

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA
O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
MAGISTRATURA BO‘LIMI**

Qo‘lyozma huquqida

UDK 546.4.7+546.56+547.49+547.447

KAROMATOV SARDOR AMINOVICH
BA‘ZI 3d-METALLARNING FORMILPINAKOLIN
HOSILALARI ASOSIDA KOMPLEKS BIRIKMALAR
SINTEZI VA ULARNING TUZILISHINI O‘RGANISH

5A 140501 – Kimyo (fan yo‘nalishlari bo‘yicha)

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

DISSERTATSIYA

Ilmiy rahbar

_____ professor M.Y. Ergashov

Buxoro-2020

MUNDARIJA

	K I R I SH.....	4
I-BOB.	ADABIYOTLAR SHARHI VA TAHLIL. Кетоальдегидлар ҳосилалари таутомерияси ва комплекс бирикмаларининг тузилиши	9
1.1.	Aromatik ketoal’degidlar va ketoefirlarning atsilgidrazonlari qatorida tautomeriya.....	9
1.2.	Ketoal’degid atsilgidrazonlari asosidagi kompleks birikmalar.....	12
1.2.1.	Benzoilsirka al’degidlar <i>para</i> -almashingan aromatik karbon kislota gidrazonlari qatorida tautomer muvozanat.....	14
1.2.2.	β -Ketoal’degidlar hosilalarining kompleks birikmalari.....	17
1.3.	2,4-dioksokarbon kislota etil efiri benzoilgidrazonning tuzilishi....	21
1.4.	2-triflorasetilsikloalkanonlar hosilalarining sintezi va tuzilishi.....	27
	I-bob bo’yicha qisqacha xulosalar.....	32
II-BOB.	AMALIY QISM. Ketoal’degidlar aroilgidrazonlari va ularning kompleks birikmalari sintezi.....	33
2.1.	Reaktivlar, analiz va tadqiqot usullari	33
2.2.	Ketoal’degidlar <i>para</i> -almashingan aroilgidrazonlari va ularning kompleks birikmalari sintezi.....	34
2.2.1.	Formilpinakolin aroilgidrazonlari sintezi.....	34
2.2.2.	Formilpinakolinni <i>para</i> -almashingan benzoilgidrazonlari bilan nikel(II) va mis(II) ionlarining kompleks birikmalari sintezi....	35
	II-bob bo’yicha qisqacha xulosalar.....	36
III-BOB.	OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI Ketoal’degidlar <i>para</i>-almashingan aroilgidrazonlari, ular komplekslarining tuzilishi va tautomeriyasi	38
3.1.	Formilpinakolinning <i>para</i> -almashingan aromatik karbon kislota gidrazonlari tautomeriyasi.....	38
3.2.	β -Ketoal’degidlar hosilalarining kompleks birikmalari.....	44
3.2.1.	Formilpinakolin aroilgidrazonlarining nikel(II) komplekslari tuzilishi.....	44
3.2.2.	Formilpinakolin <i>para</i> -almashingan aroilgidrazonlarining mis(II) komplekslari.....	47
3.3.	Formilpinakolin hosilalari asosida olingan Ni(II) va Cu(II) kompleks birikmalarning katalitik xossalarini aniqlash.....	52
	III-bob bo’yicha qisqacha xulosalar.....	57
	XULOSA.....	58
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO’YXATI.....	59

SHARTLI BELGILAR

Belgisi	Nomi	Birligi
ν_s	Simmetrik valent tebranish chastotasi	sm^{-1}
ν_{as}	Antisimmetrik valent tebranish chastotasi	sm^{-1}
δ	YaMR spektroskopiyasida signallarning kimyoviy siljishi	m.h.
$S = 1/2$	Elektronning spin qiymati	
β	Bor magnetoni	
$I_{\text{Cu}}=3/2$	Mis atomi yadrosining spin qiymati	
$I_{\text{N}}=1$	Azot atomi yadrosining spin qiymati	
g-faktor	O'lchamsiz kattalik. Elektron to'liq magnit momentining burchak momentiga nisbati (Linde faktori ham deyiladi).	
g_{Cu}	Mis (II) ion uchun g-faktor	
a_{Cu}	Mis (II) ion uchun o'ta nozik struktura (O'NS) (toq elektron bilan yadro spinining o'zaro ta'siri)	e, sm^{-1}
a_{N}	Donor azot atomi yadrosi bilan markaziy ion toq elektron orasidagi qo'shimcha o'ta nozik struktura	e
α_{Cu}^2	Mis-ligand bog'ining kovalentlik darajasi	
$(\alpha^1)^2$	Ligandning atom orbitalidagi paramagnit ion toq elektronining delokallanish darajasi	
φ_{B1g}	Molekulyar orbitaldagi toq elektronning to'liq funksiyasi	
B1g	Molekulyar orbital	

KIRISH

Koordinatsion birikmalar kimyosining muhim vazifasi oraliq metallar bilan β -dikarbonil birikmalarning turli xil azot tutgan yangi funksional almashingan organik ligandlar asosida oraliq metallarning kompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tarkibi, tuzilishi va xossalarini o'rganish zamonaviy koordinatsion birikmalar kimyosining asosiy yo'nalishlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Olingan kompleks birikmalar ekstragentlik xususiyati tufayli gaz-suyuqlik xromatografiyasida va boshqa turli sohalarida keng qo'llaniladi. Shuningdek, bu birikmalar xelat hosil qiluvchi va YaMR- ^1H spektroskopiyasida siljituvchi reagentlar sifatida ham foydalaniladi [1-5].

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda kimyoviy texnologiya, biologiya, tibbiyot, farmakologiya va qishloq xo'jaligida qo'llaniladigan kompleks birikmalarning sinteziga qiziqish ortmoqda. Ekin hosildorligini pasayib borishini bartaraf etish uchun, hosildorlikni oshirishga katta hissa qo'shadigan, atrof-muhitga salbiy ta'sir ko'rsatmaydigan mahalliy zom ashyolardan ekologik toza biostimulyatorlar yaratish katta ahamiyat kasb etadi.

Jahonda kimyo sanoatida ketoal'degidlar almashingan aroilgidrazonlari asosida kompleks birikmalarning maqsadli sintezini amalga oshirish borasida katalizatorlar, o'simliklarni o'stiruvchi moddalar, turli mikroorganizmlarga qarshi fungitsid preparatlarni olishda yuqori samara beradigan mexanizmlarni ishlab chiqish, reaksiya selektivligini oshirish zarur hisoblanadi. Oraliq metallarning kompleks birikmalarini olish uchun keng ko'lamdagi turli terminal o'rinbosarlar saqlagan ko'p funksional polidentat ligandlar sintez qilish muhim ahamiyatga ega.

Bugungi kunda Respublikamizda kimyo sanoati mahsulotlarini ishlab chiqarish va ularni iqtisodiyotning tarmoqlariga joriy etishga yurtboshimiz tomonidan katta e'tibor qaratilgan. O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning Harakatlar strategiyasida "yuqori texnologiyali qayta ishlash tarmoqlarini, eng avvalo, mahalliy xom ashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni jadal rivojlantirishga qaratilgan sifat jihatidan yangi bosqichga o'tkazish orqali sanoatni yanada

modernizatsiya va diversifikatsiya qilish”, “prinsipial jihatdan yangi mahsulot va texnologiya turlarini o‘zlashtirish” va “mamlakat oziq-ovqat havfsizligini yanada mustahkamlash, ekologik toza mahsulotlar ishlab chiqarishni kengaytirish” bo‘yicha muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu boradagi mahalliy xomashyolar asosida qishloq xo‘jalik ekinlarining hosildorligini oshiruvchi yangi turdagi stimulyatorlar ishlab chiqarish, ko‘plab metall tuzlarining organik ligandlar bilan kompleks birikmalari sintez qilish, komplekslarning tuzilishi, elektron strukturasi, reaksiya qobiliyati, fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolligini aniqlash muhim ahamiyat kasb etadi.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 25 oktyabrdagi “O‘zbekiston Respublikasining kimyo sanoatini tezkor rivojlantirish chora tadbirlari to‘g‘risida” gi PQ-3983 qarori, 2017 yil 7 fevraldagi “2017-2021 yillarda O‘zbekistonni rivojlantirish harakatlar strategiyasining beshta ustuvor yo‘nalishlari” PF-4947 farmoni va 2017 yil 23 avgustdagi “2017-2021 yillarda kimyo sanoatini rivojlantirish dasturi to‘g‘risida” gi PQ-3236 qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu magistrlik dissertatsiya muayyan darajada xizmat qiladi.

Muammoning o‘rganilganlik darajasi. Respublikamizda organik ligandlar asosida metall komplekslarning sintezi va tadqiqoti sohasidagi ishlarni amalga oshirish va rivojlantirish bo‘yicha N.A. Parpiev, H.T. Sharipov, O.F. Xodjaev, O.A. Shobilolov, B.B. Umarov, T.A. Azizov, Sh.A. Qodirovalar va ularning shogirdlari shug‘ullanmoqdalar. Ushbu olimlar tomonidan yangi polidentat ko‘p funksional ligandlar olinib, ular asosida oraliq metallar bilan kompleks birikmalari sintez qilindi hamda, ularning tuzilishi va xossalari isbotlangan [6-9].

Xorijiy mamlakatlarida bu yo‘nalishda Hamza S.M., Woodruff D.N., Elliott A.S., Prasad R.N., Dutta R.L., Stadler A.-M., Anwar M.U., Iskander M.F., Parsons S.R., Thompson L.K. kabi olimlar ilmiy ishlar olib borishmoqdalar. Ular tomonidan yuqoridagi kabi ligandlar tutgan metallarning komplekslari, nikel(II), rux(II), mis(II), kobalt(II), temir(II), marganets(II), vanadil(II) ionlari komplekslarining katalitik va biologik faol xossalari o‘rganilmoqda [10-15].

Shuningdek, MDH da koordinatsion birikmalar kimyosini rivojlantirishda qator olimlari o'zlarining munosib hissalarini qo'shdilar. Dastavval koordinatsion kimyo Sankt-Peterburgda L.A. Chugaev rahbarligida rivojlantirildi. Keyinchalik Chernyaev I.I., Sirkin Ya.K., Grinberg A.A., Kukushkin Y.N., Zelenin K.N. kabi olimlar rivojlantirdilar. Kompleks birikmalarning templat sintezi tadqiqotlari va uning rivoji N.V. Gerbeleu, elektronlarning o'zaro antiferromagnit ta'siri tadqiqotlarini esa V.A. Kogan tomonidan rivojlantirdi, kompleks birikmalarning magnitkimyoviy tadqiqotlari Y.A. Buslaev, G.M. Larin, V.V. Minin, V.V. Zelensov, Y.V. Rakitiar tomonidan yangi bosqichga ko'tarildi [16-21].

Ilmiy adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, 1,3-dikarbonil birikmalarning azotli hosilalari, ularning sintezi, tautomeriyasi va kompleks hosil qiluvchi qobiliyati haqidagi ma'lumotlar to'liq emas, ayrim hollarda ularning koordinatsion birikmalari mavhumligicha qolib ketmoqda, bu esa alohida diqqatni va o'rganishni talab etadi. Bu tadqiqotlar majmuasini amalga oshirish zamonaviy fizik-kimyoviy va kvant kimyoviy usullarni mohirona qo'llashni taqazo etadi. Natijada komplekslar molekulalarining elektron va fazoviy tuzilishlarini o'rganish oqibatida ancha murakkab tuzilishdagi kimyoviy birikmalarning *"tarkib-tuzilish-xossa"* bog'liqligi sabablarini aniqlashga imkon yaratdi. Adabiyotlar tahlili natijalariga ko'ra, 1,3-dikarbonil birikmalarning azotli hosilalari va ularning modifikatsiyasi haqidagi ma'lumotlar to'liq emas va ziddiyatli tasnifga ega, bu birikmalarning tautomeriyasi va ularning komplekslari yetarlicha tadqiq etilmagan.

Magistrlik dissertatsiyasining maqsadi. Formilpinakolinning almashingan aromatik karbon kislota gidrazonlari, ular asosida Ni(II) va Cu(II) ionlarining komplekslarini sintez qilish, ularning tuzilishi va xossalarini aniqlashdan iborat.

Ishning vazifalari:

- organik ligandlarning gidrazon-yengidrazin, gidrazon-5-gidroksi-2-pirazolin, halqa-zanjir, halqa-halqa, halqa-zanjir-halqa tautomeriyasini aniqlash;
- oraliq metallarning yangi organik ligandlar bilan kompleks birikmalarini sintezi va ularni olish usullarini yaratish;

- olingan kompleks birikmalar tuzilishini zamonaviy fizik-tadqiqot usullari yordamida aniqlash;

- eksperimental ma'lumotlar, nazariy va amaliy tadqiqotlar asosida kompleks birikmalarining qo'llanilishi bo'yicha amaliy ko'rsatmalarni ishlab chiqarish va joriy qilishdan iborat.

Ishning ob'ekti sifatida ketoal'degidlardan formilpinakolin aroilgidrazonlari, shuningdek ular asosida oraliq metallardan Ni(II) va Cu(II) kompleks birikmalari tanlab olingan.

Ishning predmeti yangi tridentat organik ligandlar sintezi, tautomeriyasi va kompleks hosil qilishi, ularlarning tuzilishini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning usullari: element analizi, IQ-, YaMR-¹H va EPR spektroskopiyasi usullari.

Tadqiqotning yangiligi quyidagilardan iborat:

- ilk bor formilpinakolin sintezi usullari ishlab chiqilgan hamda ketoal'degid aroilgidrazonlari asosida yangi 5 ta organik birikma va ular asosida 7 ta komplekslar sintez qilingan;

- olingan ligandlar qattiq holatda va eritmadagi tarkib va tautomer muvozanati element analiz, IQ-, YaMR-¹H usullari yordamida isbotlangan.

