. Фторсодержащие  $\beta$ -дикетоны // Успехи химии. - 1981. - Т. 50. - С. 325-354.
3. Korotaev V.Yu., Nikolaev M.V., Aizikovich A.Yu. Reaction of 2-diazo-3-nitro-1,1,1-trifluoropropane with secondary amines / Abstracts of papers 4 International Symposium "Modern problems of Aliphatic Diazo compounds Chemistre" Saint-Petersburg.- June 26-28, 2000.- P. 49.
4. Sergeeva N.N., Kantin G.P., Platz M.S., Nikoloev V.A. Photochemistry of fluorocontaning and Nonfluorinated diazodiketones: A. Comparative Study / Abstracts of papers 4 International Symposium "Modern problems of Aliphatic Diazo compounds Chemistre" Saint-Petersburg.- June 26-28, 2000.- P. 32-33.
5. Ebraheem K. A. K., Hamdi S. T., Khalaf M. N. Fluorinated  $\beta$ -Diketones and their Metal Chelates. I. Effect of Ring Strain on the Direction of Enolization of 2-Trifluoroacetylcycloalkanones // Can. J. Spectrosc. -1981. - Vol. 26. - P. 225-229.
6. Trabelsi H., Cambon A. Reaction of Cycloalkylphosphorane with Perfluoroalkylnitrile: A New Synthesis of Some Fluorine-Containing Cyclic 1,3-Diketones and Oxo Esters // Synthesis. -1992.- P. 315-319.
7. Lyga J. W., Henrie R.N., Meier G. A., Creekmore R. W., Patera R. M. 'Through- Space' Hydrogen-Fluorine, Carbon-Fluorine and Fluorine-Fluorine Spin-Spin Coupling in 2-Phenyl-1,3-alkyl-4,5,6,7-tetrahydroindazoles // Magn. Reson. Chem, -1993. - Vol. 31. - P. 323-328.
8. Зеленин К.Н., Алексеев В.В., Кузнецова О.Б. и др. Карбоногидразоны и их кольчато-цепная таутомерия // Журн. Орг. химии.- 1999.- Т.35.- № 3.- С. 383-389.
9. Леонтьева О.С., Чапуркин В.В., Бакланов А.В. Синтез перфторированных дикетоэфиров на основе диметилового эфира

перфторадипиновой кислоты // Журн. Орг. химии.- 2002.- Т. 38.- № 9.- С.1427.

10. Пашкевич К.И., Филякова В.И., Ратнер В.Г., Хомутов О. Г. Получение и перспективы использования фторалкилсодержащих полифункциональных соединений // Журн. Орг. химия.- 1994.- Т. 30.- № 12.- С. 1833-1837

11. Филякова В.И., Карпенко Н.С., Кузнецова О.А., Пашкевич К.И. Новые фторсодержащие синтоны – литиевые соли фторсодержащих  $\beta$ -дикетонов // Журн. Орг. химии.- 1998.- Т. 34.- № 3.- С. 411-417.

12. Максимов В.Н. Исследования в области промышленных фторированных соединений // Журн. Орг. химии.- 1994.- Т. 30.- № 12.- С. 1838-1842.

13. Пашкевич К. И., Севенард Д. В., Хомутов О. Г. Синтез 2-полифторацилциклоалканонов и взаимодействие их с гидразинами и аминами // Журн. Орг. химии.- 1998.- Т. 34.- № 12.- С. 1798-1801.

14. Пашкевич К. И., Севенард Д. В., Хомутов О. Г. Взаимодействие 2-полифторацилциклоалканонов с 1,2-диаминоаренами // Изв. АН, Сер. хим. - 1999. - № 3. -С. 562-565.

15. Кольцов А. И., Хейфец Г. М. Изучение кето-енольной таутомерии с помощью спектров ЯМР // Успехи химии. - 1971.- Т. 40. - С. 1646-1674.

16. Пашкевич К. И., Севенард Д. В., Хомутов О. Г., Шишкин О. В., Соломович Е. В. Взаимодействие 2-полифторацилциклоалканонов с 1,2-диаминоаренами // Изв. АН, Сер. хим.-1999.-№2.-С. 361-565.

17. Севенард Д. В. Синтез и химические свойства 2-полифторацетилциклоалканонов // Диссертация магистра химии.– Уральский государственный университет.- Екатеринбург.- 1998.

18. Нейланд О.Я., Страдынь Я.П., Силиньш Э. А., Балодэ Д.Р., Валтере С. П., Кадыш В. П., Калнинь С. В., Кампар В. Э., Мажейка И. Б., Тауре Л. Ф. Строение и таутомерные превращения  $\beta$ -дикарбонильных соединений. - Рига.: Зинатне, 1977.