- 3d-metallarning xelat kompleks birikmalarida markaziy ion va ikki karra deprotonlangan ligandning besh- va olti a'zoli metallhalqalar hosil qilishi aniqlangan;

- Cu(II) ionining tekis-kvadrat tuzilishli ammiakli kompleks birikmalari piridinda eritilganda metallning d-elektronlari va piridinning π -orbitali orasida teskari d- π -dativ bog' hosil bo'lishi isbotlangan.

Dissertatsiya ishining amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

- formilpinakolin aroilgidrazonlar asosida Ni(II) va Cu(II) ionlarining kompleks birikmalari sintez qilindi;

- olingan tiridentat ligandlarni ham qattiq holatda ham eritmadagi tuzilishlari, tautomer shakllari zamonaviy tadqiqot usullari yordamida isbotlandi.

- Ni(II) va Cu(II) ionlarining xelat kompleks birikmalarida markaziy ion va ikki karra deprotonlangan ligandning besh- va olti a'zoli metallhalqalar hosil qilishi aniqlandi;

- Cu(II) ionining tekis-kvadrat tuzilishli ammiakli kompleks birikmalari piridinda eritilganda metalning d-elektronlari va piridinining π -orbitali orasida teskari d- π -dativ bog' hosil bo'lishi hamda kompleks birikma tetraedr shakldan oktaedr tuzilishga o'tganligi isbotlandi.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Olingan organik ligandlar tarkibi element analiz usulida, tuzilishi va kompleks hosil qilish xossalari, olingan kompleks birikmalar tuzilishi esa IQ-, YaMR- ^1H va EPR spektroskopiya kabi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida aniqlandi.

Tadqiqot natijalarining aprobatyasi. Mazkur tadqiqot natijalari asosida OAK e'tirof etgan adabiyotlar ro'yxatidagi 2 ta respublika ilmiy jurnallarida maqola nashr etilgan, 1 ta xalqaro hamda 2 ta respublika ilmiy va amaliy anjumanlarida tezislar chop qilingan va muhokamadan o'tgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, 75 ta foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat bo'lib, hajmi 67 betni tashkil qiladi.

I-BOB. ADABIYOTLAR SHARHI VA TAHLILI

Ketoal'degidlar hosilalari tautomeriyasi va kompleks ,irikmalarining tuzilishi

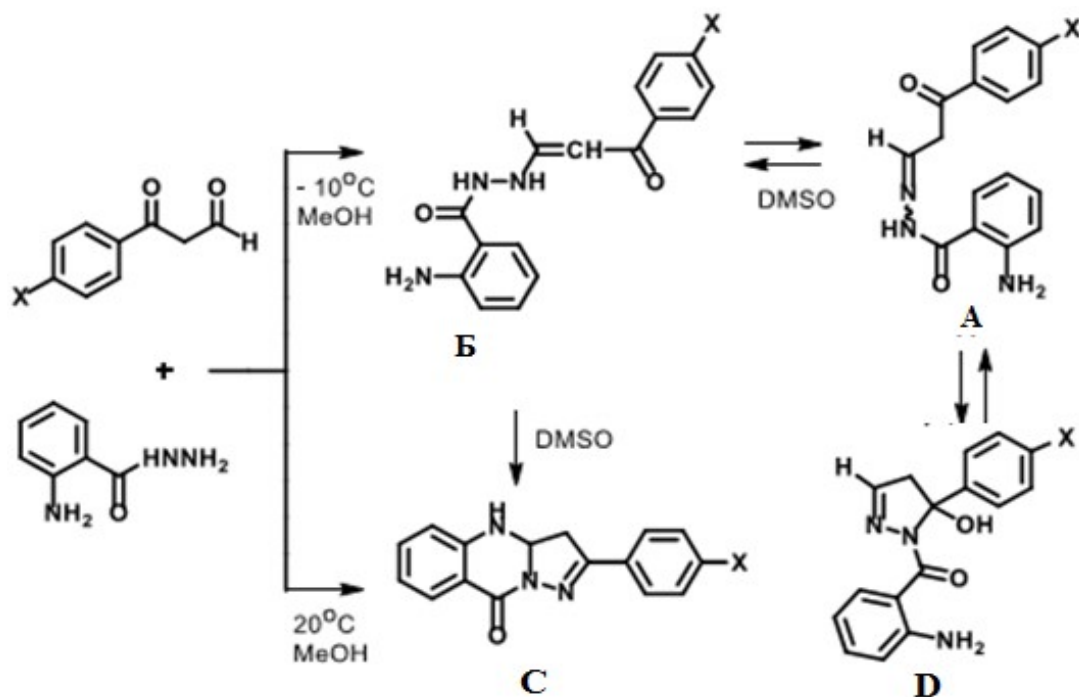
1.1. Aromatik ketoal'degidlar va ketoefirlarning atsilgidrazonlari qatorida tautomeriya

Keto-enol tautomer muvozanatga ega bo'lgan β -dikarbonil birikmalar organik kimyogarlarning asosiy yetakchi muammolaridan biri hisoblanadi. Oxirgi yillarda olimlarning diqqat e'tibori *trans*-enol shaklning paydo bo'lishiga, ichki xelat enol-enol muvozanatga, enol shakllarning *o*-atsil hosilalari allotropiyasi muammolariga qaratilgan. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan metilen ($-\text{CH}_2-$) guruhi, boshqa organik ligandlardan farqli o'laroq, H-atamlarining yuqori harakatchanligi va CH-kislotaning xossalariga ega bo'ladi. Aralash β -dikarbonil birikmalarning almashingan aroilgidrazonlari $\text{RCOCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$ uchun halqa-zanjir muvozanatning mavjud bo'lishi xarakterli bo'lib, unda halqali 5-gidroksipirazolin shaklda, chiziqli gidrazon yoki yengidrazin shakl tautomer ko'rinishida namoyon bo'ladi. Bunday o'zgarishlar qonuniyatlarining o'rganilishi ularning fizik-kimyoviy xossalarini talqin qilish uchun zarurdir [4, 8].

Ushbu halqa-zanjir muvozanatning holatini aniqlovchi omillarni aniqlash maqsadida olimlar tomonidan atsilgidrazonlarning turli formil- va aroilsirka al'degidlar bilan kondensatlanish mahsulotlari o'rganilgan. Masalan, [5] ishda prof. S.I. Yakimovich boshchiligidagi SP(b)DU olimlari aroilsirka al'degidlarning 2-aminobenzoy kislota gidrazidi bilan ta'sirlanishini o'rgandilar. Aroilsirka aldegidlarining (1-6) *orto*-aminobenzoy kislota (7) bilan kondensatlanish mahsulotlari chiziqli (gidrazon **A** va yengidrazin **B**) hamda halqali – besh a'zoli (5-gidroksi-2-pirazolin **C**) va yetti a'zoli (1,2,4-triazipin) shakllarda mavjud bo'la oladigan birikmalar hisoblanadi (1-sxema).

[5] Adabiyot mualliflarining ta'kidlashicha, reaksiya metanolda -10°C da o'tkazilganda, 1:1 molyar nisbatdagi almashingan aroilsirka al'degidlarning (1-6) gidrazid (7) bilan o'zaro ta'sirlanishi formil $\text{C}=\text{O}$ bog'i bo'yicha 100% li

regioselektivlik bilan boradi, hosilalar esa (8-13) **B** yengidrazin shaklda ajralib chiqadi. Kondensatlanish mahsulotlarining (8–X=NO₂, 9–Br) DMSO-d₆ da xona



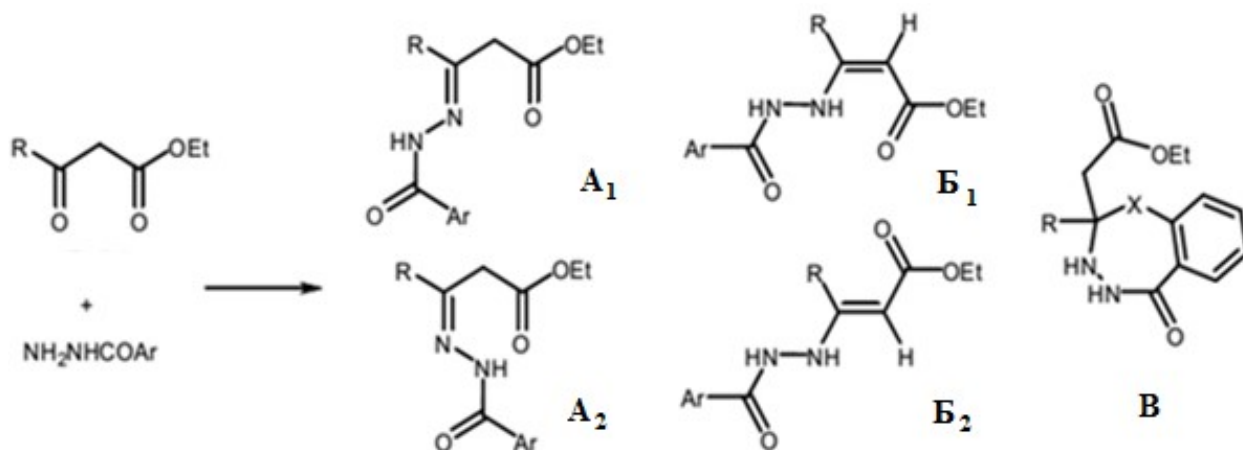
1-sxema

haroratida saqlanishi natijasida yengidrazin **B** va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin **C** shakllar ishtirokida halqa-zanjir muvozanati qaror topadi. Elektronodonor o‘rinbosar saqlagan hosilalarda (11-13) esa uchta kondensirlangan halqali birikmalarga (14-16) to‘liq yoki qisman aylanishi sodir bo‘ladi. Bunday aylanish jarayoni bir qator chiziqli va halqali tuzilishlarning hosil bo‘lishi orqali amalga oshadi [6-8].

prof. V.V. Alekseev [9] adabiyot muallifi tomonidan ¹H va ¹³C YaMR spektroskopiya usuli bilan quyidagilar, ya’ni atsetosirka efirining aroilgidrazonlari (5) DMSO-d₆ da to‘rt komponentli muvozanatni ko‘rsatib, ularda gidrazon shaklning A₁, A₂ va yengidrazin shaklning B₁, B₂ geometrik izomerlari mavjud bo‘lishini aniqladilar (2-sxema).

Molekulaning 1,3-dikarbonil qismidagi chetki metil guruhning murakkab efirli (6) yoki triftoimetil (7) kabi elektron akseptor guruhga almashtirilishi A gidrazon shaklning to‘liq ustunligiga olib keladi. Qo‘shimcha nukleofillarni Molekulaning 1,3-dikarbonil qismidagi chetki metil guruhning murakkab efirli (6) yoki triftoimetil (7) kabi elektron akseptor guruhga almashtirilishi A gidrazon

shaklning to'liq ustunligiga olib keladi. Qo'shimcha nukleofillarni saqllovchi para-almashingan aroilkislotalar saqllovchi *para*-almashin gan aroilkislotalar

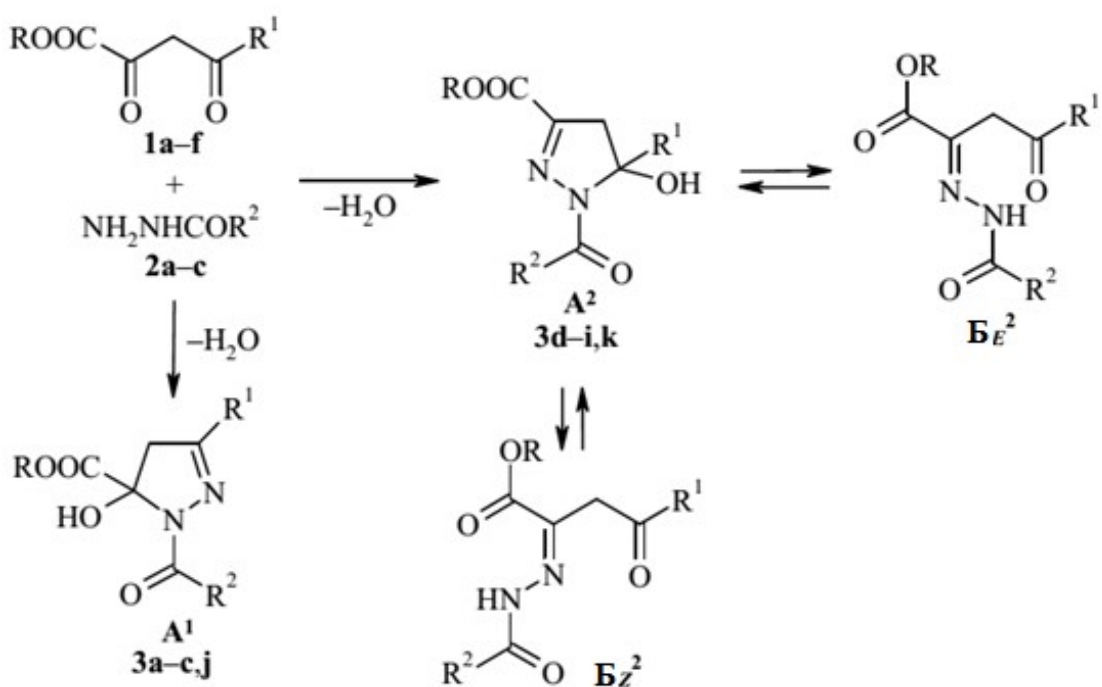


2-sxema

gidrazonlarining (X=O, NH, S) reaksiyalarida yetti a'zoli halqali geterotsikl **C** ishtirokida halqa-zanjir muvozanat mavjud bo'lishi mumkin. 2-gidroksi- (11) va 2-aminobenzoy (12) kislotalar gidrazidlari bilan (2) birikmaning kondensatlanish mahsulotlari DMSO-d₆ erituvchida A₁ va A₂ gidrazon shakllari diastereomerlar aralashmasi sifatida mavjud bo'ladi, 2-merkaptobenzoy kislotalarining gidrazidi (13) bilan kondensatlanish mahsulotida esa halqali yetti a'zoli shakl **C** to'liq ustun turadi. Trifloratsetosirka efirining tegishli hosilalarida (14-16) ham oxirgi mahsulotlarda A₂ gidrazon shakldan A₂ va **C** shakllar orasidagi halqa-zanjir muvozanatgi o'tishi kuzatiladi; 2-merkaptobenzoy kislota gidrazid (16) bilan kondensatlanish mahsuloti uchun yana halqali shaklning (**C**) to'liq ustunligi kuzatiladi.

Umumiy formulasi MeO₂CCOCH₂COC₆H₄X bo'lgan aroilpirovino kislotalari efirlari bilan gidrazidlarning reaksiyasi murakkab efir guruhiga qo'shni turgan C=O bog' bo'yicha, aromatik yadroning elektron xossalari bilan qat'iy nazar 100%-li regioselektivlik bilan amalga oshadi [8].

Alifatik kislotalar efirlari (1a-f) bilan gidrazidlarning (2a-s) reaksiyasi [9] ish mualliflari tomonidan o'rganildi. Asosiy nukleofil reagent sifatida ular benzoilgidrazinni (2b) qo'lladilar (3-sxema):



3-sxema

Reaksiya yumshoq sharoitda o'tkazildi, reagentlarning ekvimolyar miqdorlari metil spirtida aralashtirildi. Reaksiyaning borayotganligi yupqa qatlamli xromotografiya (YuQX) yordamida kuzatib nazorat qilib borilgan. Erituvchi yo'qotilgandan keyin reaksiya mahsuloti ¹H va ¹³C YaMR-¹H spektroskopiya yordamida tahlil qilindi. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, azotli nukleofillarga ega bo'lgan ikkita turli C=O bog'larni saqlovchi nosimmetrik 1,3-dikarbonil birikmalar borayotgan reaksiyasining regioyo'naluvchanligi, ahamiyatsiz deb hisoblangan strukturali tafovutlarda, keskin o'zgarishi mumkin.

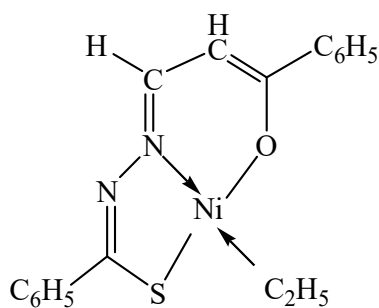
1.2. Ketoal'degid atsilgidrazonlari asosidagi kompleks birikmalar

Dunyoda oxirgi yillarda sintetik koordinatsion birikmalar kimyosining jadal rivojlanishiga polidentatli va ko'pfunksional organik ligandlar hamda ularning kompleks birikmalari katta hissasini qo'shmoqda. Ketoal'degidlar va ketoefirlar asosida olinadigan organik ligandlar shular jumlasidandir.

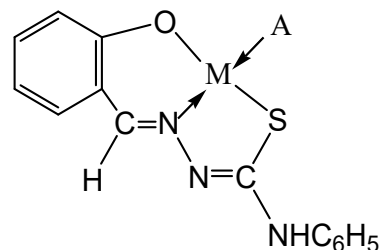
Olib borilgan izlanishlar natijasida β-ketoal'degidlarning atsilgidrazidlar bilan kondensatlanishidan tri- va geksadentatli organik ligandlar olishga muvaffaq bo'lingan. Bunday ligandlar eritmalarda gidrazon, yengidrazin va 5-gidroksipirazin tautomer aralashmalar shaklida uchrashi aniqlangan. Bu ligandlarning oraliq

metallar ionlari bilan hosil qilingan biyadroli kompleks birikmalari sintez qilingan va ular tuzilishi spektroskopik va RSA usullarida o'rganilgan.

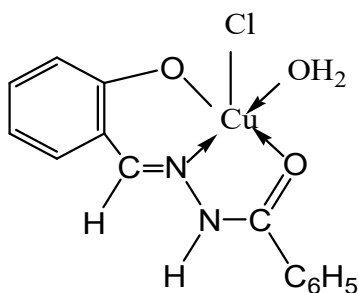
Benzoilsirka al'degidi tiobenzoilgidrazoni (I), salitsil al'degidi 4-feniltio-semikarbazoni (II) va benzoilgidrazoni (III) kabi ligandlarning nikel(II) va mis (II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalari biofaolligi etazol bilan solishtirilganda ayrim grammusbat mikroorganizmlarga nisbatan turlicha faollikni namoyon qiladi, ammo barcha grammanfiy bakteriyalarga qarshi ta'siri etazoldan farqli ravishda 2–4 marta yuqori faollikni ko'rsatdi. Salitsil al'degidi tiobenzoilgidrazoni asosida olingan nikel(II) kompleksining (IV) ayrim biofaollik xossalari tetrasiklin-dan yuqori ekanligi aniqlangan[8].



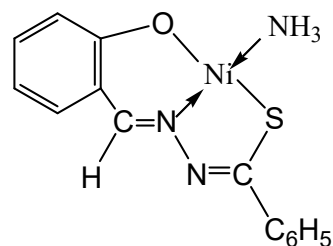
I



II



III



IV

Ayni bir paytda ikki metall kationi bilan koordinatsion bog'lanib, qo'sh yadroli kompleks birikmalar hosil qiladigan ligandlar katta ahamiyatga ega. Chunki ularning paramagnit ionlar bilan hosil qilgan gomobiyadroli kompleks birikmalari-ni magnit va elektrokimyoviy xossalari o'rganish koordinatsion markazlar orasidagi o'zaro elektron ta'sirlashuv tabiatini o'rganish uchun katta imkoniyat yaratadi. Ularning bir qator oraliq 3d-metallar bilan kompleks birikmalari olingan, tuzilishi, tarkibi va xossalari o'rganilgan [8].

1.2.1. Benzoilsirka al'degidlar *para*-almashingan aromatik karbon kislota gidrazonlari qatorida tautomer muvozanat

O'tkazilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, β -ketoal'degidlarning atsilgidrazonlari qatorida turli muvozanatlar turkumini uchratish mumkin (1-jadval), bular: halqali (B) va gidrazon (A) yoki yengidrazin (B) shakllar orasidagi juft halqazanjirli muvozanat, uchlamchi halqazanjirli muvozanat, chiziqli (A) va (B) shakllar orasidagi tautomer muvozanat, yengidrazin shakl ichidagi Z,E-konfiguratsion muvozanat, gidrazon shakldagi amid bog'ga nisbatan konformatsion muvozanat va boshqalar. Ba'zi birikmalarning eritmalarida bir-biriga o'zaro aylanuvchi 5 tagacha strukturalarni uchratish mumkin. Bunday muvozanatlar faqatgina bitta o'rinbosar ishtirokida va atigi uchta erituvchi ishtirokida amalga oshirilgan [10, 11].

Oldinroq o'tkazilgan tadqiqotlarga [8, 10-13] muvofiq, ketoal'degidlarning aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari halqazanjirli muvozanatni namoyon qilib, unda gidrazon yoki yengidrazin shakllar bilan bir qatorda halqali 5-gidroksipirazolin shakl ham ishtirok etadi. Benzoilsirka

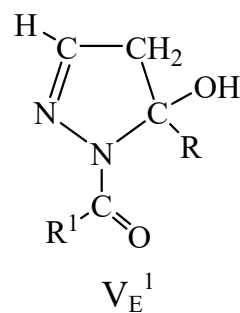
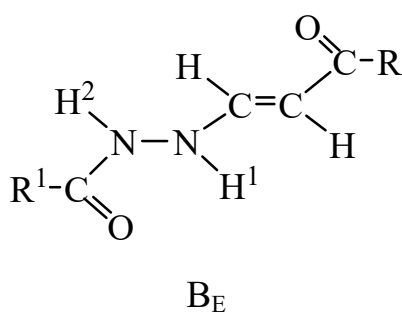
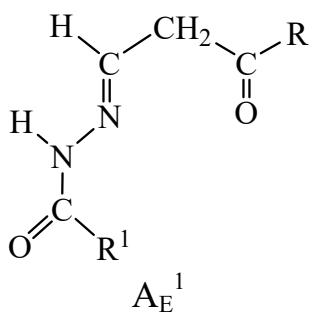
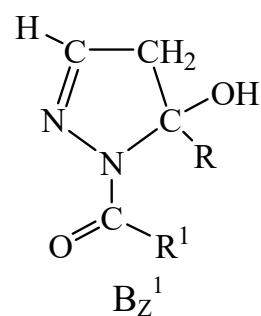
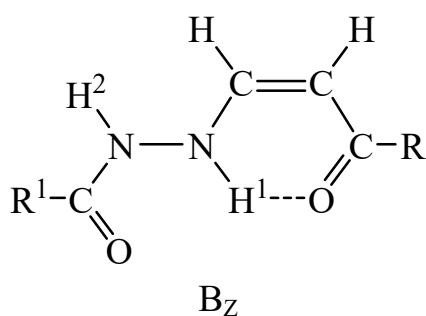
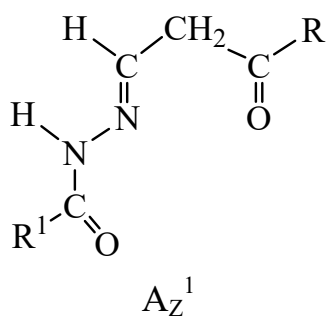
1-jadval.

Benzoilsirka al'degid ($H_2L^1-H_2L^4$) aroilgidrazonlarining xona harorati va $CCl_4+DMSO-d_6$ eritmasida olingan PMR spektri

Birikmalar	R	NH ¹	NH ²	HC-N	HC-C	C ₆ H ₅	R protonlari	
							X	C ₆ H ₄
H ₂ L ¹	C ₆ H ₅	10,05	9,39	5,75	6,02	7,43; 7,53;7,80	7,02; 7,32; 7,96	
H ₂ L ²	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10,11	9,47	5,83	6,08	7,32; 7,65;8,02	2,42	7,06; 7,49
H ₂ L ³	<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	11,16	9,42	5,74	6,04	7,28; 7,73;7,90	3,06	6,95; 7,34;
H ₂ L ⁴	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄	10,12	9,45	5,73	6,06	7,28; 7,55; 7,95	12,68	7,22; 8,05

al'degidning alifatik kislotalar atsilgidrazonlari bilan kondensatlanish mahsulotlaridan farqli ravishda, benzoilsirka al'degidning almashingan aroilgidrazidlar ($H_2L^1-H_2L^4$) bilan kondensatlanish mahsulotlarining eritmalarida chiziqli: E-gidrazon (A_E) va E-yengidrazin (B_E va B_Z) shakllar ustunlik qiladi [11-13]. Bu haqda PMR spektrlarning parametrlari dalolat beradi (1-jadval).

Masalan, H_2L^1 ligand B_E -konfiguratsiyali yengidrazin shaklda mavjud bo'ladi. Bu birikmalarning yengidrazin shakli PMR spektrlarining kuchli maydon sohasida (δ 6,08 m.h., SSTK $J = 12$ -12,5 Gs) va nisbatan kuchsiz maydon sohasida (δ 5,74 m.h., SSTK $J = 7,0$ -8,0 Gs) ikkita dublet signali bilan xarakterlanib, u B_E -konfi-gursiya bilan bir qatorda Z -yengidrazin (B_Z) shaklning mavjudligidan dalolat beradi. H_2L^2 va H_2L^4 birikmalari uchun PMR spektrlarining ko'rinishi H_2L^1 spektridan bir oz farq qiladi, chunki unda gidrazid qismning fenil halqasidagi *para*- CH_3 - va *meta*- CH_3O o'rinbosarlar protonlarining signali kuzatiladi. Bu ikki o'rinbosarlar protonlarining signali shu bilan farq qiladiki, H_2L^2 ligand molekulasida gidrazid qismining benzol halqasida *para*-holatda turgan CH_3 -guruhning protonlari δ 2,42 m.h.da, H_2L^3 ligandning benzol halqasida *meta*-holatda turgan CH_3O -guruhning protonlari δ 3,06 m.h.da signal beradi, chunki u kislorod atomi bilan bog'langan bo'ladi. Shuni ham ta'kidlash kerakki, H_2L^1 - H_2L^4 birikmalarning ketoal'degidli fragmentida terminal holatda joylashgan fenil o'rinbosari protonlarining signallari PMR spektrlarining uchallasida ham molekula-ning gidrazid qismidagi aroil fragmenti protonlarining signallari bilan qoplanib, spektrlarning ko'rinishini murakkablashtiradi.



II

$R = C_6H_5$ (H_2L^1), $p-CH_3C_6H_4$ (H_2L^2), $m-CH_3OC_6H_4$ (H_2L^3), $o-OHC_6H_4$ (H_2L^4).