19. Филякова В. И., Бусыгин И. Г., Баженова Л. Н., Кириченко В. Е., Пашкевич К. И. Синтез, строение, реакционная способность и применение фторалкил со держащих  $\beta$ -аминовинилкетонов и  $\beta$ -аминовинилтионов в *Енамины в органическом синтезе*. -Свердловск, 1989. - С. 70-79.
20. Филякова В. И., Ратнер В. Г., Карпенко Н. С., Пашкевич К. И. Взаимодействие полифторалкилсодержащих 1,3-дикетонов с аминами // Изв. АН СССР, Сер. хим. - 1996. -№9.-С. 2278-2283.
21. 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.
22. Селиванов С. И., Богаткин Р. А., Ершов Б. А. Изучение механизмов образования гетероциклов методом спектроскопии ЯМР // ЖОрХ. - 1982. - Т. 18. - С. 909-916.
23. Якимович С. И., Зерова И. В., Зеленин К. Н., Алексеев В. В., Тугушева А. Р. Таутомерия в фторсодержащих 1,3-дикетонов с ароилгидразинами // Журн.Орг.Химия. -1997. - Т. 33. - С. 418-423.
24. Elguero J., Yranzo G., Laynez J., Jimenez P., Menendez M., Catalen J., de Paz J. L. G., Anvia F., Taft R. W. Effect of the Replacement of a Methyl by a Trifluoromethyl Group on the Acid-Base Properties of Pyrazoles // J. Org. Chem. - 1991. - Vol. 56. - P. 3942-3947.
25. Martins M. A. P., Flores A. F. C., Freitag R., Zanatta N. Haloacetylated Enol Ethers: 3.Synthesis of 3, 3a, 4, 5, 6, 7 - Hexahydro - 3-halomethyl [2,1] benzoisoxazoles // J. Heterocycl. Chem.. - 1995. -Vol. 32.-P. 731-733.
26. Ларин Г.М., Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. Синтез и ЭПР комплексов меди (II) с тиоацилгидразолами монокарбонильных соединений // Журн. общ. химии.- 1993.- Т. 63.- N 1.- С. 183-187.
27. Ларин Г.М. Взаимное влияние металлов и лигандов в координационных соединениях // Коорд. химия.-1993.- Т. 19.- № 5.- С. 335-357.



28. Ларин Г.М. Делокализация электронов в координационных соединениях // Коорд. химия.-1992.- Т. 18.- № 7.- С. 699-728.

29. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений.– М.: Наука, 1993.– 399 с.

30. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами: Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент: ИУ АН РУз, 1996. – 350 с.

31. Аvezов К.Г., Якимович С.И., Умаров Б.Б., Пакальнис В.В., Александров Г.Г., Ниязханов Т., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Комплексные соединения никеля(II) на основе продуктов конденсации ароилперфторацетилметанов с бензоилгидразином // Коорд. химия.- Москва.- 2011.- Т. 37.- № 3.- С. 273-277.

32. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Абдурахмонов С.Ф., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Конденсация 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона с гидразидом изоникотиновой кислоты // Доклады академии наук РУз, Ташкент.– 2004.– № 4.– С. 49-52.

33. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова Е.Д., Зуб В.Я., Ракитин Ю.В. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных комплексах меди(II) с ацилгидразами фторированных β-дикетонов // Известия АН, Сер. хим. – Москва, 2002. – № 4. – С. 585-589.

34. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Убайдуллаева М.А. Синтез и исследование строения ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // Материалы V–Республиканской конференции молодых химиков “Проблемы биоорганической химии”.- НамГУ.– 24-25 ноября 2006.– Наманган, 2006.– С. 7-10.

35. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Абдурахмонов С.Ф., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Конденсация 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона с гидразидом изоникотиновой кислоты // Доклады академии наук РУз, Ташкент.– 2004.– № 4.– С. 49-52.

36. Филякова В.И. Новые полифункциональные фторалкилсодер-

жащие синтоны: методы получения и синтетические возможности: Дис. в форме научного доклада.... докт. хим. наук.- Екатеринбург.- Институт органического синтеза Уральского отделения РАН, 1999. – 56 с.

37. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами – Ташкент.- Фан.- 1988.- 161 с.

38. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами – Ташкент.- Фан.- 1994.- 266 с.

39. Авезов Қ.Ғ., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Фтортутган 1,3-дикетонларнинг ацилгидразонлари ва улар асосида олинган комплекс бирикмаларнинг кристалл тузилиши. “Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий конференцияси материаллари I қисм.- Урганч.- УрДУ.- 2011.- 5-7-бетлар.

40. Авезов К.Г., Умаров Б.Б. Таутомерия продуктов конденсации ацилгидразинов с ароилтрифторацетилметанами. // Иқтидорли талабаларнинг илмий мақолалари ва тезислари тўплами.- Бухоро.- БухДУ.- “Кичик академия” .- 2002 .- Б. 47-53

41. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Турсунов М.А., Парпиев Н.А. Исследование методом ЯМР бензоилгидразинов трифторацетил-ц-пента-, и ц-гекса- и/или ц-гептанона. / “Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси” Республика илмий-амалий конференцияси тезислари туплами.- 2002 йил 28-29 ноябрь.- Тошкент.- Б. 154-156

42. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Зерова В.И., Парпиев Н.А. Комплексные соединения никеля(II) бензоилгидразинов 2-трифторацетилпроизводных циклических кетонов / “Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси” Республика илмий-амалий конференцияси тезислари туплами.- 2002 йил 28-29 ноябрь.- Тошкент.- Б. 154-156

43. Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Ишанходжаева М.М. ИК- и ЭПР спектры биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Известия ВУЗов РУз. Серия “Химия и биология”. – 1996.- № 2.– С.

44. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Минин В.В., Парпиев Н.А. Ароилперфторацилметанлар бензоилгидразонлари асосида ванадил(II) комплекс бирикмалари синтези ва тузилиши / “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий конф.- Тошкент.- 2011 йил 13-14 сентябрь.- 146-148 бетлар.

45. Севинчов Н.Г. Комплексные соединения никеля, цинка, ванадила и меди с производными бис- $\beta$ -дикетонов: Дис ... канд.хим.наук.- Т.: НУУз.- 2011.- 133 с.

46. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов Қ.Ғ. Перфторалкилли  $\beta$ -дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари.- Тошкент “Dizayn-Press”.- 2013.-332 б.