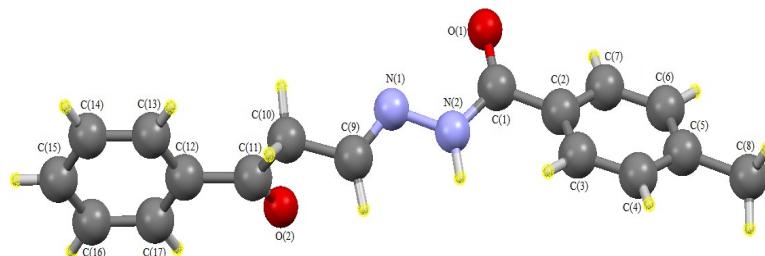
Shunday qilib, spektral ma'lumotlar ko'rsatadiki, molekulaning β -ketoal'degidli qismining tuzilishini, erituvchi tabiatini o'zgartirgan holda, β -ketoaldegidlar atsilgidrazonlari qatorida turli tautomer muvozanatlarni amalga oshirish mumkin. Ularning ba'zilar murakkab bo'lishi va bir-biriga o'zaro aylanadigan 5 ta, ba'zan 6 ta tautomer, konfiguratsion va konformatsion shakllarni saqlashi mumkin.

Muvozanat turidan qat'iy nazar, almashingan aroilgidrazonlar $H_2L^1 - H_2L^3$ hosilalari uchun halqali (B) shakl umuman mavjud bo'lmaydi va PMR spektrlarida qayd qilinmaydi; qattiq holatda va eritmalarda ular asosan Z, E-yengidrazin tautomer (B_Z va B_E) shakllarda mavjud bo'ladi [10-13].

Olingan ligandlarning chiziqli tuzilishi haqidagi IQ-spektroskopiya xulosalarini tasdiqlash uchun H_2L^2 ligandni qayta kristallash bilan $C_{17}H_{16}N_2O_4$ monokristallari o'stirildi va RSA usuli bilan kristallning strukturasi aniqlandi. Ligandning kristallari triklin singoniyaga mansub bo'lib, elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega: $a=15,6942(13)$, $b=12,1515(13)$, $c=8,0046(10)$, $\alpha=90$, $\beta=99,853(9)$, $\gamma=90^\circ$, $V=1504,0(3) \text{ \AA}^3$, $Z=4$, pr.gr. $R2_1/s$. Rentgenostruktur analiz "Xcalibur, Oxford Diffraction" avtomatik difraktometrida o'tkazildi ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, CuK α -nurlanish, grafit monoxromator, ω -skanlash, $\theta_{\max} = 75,8^\circ$, $\theta_{\min} = 4,6^\circ$). Birikmaning strukturasi bevosita usul bilan SHELXS-97 dasturi bo'yicha ochildi [34-37] va SHELXL -97 dasturi yordamida MNK aniqlaganlar [36].

O(1) – C(1) ($1,230 \text{ \AA}$), O(2) – C(11) ($1,207 \text{ \AA}$), H(1) – C(9) ($1,249 \text{ \AA}$) bog'larning uzunligiga qaraganda, ular garchi N(2) – C(1) ($1,354 \text{ \AA}$) bog'ning uzunligi qolganlaridan farq qilsada, qo'shbog'lar hisoblanadi. Qo'shbog' qiymatlaridagi bunday farq, bizning nazarimizda shu bilan tushuntiriladiki, C=O al'degid fragmentidagi π -bog'lanish aromatik halqaning yagona π -orbitali bilan π - π -tutash bog'lanishga kirishadi. C(1) atomi yassi-trigonal konfiguratsiyaga ega bo'ladi (sp^2 -gibrid holat), uning natijasida atomlarning fazoda koplanar joylanishi kuzatilgan (2-rasm). Bu haqda qiymatlari tegishlicha $173,4(4)^\circ$, $-4,3(6)^\circ$, $179,8(4)^\circ$, $177,9(5)^\circ$ ga teng bo'lgan N(1)N(2)C(1)C(2), N(1)N(2)C(1)O(1), C(1)C(2)C(3)-C(4), C(8)C(5)C(6)C(7) torsion burchaklarning kattaliklari ham guvohlik beradi. Shunga

o'xshasha lokallashgan tutash sistema yassi-trigonal C(9) atomi atrofida ham hosil bo'ladi, u esa molekulaning β -ketoefir qismida u bilan bog'langan atomlarning koplanar joylanishini ta'minlaydi. 1-rasmdan ko'rinadiki, H_2L^2 ligandning molekulasini haqiqatdan ham chiziqli gidrazon (A_E) shaklda mavjud bo'ladi [14- 19]. H_2L^2 kristallidagi struktura birliklarining joylanishi 1-rasmda ko'rsatilgan.

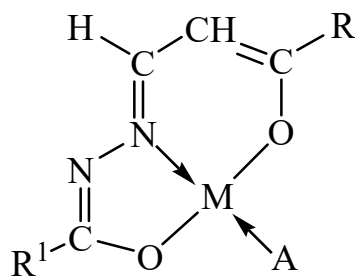


1-rasm. 3-Fenil-3-oksopropion al'degidi *p*-metilbenzolidrazonining (H_2L^8) kristall strukturasini

Shunday qilib, IQ-spektroskopiya va RSA usullari bilan o'rganish natijasida aniqlandiki, ligandlar qattiq holatda gidrazon (A_E) shaklda mavjud bo'ladi.

1.2.2. β -Ketoal'degidlar hosilalarining kompleks birikmalari

Metal atsetatlarining ammiakli eritmalarini bilan ekvimolyar miqdordagi tegishli ligandlar spirtli eritmalarining o'zaro ta'siridan $ML \cdot NH_3$ ($M^{2+} = Ni, Zn$) tarkibli komplekslar sintez qilindi [26-29]. Olingan kompleks birikmaning IQ- va PMR spektrlarga muvofiq, ular yassi-kvadrati poliedr tuzilishga ega:



III

$R=R^1=C_6H_5$, $A=NH_3$, $M=Ni$ ($NiL^1 \cdot NH_3$), $A=Py$ ($NiL^1 \cdot Py$), $R^1=n-CH_3C_6H_4$, $A=NH_3$, $M=Ni(II)$ ($NiL^2 \cdot Py$), $R^1=o-OHC_6H_5$, $A=NH_3$, ($NiL^3 \cdot NH_3$);
 $R=R^1=C_6H_5$, $A=NH_3$, $M=Zn$ ($ZnL^1 \cdot NH_3$);

Ta'kidlash joizki, ammiakli komplekslar organik erituvchilarda yaxshi eriydi, lekin suvda erimaydi. Nikel(II) ning ammiakli kompleksi $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ minimal miqdordagi piridinda eritilganda $\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$ kompleksi olindi [19, 28-31]. Komplekslarning IQ spektrlarida 3375-3380, 3320-3330, 3240-3250 va 3150 cm^{-1} sohada yutilish chiziqlari kuzatilib, ular koordinatsion bog'langan ammiak molekulasiining antisimmetrik valent tebranishlariga mansub bo'ladi [9, 19, 32]. Komplekslarning IQ spektrlarida erkin karbonil guruhga javob beruvchi 1640 cm^{-1} dan yuqori yutilish chizig'i mavjud emas. Barcha kompleks birikmalarining IQ spektrlarida 1570-1575, 1535-1545, 1478-1488, 1430-1440, 1405-1410 cm^{-1} sohalarida o'rta va kuchli intensivlikdagi bir qator yutilish chiziqlari kuzatilib, ular besh va olti a'zoli metallotsikllar tutash sistemasining valent va valent-deformatsion tebranishlariga mansub bo'lib, C–O bog'ning valent tebranishlari chastotasi $15\text{-}25 \text{ cm}^{-1}$ ga kamayadi, bir vaqtning o'zida C=N bog'ning chastotasi $5\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ ga ko'payadi, u koordinatsion bog'lanish kislorod atomlari orqali sodir bo'lishini tasdiqlaydi [32, 33]. $\text{NiL}^7 \cdot \text{Py}$ va $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ komplekslarning spektrida kutilganidek, bu sohada yutilish chiziqlari kuzatilmaydi, lekin $\nu_{\text{(C=O)}}$ ga tegishli 1600 cm^{-1} da chiziq paydo bo'ladi.

Ajratib olingan nikel(II) va rux(II) kompleks birikmalari turli erituvchilarning eritmalarida diamagnit bo'ldi. IQ spektrlarni o'rganish natijalari olingan kompleks birikmalarining yassi-kvadrat tuzilishi to'g'risida xulosa chiqarishga imkon beradi.

Namuna sifatida olingan birikmalarining PMR spektrlarini ko'rib chiqamiz. Nikel(II) komplekslarining deytirilangan DMSO- d_6 eritmasi-dagi PMR spektrlarining parametri ma'lumotlardan farqli ravishda, aroilgidrazid fragmentining benzol halqasida $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}_2$ - o'rinbosarlarni saqlovchi kompleks birikmalarining PMR-spektrlarida protonlar signali boshqacha namoyon bo'ladi. Kompleksining chetki guruhlaridagi protonlarining signallariga nisbatan kuchli maydonlar sohasiga siljigan bo'lib, u benzol halqasining *para*-holatiga elektron donor guruh $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ning kiritilishiga bog'liq bo'ladi. Umumiy intensivligi beshta protonga teng bo'lgan δ 7,22 va 7,64 m.h.dagi multiplet signallar gidrazid

qoldig'idagi fenil halqasining protonlari keltirib chiqaradi. Tarkibiga kuchli elektron akseptor NO₂-guruhning kiritilishi esa, protonlar signalini kuchsiz maydonlar tomoniga siljiga olib keladi.

Kompleksning yassi-kvadrat tuzilishi to'g'risidagi xulosalarni tasdiqlash maqsadida metanol va xloroform aralashmasidan qayta kristallash bilan benzoilsirka al'degidi va piridin *para*-metilbenzoilgidrazoni asosida NiL²·Py monokristallari hamda *para*-metoksibenzoilsirka al'degidi va ammiak *o*-gidroksibenzoilgidrazoni asosida NiL³·NH₃ monokristallari o'stirildi. Rentgenostruktur tadqiqotlar “*Xcalibur, Oxford Diffraction*” avtomatik difraktometrda o'tkazildi ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, CuK α -nurlanish, grafit monoxromator, ω -skanlash). Uning strukturasi bevosita usul bilan SHELXS-97 [34-36] dasturi bo'yicha ochildi va SHELXL-97 [36, 37] dasturi bo'yicha MNK aniqlangan.

NiL²·Py kompleksning NiC₂₂H₁₉N₃O₂ kristallari triklin tuzilishli bo'lib, elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega: $a=9,3151(9)$, $b=10,5675(11)$, $c=11,9266(7)$, $\alpha=112,030(7)$, $\beta=92,227(6)$, $\gamma=115,341(10)^\circ$, $V=955,33(17) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, pr.gr. R-1.

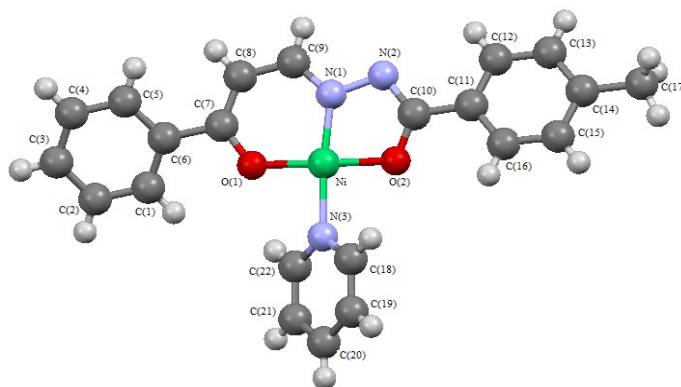
NiL³·NH₃ kompleksning NiC₁₇H₁₇N₃O₄ kristallari monoklin tuzilishli bo'lib, elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega: $a=10,3837(9)$, $b=8,2507(6)$, $c=19,630(2)$, $\alpha=90$, $\beta=98,658(11)$, $\gamma=90^\circ$, $V=1662,5(3) \text{ \AA}^3$, $Z=3$, pr.gr. R2₁/s.

2- va 3-rasmlarda bu komplekslar molekulasining tuzilish sxemalari ko'rsatilgan. Ikkala molekulada ham ikki marta deprotonlangan ligandlarning qoldiqlari bir xil tridentat-xelat funksiyasini bajaradi. Nikelning har bitta atomi bilan fenoksildagi kislorod atomi, azometindagi azot atomi va ligandning α -oksiazin tautomer shakldagi kislorod atomi bog'lanadi. NiL³·Py strukturasi nikel atomining to'rtinchi koordinatsion o'rnini piridin molekulasini, NiL³·NH₃ molekulasi esa ammiak egallaydi.

Kompleks kristallidagi Ni – O(1), Ni – O(2), Ni – N(1) va Ni – N(3) bog'larining tegishli uzunliklari nikelning 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil [19, 38-41] va metil efirlarining benzoilgidrazonlari [19, 41-44] va trifloratsetlatseton benzoilgidrazoni [45] bilan

komplekslaridagi qiymatlarga yaqin bo'ldi. $\text{NiL}^2\cdot\text{Py}$ kompleksdagi nikelning markaziy atomi koordinatsion bog'langan O(1),O(2),N(1),N(3) atomlarning "o'rtacha" tekisligidan deyarli siljimagaydi. O(1)NiN(1)(95,76(12)°) va N(1)NiO(2) (83,76(13)°) orasidagi valent burchaklarning katta farqi kompleks hosil qiluvchi ion atrofida besh va olti a'zoli metallotsikllarning mavjudligi va o'lchamlari bilan tushuntiriladi. Koordinatsion poliedrning NiO(1)O(2)N(1)N(3) atomlari bitta tekislikda $\pm 0,2$ Å aniqlikda yotadi. Besh a'zoli NiO(1)N(1)N(2)C(4) va olti a'zoli NiO(2)N(1)C(1)C(2)C(3) metallotsikllar o'zaro tutashadi.

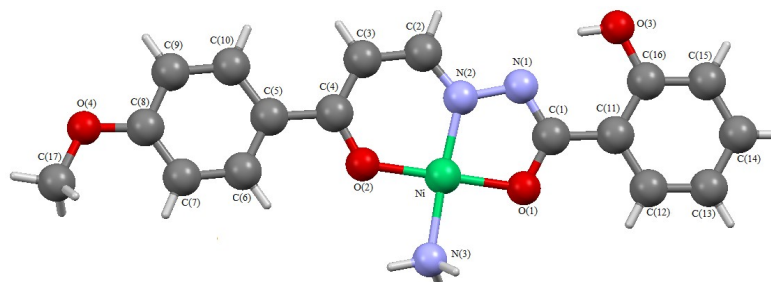
$\text{NiL}^2\cdot\text{Py}$ molekulasining kristallidagi struktur birliklarning joylanishi 2-rasmda ko'rsatilgan. Koordinatsion bog'langan piridin molekulasidagi vodorod atomlaridan biri ichki molekulyar C(18)–N(18) $\cdots$ O(2) 2,937(4) Å va molekullararo C(18)–N(18) $\cdots$ N(2) 3,437(4) Å vodorod bog'lanishda ishtirok qilib, uning natijasida markazlari simmetrik dimerning hosil bo'lishiga olib keladi. Molekulalar markazda shunday joylashadiki, besh va olti a'zoli metallotsikllar bir-biri bilan psevdohalqa hosil qiladi. Molekulada yana bitta ichki molekulyar vodorod bog'lanish C(18)–N(18) $\cdots$ O(1) 2,861(3) Å mavjud bo'lib, valent burchagining qiymati 104,3° ga teng. Bu fragmentdagi C(22)–N(22) va N(22) $\cdots$ O(1) bog'larining uzunligi tegishlicha 0,93 va 2,48 Å ni tashkil qiladi [46-49].



2-rasm. Benzoilsirka al'degidi va piridin *p*-metilbenzoilgidrazoni asosidagi $\text{NiL}^2\cdot\text{Py}$ kompleksining molekulyar strukturasi

$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$ kompleksning kristallida Ni – O(1), Ni – O(2), Ni – N(1) va Ni – N(3) bog'larining uzunligi tegishlicha 1,853(3) Å, 1,821(3) Å, 1,818(3) Å va 1,934(3) Å ga teng (3-rasm).

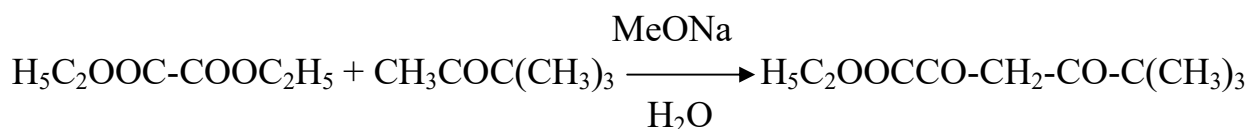
Koordinatsion poliedrning $\text{NiO(1)O(2)N(1)N(3)}$ atomlari bitta tekislikda $\pm 0,045 \text{ \AA}$ aniqlikda yotadi. $\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$ kompleksdagi nikelning markaziy atomi koordinatsion bog‘langan $\text{O(1),O(2),N(2),N(3)}$ atomlarning “o‘rtacha” tekisligidan deyarli siljimagdi. O(1)NiN(2) ($84,11(14)^\circ$) va N(3)NiO(1) ($92,57(16)^\circ$) orasidagi valent burchaklarning katta farqi kompleks hosil qiluvchi ion atrofida tutashgan besh va olti a‘zoli metallotsikllarning o‘lchamlari bilan tushuntiriladi. O(2) atomi ishtirokidagi valent burchaklar $87,90\text{--}95,5^\circ$ oraliqni egallaydi, O(1)NiO(2) va N(2)NiN(3) ning burchaklari esa tegishlicha $177,17(12)$ va $175,17(12)^\circ$ ga teng.



3-rasm. *p*-Metoksibenzoil sirka al‘degidi *orto*-gidroksibenzoilgidrazoni ammiakli ($\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$) kompleksning molekulyar strukturası

1.3. 2,4-dioksokarbon kislota etil efiri benzoilgidrazonning tuzilishi

Ketoal‘degid va ketoefir tipidagi 1,3-dikarbonil birikmalar bilan astilgidrazon hosilalari prototrop, halqa-zanjir va halqa-halqa tautomer muvozanatni o‘rganishda juda perespektiv ob‘ekt hisoblanadi. Bu ishda astilgidrazinlar nukleofil sifatida tanlangan. Dialkiloksalatlar va shunga mos metilketonlar ta’sirlashuvidan 2,4-dioksokarbon kislotalarning etil efirlari olindi. PMR spektroskopiyasi orqali olingan namuna 2,4-dioksopentan kislota etil efiri keto-yenol shaklida mavjud bo‘ladi [19, 50-52].



4-sxema

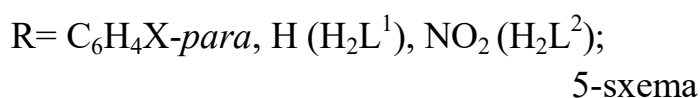
Buni 2,4-dioksogeksan kislota etil efirining CDCl_3 eritmasida olingan PMR spektri ham tasdiqlaydi. Molekulaning murakkab efir fragmentidagi etil radikali-

ning CH_3 - va CH_2 - guruh protonlarining triplet va dublet ko'rinishidagi δ 2,26 va 4,36 m.h. dagi signallari karbonil guruhning CH_3 - guruhidagi 3 ta protonning δ 1,30 m.h. dagi signali, vinil va gidroksil guruhning bitta protonlarining δ 6,37 va 7,28 m.h.dagi signallari olindi, bu ma'lumotlar xelat ichki molekulyar vodorod bog' hosil bo'lganligini ko'rsatadi.

1,3-diketonlar atsil- va benzoilgidrazonlarida halqa-zanjir tautomer muvozanatning mavjudligi ularga bo'lgan qiziqishning ortishiga sabab bo'lmoqda. Ayniqsa bu qiziqishga benzoilgidrazonlarning nozik tuzilishi va turli tautomer shakllarning erituvchi tabiati va o'rinbosarlari ta'sirida o'zgarishi bunga sabab bo'ladi. 1,3-diketonlar aroilgidrazonlari dikarbonil komponenti tuzilishiga qarab, ularda uchlik halqa-zanjir muvozanati ya'ni, chiziqli tuzilishli, gidrazon (A) va yengidrazin (B) hamda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tautomer holatlar orasida kelib chiqadi. Bunday juftdagi prototrop tautomer muvozanat 1,3-ketofirlar, hamda 1,3-ketoal'degidlar atsil- va aroilgidrazonlarida ham uchraydi.

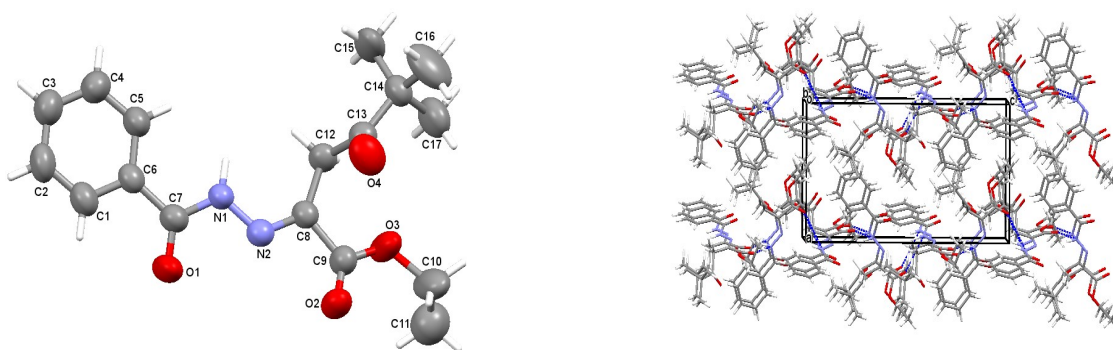
5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efirini bilan benzoy kislot gidrazidi va *para*-nitrobenzoilgidrazidlarning ($\text{H}_2\text{L}^1\text{--H}_2\text{L}^2$) o'zaro kondensatlanishidan sintez qilingan mahsulotlarning tautomer tuzilishini ko'rib chiqamiz. Biz 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri bilan aroilgidrazinlarning o'zaro reaksiyasi va olingan mahsulotlarning tuzilish IQ spektri tahliliga ko'ra ishonch bilan aytishimiz mumkinki, gidrazidla bilan ketofirlarning kondensatlanishi reaksiyasi murakkab efirga qo'shni karbonili hisobidan amalga oshadi, bunga sabab uchlamchi-butil radikalining effektiv hajmi bu yo'nalish bo'yicha reaksiya bormasligini belgilaydi.

Halqa-chiziqli zanjir tautomer muvozanat holat gidrazinli o'rinbosar saqlagan birikmalar orasidagi bog'lanish munosabatlarini o'rganish imkonini beradi. Ishonch bilan aytish mumkinki, PMR spektroskopiyasi ma'lumotlariga ko'ra erkin 1,3-ketofirlar, aynan 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efirini benzoilgidrazoni halqa-chiziqli tautomer shaklda bo'ladi. Sintez qilingan aroilgidrazonlar tarkibi va tuzilishi element analizi, IQ- va PMR spektroskopiyasi yordamida o'rganilganda quyidagi tautomer shakllar muvozanat holatga ega:



Spektrning $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ sohasidagi intensiv tebranish chastotasi olingan moddalarning erkin keton guruhi mavjudligini isbotlaydi. 2950 va 3030 cm^{-1} sohadagi alohida yutilish chiziqlari CH_3 va CH- fragmetlarning valent tebranish chastotalariga taalluqli ekanligini qayd qilamiz. Qo'shbg'larning tebranish chastotalariga mos keluvchi 1633 cm^{-1} sohadagi intensiv yutilish C=N-bog' mavjudligini isbotlaydi. Ammo IQ spektroskopiya natijalariga ko'ra kondensatlanish reaksiyasining regioyo'nalishini aniqlash birmuncha muammoli bo'lib qolganligi uchun H_2L^1 ligandning gidrazon (A_Z) tuzilishini tasdiqlash maqsadida $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ monokristallarini o'stirdik va uni RSA usuli bilan o'rganilgan. Ligand kristallari tetragonal singoniyali bo'lib, quyidagicha yacheyka quyidagicha parametrlarga ega: $a=9,6114(10)$, $b=9,6114(10)$, $c=18,1664(6)\text{ \AA}$, $V=1718,2(4)\text{ \AA}^3$, $Z=2$, faza. guruh P4_3 , $R_{\text{int}}=0,035$.

Bog' uzunliklari solishtirilganda O(2)–C(9) (1,203 Å), O(4)–C(13) (1,207 Å), N(2)–C(8) (1,290 Å) qo'sh bog' ekanligiga ishonch hosil qildik, ammo O(1)–C(7) (1,224 Å), bu parametrlardan biri oz farqli bo'lib chiqdi. Buning asosiy sababi shundaki, kristall molekulasining atsil- qismidagi C=O fragmentining π -bog' qisman zaiflashgan, chunki bu electron jufti aromatik benzol halqasining yaxlit π -elektron buluti bilan π - π -tutash tizim hosil qiladi C(7) atomi esa sp^2 -gibridlangan holatda bo'ladi. Provard natijada bu fragmentdagi atomlar orasida o'zaro koplanarlik vujudga keladi. Fazoda trigonal-tekis tuzilishdagi C(9) va C(13) atomlari ham xuddi shunday lokallashgan tutash tizimlar hosil bo'ladi, buning oqibatida molekulaning β -ketoefir qismida ham alohida koplanarlik kuzatiladi. 4,a-rasmdan ko'rinadi, haqiqatdan ham, H_2L^1 ligand molekulari chiziqli gidrazon shaklda kristallanadi.



4-rasm. H_2L^1 ning kristall strukturasi va molekulaning yacheykada joylashuvi.

Olingan moddalarning eritmadagi tuzilishni aniqlash uchun PMR spektroskopiyasini qo'llanilgan. Ligandlarning $CCl_4 + DMSO-d_6$ eritmasidagi PMR spektri, chunonchi H_2L^4 ning spektrida ham δ 2,90 va 3,29 m.h. maydonidagi SSTK $J_{AB}=19$ Gts bo'lgan AB-sistemaga xos signallar qayd etilgan.

Bu signallar pirazolin halqasining 5-holatidagi asimmetrik (C^*) atomi bilan qo'shni CH_2 -guruhi borligini isbotlaydi. $C(CH_3)_3$ o'rinbosarning 9 ta protoni δ 1,03 m.h., geterotsklning 5-C atomi bilan bog'langan OH-funksional protoni δ 6,00 m.h., β -ketoefir qoldig'ininng C_2H_5 -radikali protonlari intensivligi 3:2 kabi δ 1,26 va 3,84 m.h. maydonida triplet va kvadruplet shaklda signallarni nomoyon qiladi. Atsil- qismidagi fenil halqasining protonlaridan δ 7,34; 7,42 va 7,91 m.h. maydoni-

da mul'tiplet signallar qayd etilgan. Ammo shu bilan birga H_2L^4 PMR spektridagi yakka N–H-bog'iga tegishli δ 11,18 m.h. maydondagi singlet signal birikmaning qisman gidrazon (A_Z) tautomer shaklda bo'lishni isbotlaydi. Olingan material muhkamasidan ko'rinadiki, DMSO- d_6 kabi qutbli erituvchida ham 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil egiri aroilgidrazonlarining yengidrazin (B) tautomer shaklning mavjudligini ta'minlay olmaydi.

Olingan organik H_2L^2 ligandning IQ spektrida 1633, 1595, 1574, 1558 va 1490 cm^{-1} sohalarda intensiv yutilish chiziqlari kuzatiladi. Bu yutilish chiziqlaridan 1633 cm^{-1} sohasida signal C=N bog'iga tegishli bo'lsa, qolgan valent tebranishlar esa aromatik halqasiga va N–H bog'ining deformatsion tebranishlariga tegishlidir.

IQ spektrlari tahlili sintez qilingan modda qattiq holatda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer (A) shaklda ekanligini ko'rsatadi. Biroq IQ spektroskopiyasi reaksiyaning yo'nalishini, ya'ni qaysi karbonil guruhidan $-CH_3$ yoki $-COOC_2H_5$ dan kondensatlanish sodir bo'lishini ko'rsata olmaydi. Shubhasiz, olingan ligandlar qattiq holatda faqat gidrazon (A) tautomer ko'rinishi yaqqol namoyon bo'ladi.

Sintez qilingan moddaning eritmadagi tuzilishini aynan isbotlash maqsadida ularning $CDCl_3$ eritmasidan PMR spektrlari olingan. Ular PMR spektrlari halqali (A) tautomer shaklning saqlanishidan dalolat beradi. Misol tariqasida moddaning eritmasidan darhol PMR spektrlari olingan va tahlil qilingan.

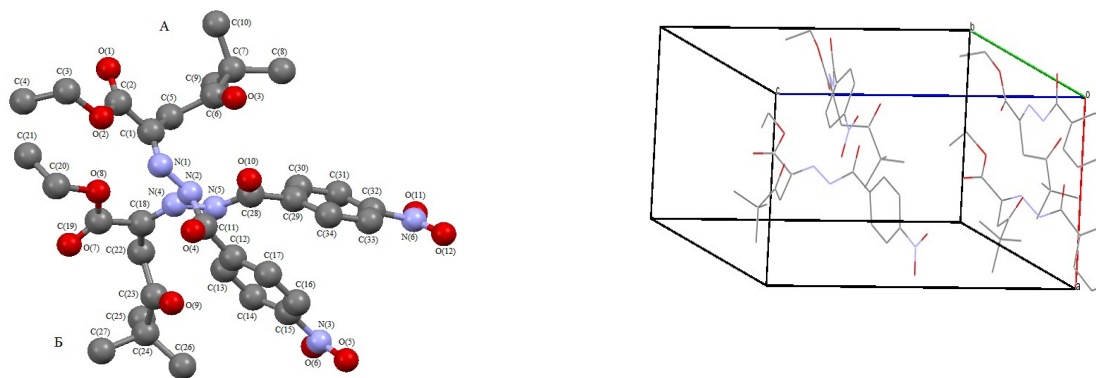
Spektrda eng muhim informatsiyani pirazolin halqasidagi metilen gruppasi nosimmetrik dublet signallar δ 2,97 va 3,34 m.h., spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) $J_{AB} = 21$ Gts bo'lgan tipik AB-sistema protonlariga dahildorligidan dalolat beradi. Bu molekulada xiral markazning mavjudligi, bunda 5-gidroksi-2-pirazolin halqasidagi murakkab efir va gidroksil guruhlari bilan bog'langan uglerodning asimmetrik ekanligini ko'rsatadi. Molekula murakkab efir fragmentida joylashgan etoksil guruhi protonlari ananaviy etil radikali ($CH_3CH_2\cdot$) uchun xos bo'lgan integral intensivligi 3:2 bo'lgan δ 1,03 va 3,91 m.h. lardagi triplet va kvadruplet signallarni namoyish qiladi.

5-gidroksi-2-pirazolin halqasining benzgidrazid fragmentidagi fenil yadrosi protonlar (5H) markazi δ 7,65 va 7,87 m.h ga mos keluvchi biroz kengaygan

shakldagi multiplet signallarni namoyon qiladi. Molekula 5-gidroksi-2-pirazolin halqasidagi beshinchi uglerod bilan bog'langan yakka gidroksil guruh protonlar δ 7,23 m.h. singlet signal beradi.

Pirazolin g (B) geterohalqasining 5-qismida uglerodning assimetrik atomlari bilan qo'shni bo'lgan CH_2 -guruh borligi natijasida AB-sistema kuzatildi. $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -ning 9 protonidan olingan singlet signal δ 1,16 m.h. da rezonans signallar kuzatiladi. Halqaning 5-uglerod atomi bilan bog'langan OH- guruh protoni signali δ 5,91 m.h da rezonanslashadi. Triplet hamda kvadruplet shakldagi signallar β -ketoefir qoldig'ining $-\text{C}_2\text{H}_5$ radikali protonlari 1,26; 3,84 m.h. da 3:2 nisbat bilan, molekulaning atsil qismi fenil protonlari murakkab multiplet ko'rinishda 7,34; 7,40 va 7,91 m.h. da aniqlandi. H_2L^1 ligandning PMR spektrda yagona signal protondan δ 11.8 m.h. ga teng, tautomer gidrazon holida bo'lganini ko'rsatadi. Boshqa signallar halqali shakl signallari kabi yaqin son qiymatda bo'ladi.

H_2L^2 ligandning chiziqli gidrazon shakli ekanligini ya'ni YaMR- ^1H va IQ spektroskopiyasi xulosalarini tasdiqlash maqsadida birikmaning erituvchdan qayta kristallash orqali $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ birikmalarning monokristallari o'stirildi. H_2L^2 birikmaning rentgenstruktur analizini avtomatik difraktometrda olib borilgan.



5-rasm. H_2L^2 ning kristall strukturasi va molekulani kristall yacheykada joylashuvi.

Xcalibur, Oxford Diffraction ($\text{Cu K}\alpha$ -radiatsiya. $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$. Grafitli monoxromator, ω -ko'chirish $2\theta_{\text{max}}=75.9^\circ$). H_2L^2 ligandning tuzilishi rezonansni yozib olish va tushuntirish (MNK anizotrop yaqinlikda $R=0.075$ gacha va $R_w=0.1372$) 4882 ishlatilgan $F^2 > 2\sigma$ bilan istalgan ta'sirda ligandning kristallari

elementar yacheyka parametrlari orqali monoklinik: $a=8,2439(5)$, $b=11,4752(10)$, $c=20,8800(13)$ Å, $\beta=95,597(5)^\circ$, $V=1965,8(2)$ Å³, $Z=2$, pr.gr. P1 2/n1.

5- rasmdan ma'lumki H_2L^2 chiziqli gidrazon shaklga ega (A). Kristall panjara ikkita A va B mustaqil molekulalar mavjud. Monokristal molekulasida fenil halqasi tekis tuzilishli. Digedral burchak fenil halqasi orasida tekislikning H–N–C=O burchak A molekula uchun 5.00° dan oshmaydi [C(12)C(11)N(2)N(1)]. B molekulada ushbu burchak 10.7° ga teng. A molekulning bog' uzunligi qiymatlari C(2)–O(1) ($1,1976$ Å), C(6)–O(3) ($1,2089$ Å). Bu bog' uzunliklari B molekuladan farq qilib: C(19)–O(7) ($1,1821$ Å), C(23)–O(9) ($1,2183$ Å), C(28)–O(10) ($1,2540$ Å) ga teng. Qo'sh bog'lar o'rtasidagi bir qancha farqlarni inobatga olish lozim C(19)=O(7) va C(28)=O(10) benzol halqasining π -orbitali oxirgi karbonil guruhi bilan p- π bog'lanishga kiradi. Bu holatning qisman o'zgarishiga olib keladi: C(28)=O(10). Ushbu tajriba bir qancha oldin ham o'tqazilgan. Valent burchak qiymatlari: C(1)C(2)O(1) ($123,03^\circ$), O(1)C(2)O(2) ($123,79^\circ$), C(1)N(1)N(2) ($117,74^\circ$), C(5)C(6)C(7) ($117,50^\circ$), N(2)C(11)O(4) ($123,20^\circ$), C(11)C(12)C(13) ($120,81^\circ$) va C(11)N(2)N(1) ($117,54^\circ$) larga teng.

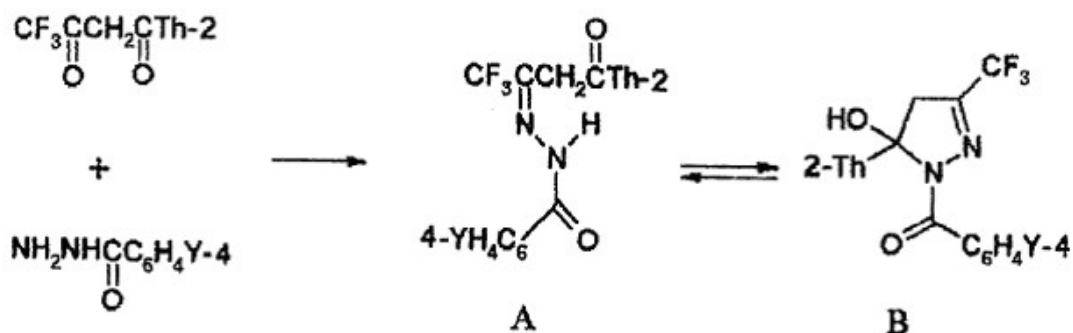
sp^2 gibridlangan holatida tekis –trigonal ko'rinishli konfiguratsiyaga ega. Valent burchak va bog' uzunliklari Xyukkelning H_2L^2 molekuladagi benzol yadrosi haqidagi qonunini isbotlaydi.

1.4. 2-triflorasetilsikloalkanonlar hosilalarining sintezi va tuzilishi

Ilgari aniqlaganimizdek, ftortutgan β -dikarbonil birikmalarning kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi har ikki karbonil guruhi hisobidan borishi mumkin [52].

Aromatik kislota gidrazidlari bilan bir tomonidan elektron-akseptor CF_3 -o'rinbosari, ikkinchi tomondan elektrondonor tienil guruhi tutgan β -diketonning kondensatlanishi o'rganildi. Tanlangan β -dikarbonil birikma nosimmetrik tuzilishga ega bo'lgani uchun reaksiya natijasida pozision izomerlar hosil bo'ladi.

1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloraseton bilan aromatik kislota gidrazidlari yumshoq sharoitda (etil spirti muhiti, xona harorati, katalizator ishtirok qilmaganda) kondensatlanish reaksiyasi triflorasetil karbonili ishtirokida amalga oshadi:



Y=H (H₂L¹²); CH₃ (H₂L¹³); OCH₃ (H₂L¹⁴); Cl (H₂L¹⁵); Br (H₂L¹⁶); NO₂ (H₂L¹⁷).

6-sxema

Olingan ligandlar kristall holatda gidrazon (A) tautomer shaklda bo'ladi. Gapimizning tasdig'i H₂L ligandining IQ spektri tahlilida o'z isbotini topadi, chunki karrali bog'larning valent tebranishlari kuzatiladigan sohada bir qator intensiv yutilishlar qayd etildi. Tebranish chastotasi 1700 sm⁻¹ dan yuqori sohada CF₃-C=O fragmentiga xos bo'lgan ν_(C=O) qayd qilinmagan [52-54]. Bu kondensatlanish reaksiyasi aynan triflormetilga qo'shni bo'lgan karbonil guruhi hisobidan borganini anglatadi, aks holda 1740–1750 sm⁻¹ sohada CF₃- guruhiga qo'shni ν_(C=O) valent tebranish qayd qilinishi lozim edi.

Sintez qilingan ligandlarning eritmadagi tautomer holatini o'rganish uchun YaMR spektroskopik usuldan foydalandik. Masalan, H₂L¹³ ligandining yangi tayyorlangan DMCO-d₆ da olingan PMR spektri kuzatilganda nisbiy intensivligi 3:2:1 bo'lgan δ 2,40; 4,50 va 11,45 m.h. maydonda molekulaning β-diketon qismi bilan bog'langan metil guruhi, α-metilen protonlari va NH-guruh protonlariga xos bo'lgan signallar kuzatildi. Fenil guruhi protonlari δ 7,28; 7,70 m.h. da joylashgan mul'tiplet signallar ko'rinishida, tienil fragmentining 3 ta protonlari δ 7,26; 7,46 va 8,02 m.h. sohalarda teng intensivlikdagi dublet ko'rinishida qayd etildi.

Boshqa aromatik kislotalar gidrazidlarining 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloraseton bilan kondensatlanish mahsulotlarining (H₂L¹², H₂L¹⁴–H₂L¹⁷ birikmalar) DMSO-d₆ eritmasida olingan PMR spektrlari H₂L¹³ ligandning PMR spektriga o'xshash

bo'lib, H_2L^{12} va H_2L^{14} birikmalar aromatik yadrodagi o'rinbosarlarning protonlari va aromatik yadro protonlarining signallari ko'rinishi bilan farq qiladi.

Ular qisman aromatik yadro protonlari signallari bilan qoplanadi. Spektir ko'rinishining vaqt o'tishi bilan o'zgarmasligi bu erituvchida birikmaning boshqa (engidrazin va 5-gidroksipirazolin) tautomer shakllarga o'tmasligini ko'rsatadi.

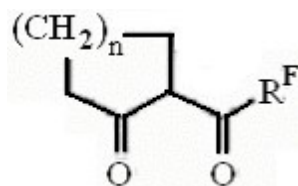
Masalan, H_2L^{13} ligandining metil guruhi δ 2,40 m.h. maydonida qayd qilingan bo'lsa, 1-(2-tenoil)-3,3,3-triflorasetonning anis kislota gidrazidi bilan kondensatlanish mahsuloti bo'lgan H_2L^{14} ligandning PMR spektrida CH_3O -guruhi protonlari δ 3,92 m.h. sohada singlet signal ko'rinishida qayd etiladi. Bularning hammasi kondensatlanish mahsuloti triflorasetil karbonili bo'yicha borganligini va eritmada ham, kristall holatdagidek, gidrazon (A) shaklda bo'lishini hamda $DMSO-d_6$ eritmasida boshqa tautomer shakllarga o'tmasligini isbotlaydi.

PMR spektrlari bo'yicha olingan xulosalar to'g'riligini H_2L^{14} ligandi uchun olingan YaMR ^{13}C spektri natijalari ham tasdiqlaydi; 5-gidroksipirazolin halqasining beshinchi a'zosi bilan bog'langan uglerod atomining singlet signali δ 94,00 m.h. maydonida rezonanslashadi. Bu ko'rsatkich yana bir karra nukleofil o'rin olish reaksiyasi triflorasetil karbonili bo'yicha amalga oshganini isbotlaydi.

Shunday qilib, aroiltriflorasetilmetan kabi β -dikarbonil birikmalarning asilgidrazidlar bilan kondensatlanishi 1-(2-tenoil)-3,3,3-triflorasetonga nisbatan, butunlay boshqacha yo'nalishda amalga oshadi. Xona haroratida birinchi xil diketonlar aroil guruhining karbonili hisobidan amalga oshsa, tienilli hosilalarda bu reaksiya triflorasetil karbonili tomonidan boradi. 1-(2-tenoil)-3,3,3-triflorasetonning bunday reaksiya qobiliyati kuchli elektrondonor oltingugurt atomining qo'shni karbonil guruhi bilan tutash tizim hosil qilib, uning nukleofil zarrachalar ta'siriga reaksiya qobiliyatini pasayishi bilan izohlanadi.

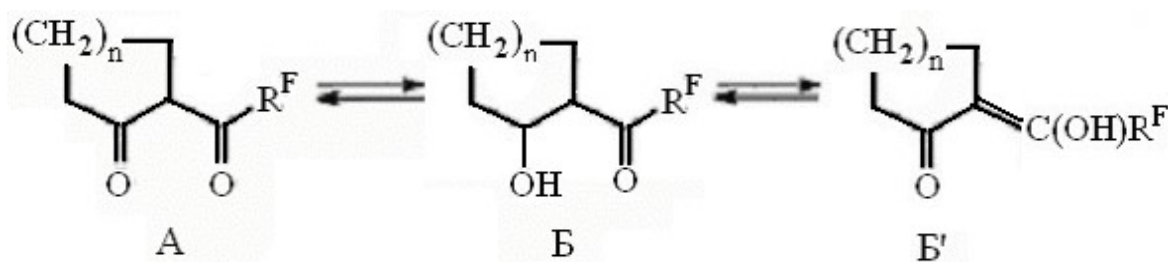
Loyihadagi rejalashtirilgan ishlarni amalga oshirish uchun dastlab birinchi bosqichda Klyayzen kondensatlanish reaksiyasiga ko'ra aroiltriflorasetilmetanlar $CF_3COCH_2COC_6H_4-X-4$ ($X = H, CH_3, CH_3O, Cl, NO_2$) va 1-(2-tenoil)-trifloraseton $CF_3COCH_2COTh-2$ (tenoil – Th) sintez qilingan bo'lsa, endigi bosqichda 5-, 6-,

7-, 8-a'zoli sikloparafin halqasi va bir tomonida ftorlangan alkil guruhi tutgan β -dikarbonil birikmalar sintez qilindi:



$R^F = CF_3, C_2F_5, C_3F_7$; $(CH_2)_n$ fragmentidagi $n = 1, 2, 3, 4$

Sintez qilingan 2-triflorasetilsikloalkanonlar prototrop sistema bo'lib [52-54], ular qattiq holda va eritmalarda diketo- (A) va keto-enol tautomer (B, B') shakllarda bo'lishi mumkin:



“Diketon-enol” tautomeriyasi

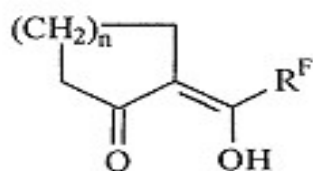
“Diketon-enol” tautomeriyasi YaMR vaqt birligi shkalasida juda sekin amalga oshadigan jarayondir [21, 52].

2-triflorasetilsikloalkanonlar uchun ham chiziqli tuzilishdagi ftortutgan 1,3-diketonlardagidek “diketon-yenol” tautomeriyasi kristall moddalar uchun ham, ularning CCl_4 , $CDCl_3$ va $DMFA-d_7$ eritmaları uchun ham asosan “yenol” tautomer shaklga tomon siljiydi. Bu xodisa PMR spektroskopik tadqiqot usuli bilan aniqlangan. Spektrdagi δ 11,4-16,3 m.h. maydonidagi signal enollangan gidroksil guruhi protoniga xosdir, diketo shakl uchun xos bo'lgan metin guruhi protoni juda kuchsiz intensivlikdagi signal beradi yoki umuman kuzatilmaydi [23, 28, 32-33]. Masalan, ayni paytda 2-perftorgeksanoilsiklododekanon, PMR spektrlaridan olingan ma'lumotlarga ko'ra, 90 % diketo shaklda mavjud bo'ladi [21]. Demak, bu holda makrohalqaning konformasion xususiyatlari tautomer muvozanat holati uchun deyarli ta'sir ko'rsatmaydi. Bunday holning bo'lish fakti 2-triflorlangan sikloalkanonlarning IQ spektroskopik tadqiqotlar natijasidan ham o'z tasdig'ini topadi [8, 21, 52]. KBr bilan presslangan namuna tugmachasining IQ spektrida

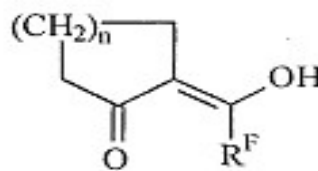
2300-3500 sm^{-1} sohasidagi kengaygan tebranish chastotasi ichki molekulyar vodorod bog'lanish (IMVB) hosil qilgan OH- guruhi uchun tegishli. Bundan tashqari 1560-1700 sm^{-1} sohadagi tebranishlar $\nu_{(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})}$ fragmenti uchun xos bo'lsa, 1670-1780 sm^{-1} sohadagi kuchsiz tebranish chastotalar yutilishi diketo shakl uchun xos bo'lgan izomerlangan C=O guruhiga taalluqli yutilish ekan [52].

"Enol - enol" tautomeriyasi

Hozirgi zamon tadqiqotlari natijasiga ko'ra ilmiy dabiyyotlarda shu narsa qabul qilinganki [21, 52], 1,3-diketonlarning enollangan tautomer shakldagi OH- guruhining vodorod atomi ikkita kislorod atomlari orasida simmetrik joylashgan "psevdoaromatik" tuzilish bo'lmasdan, alohida ikkita muvozanatlangan (B va B^1) tautomer shakl hisoblanadi.



sis-enol



trans-enol

2-triflorasetilsikloalkanonlar tarkibidagi CF_3 - guruh elektron qurshovining har xilligi YaMR ^{13}C spektrlaridagi karbonil guruhi uglerod atomi yadrosining kimyoviy siljishi bilan ifodalanadi [49]. Agar siklopentanon hosilasi uchun bu signal δ 161,0 m.h. maydonida kuzatilsa, alisiklik halqa uglerod atomlari oshganda bu signal δ 170,0-174,3 m.h. maydonda rezonanslashadi [19, 21].

Chiziqli 1,3-diketonlarda qayd qilinganidek, 2-triflorasetilsiklogeksanon uchun ham sis-enol shaklning ehtimolligi yuqori bo'ladi, chunki bu izomer $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ tipidagi ichki molekulyar vodorod bog'ining hisobidan barqaror-lashadi. Agar fluorlangan β -diketonlarning tarkibida enollangan gidroksil guruhi vodorod atomlari hisobidan bunday ichki molekulyar vodorod bog'i mavjud bo'lsa, PMR spektridagi OH-guruh vodorodining signali kuchsiz maydonda qayd qilinishini taqozo etadi, bizning misolimizda, haqiqatan ham, bu hodisa kuzatiladi va OH-guruh protonining signali kuchsiz maydonda (δ 11-12 m.h.) kuzatiladi.

IQ-spektroskopik tahlil ham diketon va keto-enol tautomer shakllarning mavjudligi haqidagi xulosamizni tasdiqlaydi [8, 21, 52]. Diketon namunasining KBr bilan presslangan tugmachasidan olingan IQ-spektrining $3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ sohasidagi keng tebranish chastotasi molekula tarkibida ichki molekulyar vodorod bog' (IMVB) hosil qiluvchi gidroksil guruhiga xos bo'lgan $\nu_{(\text{O-H})}$ valent tebranish chastotasidir. Bundan tashqari $1560\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ sohasidagi intensiv tebranish chastotasi $\nu_{(\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O})}$ sistemasiga xos hisoblanadi. IQ spektrda erkin karbonil guruhining valent tebranish chastotasi $1730\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi va bu bizning xulosalarimiz to'g'riligini yana bir karra isbotlaydi.

I bob bo'yicha qisqacha xulosalar

1. So'nggi yillarda nashr qilingan o'zbek, rus va xorijiy ilmiy maqola, tezis monografiya va dissertatsiyalardan foydalanib, ketoal'degidlar va ketoefirlar aroilgidrazonlarining kimyoviy tuzilishi, elektron, sterik va kompleks hosil qilish qobiliyati haqidagi ma'lumotlar qarama-qarshi hamda taqchil xarakterga ega va asosan ularning ayrim nukleofil reagentlar bilan o'zaro ta'sirlashishiga e'tibor qaratilgan.

2. Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, oksobirikmalar, 1,3-dikarbonil birikmalarning hosilalari va ular asosidagi kompleks birikmalarning tuzilishining sistematik o'rganilishi tasodifiy ravishda o'tkazilgan va ular qarama-qarshi xarakterga ega.

3. Shunga muvofiq, dissertasiya ishimizning maqsadi sifatida kompleks birikma hosil qiluvchi tridentat ketoal'degid va ketoefirlar asilgidrazonlari kabi ligandlar, shuningdek, ularning ba'zi 3d-metallar bilan koordinasion birikmalarining sintezi hamda tarkib, tuzilishi va xossalari tadqiqotini belgilab olidik.

II-BOB. AMALIY QISM.

KETOAL'DEGIDLAR AROILGIDRAZONLARI VA ULARNING KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI

2.1. Reaktivlar, analiz va tadqiqot usullari

Magistrlik dissertatsiyasini bajarishda qo'llanilgan organik erituvchilar va boshqa reagentlar [55] bo'yicha tozalandi va quritildi. Kompleks birikmalardagi metallar tahlili [55-59] ga muvofiq va Perkin-Elmer 3030 V (AQSH) spektrofotometrida atom-adsorbsion usul bilan amalga oshirildi, azot Dyuma usuli bo'yicha, uglerod va vodorodni esa – kislorod oqimida yondirib Karlo-Erba-1106 element analizatorida aniqlandi, analiz ma'lumotlari HEC-960 EHM da hisoblandi.

IQ spektri $400-4000\text{ cm}^{-1}$ intervalida KBr tabletkasida presslab Specord 75IR asbobida (O'zR FA Polimerlar fizikasi va kimyosi institutida) qayd etildi [60].

Ligandlarning 5-10% li eritmalarining YaMR- ^1H spektrlari Bruker DPX-300 (300,13 MGs) va Unity 400 plus (Varian) spektrometrlarida olindi (O'zR FA O'simlik moddalar kimyosi institutida). Kimyoviy siljishlar etalonga nisbatan o'lchandi. Etalon sifatida tetrametilsilan (TMS), deyterilangan erituvchilardan: CDCl_3 va DMSO-d_6 qo'llanildi. Tautomer tarkibni baholash uchun turli tautomer shakllarga mos keluvchi signallar birlashtirildi [56, 58].

Polikristall namunalar, toluol va boshqa erituvchilardagi suyuq va muzlatilgan eritmalarining EPR spektrlari ishchi chastotasi 9,4 GGs bo'lgan "Radiopan" firmasining SE/X-2542 radiospektrometrida olindi (Rossiya fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti). Standart etalon sifatida barqaror radikal – difenilpikrilgidrazil (DFPG) radikalidan foydalanildi [34-37].

2.2. Ketoal'degidlar *para*-almashingan aroilgidrazonlari va ularning kompleks birikmalari sintezi

2.2.1. Formilpinakolin aroilgidrazonlari sintezi

H_2L^1 - H_2L^6 tarkibli ligandlarni sintez qilish uchun formilpinakolin (4,4-dimetil-3-oksopentanal)ning etil spirtidagi eritmasiga ekvimolyar miqdorda tegishli aromatik karbon kislota gidrazidlarining spirtidagi eritmaları [4, 8, 17] adabiyotlar bo'yicha kondensatlanish reaksiyalari amalga oshirildi.

Formilpinakolin benzoilgidrazonining sintezi

2,56 g (0,02 mol) toza haydalgan formilpinakolinning 90 ml etanoldagi issiq eritmasiga tomchilab turgan holda 2,72 g (0,02 mol) benzoy kislota gidrazidining 110 ml etanoldagi issiq eritmasi aralashtirib turgan holda qo'shildi. Hosil bo'lgan reaksiya aralashma xona haroratida 2 sutkaga qoldirildi. Idish tubiga cho'kkan kristallar filtrlab olindi, kam miqdordagi etanol va geksan bilan yuvildi. Etanoldan qayta kristallagandan keyin 3,48 g (71%) formilpinakolin benzoilgidrazoni (H_2L^1) och sarg'ish rangli polikristallari olindi – $T_{suyuq}=128\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2-jadval).

Formilpinakolin *para*-metilbenzoilgidrazonining sintezi

1,28 g (0,01 mol) toza haydalgan formilpinakolinning 40 ml etanoldagi issiq eritmasiga tomchilab turgan holda 1,50 g (0,01 mol) *para*-metilbenzoy kislota gidrazidining 60 ml etanoldagi issiq eritmasi aralashtirib turib qo'shildi. Reaksiya aralashma xona haroratida 3 sutkaga qoldirilgandan so'ng hosil bo'lgan kristallar filtrlab olindi, uning etanol va dietilefir bilan qayta yuvildi. Etanoldan qayta kristallagandan keyin 2,08 g (80%) formilpinakolin benzoilgidrazoni (H_2L^6) oq rangli polikristallari olindi – $T_{suyuq}=132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2-jadval).

Shunga o'xshash formilpinakolin aroilgidrazonlari ($H_2L^2 - H_2L^5$) olindi. Ularning reaksiya unumi, suyuqlanish haroratlari va element analiz natijalari 2-jadvalda berilgan.

**Formilpinakolin *para*-almashingan aroilgidrazonlarining ($H_2L^1-H_2L^6$)
reaksiya unumi, suyuqlanish harorati va element analiz natijalari**

Birik- malar	Unum, %	T. _{suyuq.} , °C	Brutto- formula	Topilgan/hisoblangan, %		
				C	H	N
H_2L^1	71	128	$C_{14}H_{18}N_2O_2$	68,02/68,27	7,42/7,37	11,56/11,37
H_2L^2	75	137	$C_{15}H_{20}N_2O_3$	65,15/65,20	7,21/7,30	10,26/10,14
H_2L^3	80	190	$C_{16}H_{23}N_3O_2$	66,33/66,41	7,96/8,01	14,64/14,52
H_2L^4	77	114	$C_{14}H_{17}N_3O_4$	57,69/57,72	5,77/5,88	14,60/14,42
H_2L^5	80	132	$C_{15}H_{20}N_2O_2$	69,16/69,20	7,69/7,74	10,80/10,76

**2.2.2. Formilpinakolinni *para*-almashingan benzoilgidrazonlari bilan
nikel(II) va mis(II) ionlarining kompleks birikmalari sintezi**

Nikel(II) va mis(II) ionlarning $H_2L^1-H_2L^5$ birikmalar bilan kompleks birikmalarini olish uchun tegishli ligandlarning spirtli eritmalari metall atsetatlarining suv-ammiak eritmasi bilan o‘zaro ta’sirlashishidan amalga oshiriladi.

$NiL^1 \cdot NH_3$. 1,23 g (0,005 mol) formilpinakolin benzoilgidrazonining (H_2L^1) 15 ml metanoldagi eritmasiga 1,25 g (0,005 mol) nikel(II) atsetatning suv-ammiak eritmasi qo‘shiladi. 5-10 minutdan so‘ng qizil rangli cho‘kma tushadi. Bir sutkadan keyin cho‘kma filtrlandi, suv, metanol, dietil efir bilan yuvildi va havoda quritildi. $NiC_{14}H_{19}N_3O_2$ tarkibli kompleksining miqdori – 0,80 g. Reaksiya unumi – 50%.

Shunga o‘xshash Ni(II) va Cu(II) ionlarining boshqa ligandlar bilan boshqa kompleks birikmalari olindi.

$CuL^5 \cdot Py$. 0,68 g $CuL^5 \cdot NH_3$ tarkibli kompleks birikmani 2 ml toza haydalgan piridinda eritildi va 10-12 minut davomida isitildi. Natijada $CuL^5 \cdot Py$ qoramtir yashil rangli cho‘kmasi ajratib olindi, spirt bilan yuvildi va havoda qurildi. Olingan kompleks birikmaning unumi – 0,66 g (82%).

**Ketoal'degid aroilgidrazonlarining nikel(II) va mis(II) kompleks
birikmalarining reaksiya unumi, element analiz natijalari**

Birikma- lar	Unum, %	Brutto- formula	Topilgan/Hisoblangan, %			
			M	C	H	N
$\text{NiL}^1\cdot\text{NH}_3$	50	$\text{NiC}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	18,27/18,34	52,99/52,51	5,92/5,98	13,25/13,13
$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$	69	$\text{NiC}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$	16,54/16,77	51,39/51,47	5,97/6,05	12,21/12,00
$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$	83	$\text{NiC}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$	16,09/16,17	52,88/52,93	6,62/6,66	15,89/15,45
$\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$	70	$\text{NiC}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$	16,00/16,08	45,87/46,07	4,91/4,97	15,60/15,35
$\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$	70	$\text{NiC}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$	17,39/17,57	53,82/53,93	6,26/6,34	12,67/12,58
$\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$	75	$\text{CuC}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$	18,66/18,75	53,01/53,16	6,18/6,25	12,34/12,40
$\text{CuL}^5\cdot\text{Py}$	82	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$	15,85/15,91	59,82/59,91	5,61/5,78	10,35/10,48

Mis(II) ning kompleks birikmasi piridinda eritilganda metalning to'rtinchi holatida turgan donor molekulasi bo'lgan ammiak o'rniga piridin molekulasi almashinishi kuzatiladi.

Nikel(II) va mis(II) ning olingan komplekslari unumi va element tahlil natijalari 3-jadvalda berilgan.

II bob bo'yicha qisqacha xulosalar

1. Kondensatlanish reaksiyasi natijasida tegishli metilketonlarning yangi ketoal'degidlari sintez qilindi va ular asosida 5 ta yangi tridentat organik birikma (ligand) lar olindi.

2. Olingan mahsulotlar identifikatsiyalandi va element tahlil usuli bilan tarkibi aniqlandi, bu birikmalar oraliq metallarning kompleks birikmalarini sintez qilish uchun tridentat ligandlar sifatida qo'llanilishi mumkin, ligandlarning tuzilishi IQ va PMR spektroskopiya kabi zamonaviy tadqiqot usullari yordamida isbotlandi.

3. Ketoal'degidlarning turli *para*-almashingan benzoy kislota gidrazonlari bilan kondensatlanish mahsulotlarini Ni(II) va Cu(II) ionlari ta'siridan 7 ta turli konfiguratsiyali ichki molekulyar kompleks birikmalari ammiak, piridin kabi donor asoslari ishtirokida sintez qilindi.

4. Kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishini aniqlash uchun element analiz, IQ va PMR spektroskopiya usullari qo'llanildi.

III-BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI.
KETOAL'DEGIDLAR *para*-ALMASHINGAN AROILGIDRAZONLARI,
ULAR KOMPLEKSLARINING TUZILISHI VA TAUTOMERIYASI

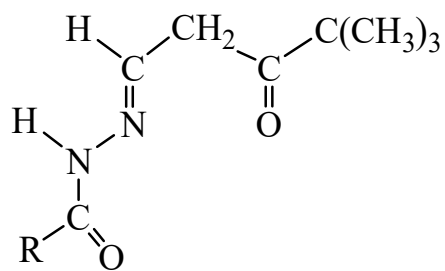
**3.1. Formilpinakolinning *para*-almashingan aromatik karbon kislota
gidrazonlari tautomeriyasi**

β -dikarbonil birikmalar uchun keto-yenol tautomer muvozanat muhim hisoblanadi. So'nggi yillarda olimlarning diqqat e'tibori β -dikarbonil birikmalarda *trans*-yenol shaklning paydo bo'lishiga, ichki xelat yenol-yenol muvozanatga, yenol shakl hosilalarining O-atsilotropiya muammolariga qaratilgan. Oksidlangan uglerod atomlari orasida joylashgan ($-\text{CH}_2-$) metilen guruh H-atomlarining yuqori harakatchanligiga va CH- kislota xossasiga ega bo'ladi.

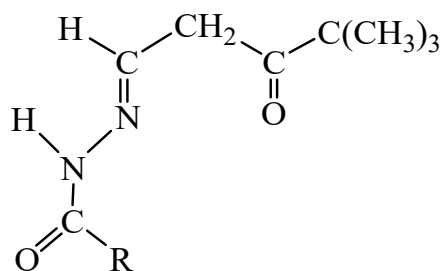
Halqa-zanjir muvozanatning holatini aniqlovchi omillarni o'rganish maqsadida biz tomonimizdan aromatik karbon kislota gidrazidlarining formilpinakolin bilan o'zaro kondensatlanish mahsulotlari tadqiq qilindi [62]. Formilpinakolin fazoviy tuzilishi jihatidan noqulay bo'lgan *uchlamchi*-butil radikal mavjudligi natijasida, bizning farazimiz bo'yicha, al'degid karbonili hisobidan kondensatlanish reaksiyasi borishini ta'minlashi kerak. Haqiqatda ham kondensatlanish reaksiyasi $\text{C}=\text{O}$ -guruh bo'yicha borib, ular PMR spektroskopiya ma'lumotlariga ko'ra [8, 17, 62] uchta (A, B, B) tautomer shakllar aralashmasi ko'rinishida mavjud bo'ladi.

β -Ketoal'degidlarning hosilalari eritmada tautomerlar shakllar aralashmasi ko'rinishida mavjud bo'lib, ularning tarkibi atsil- qismdagi o'rinbosarning tuzilishi va qo'llaniladigan erituvchining tabiatiga bog'liq bo'ladi[62].

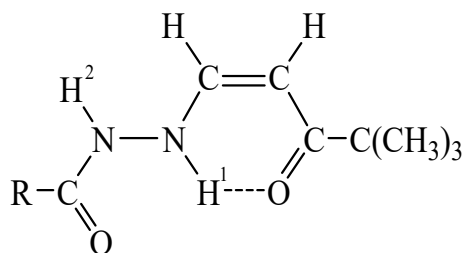
β -Ketoal'degidlar *para*-almashingan aroilgidrazonlarining muayyan tautomer o'zgarishlarga uchrash qobiliyatini aniqlash maqsadida ushbu ishda biz formilpinakolinning *para*-almashingan aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi o'rganildi. Kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi qattiq holatda IQ- va eritmadagi tuzilishi PMR spektroskopiyalari yordamida aniqlandi.



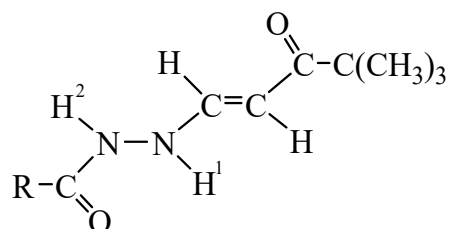
A_Z



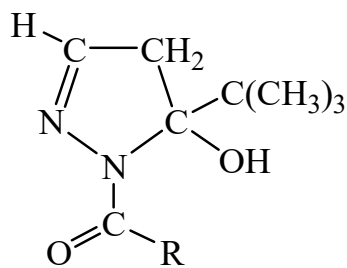
A_E



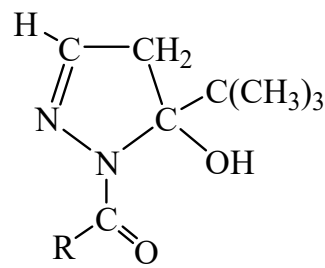
B_Z



B_E



V_Z

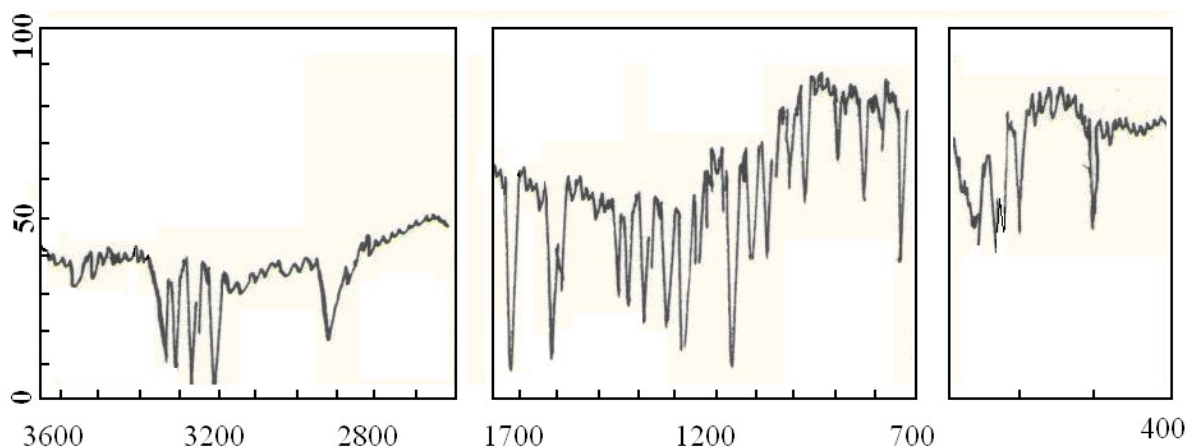


V_E

R=C₆H₅ (H₂L¹), *p*-CH₃OC₆H₄ (H₂L²), *p*-N(CH₃)₂C₆H₄ (H₂L³),
p-NO₂C₆H₄ (H₂L⁴), *p*-CH₃C₆H₄ (H₂L⁵).

Formilpinakolin benzoilgidrazoni (H₂L¹) gidrazon (A), yengidrazin (B) va 5-gidroksipirazolin (V) tautomer shakllarda yoki shu tautomer shakllarning aralashmasi sifatida eritmada mavjud bo‘ladi. Biz H₂L¹ birikmaning tuzilishi IQ-va PMR spektroskopiya usullari yordamida o‘rganildi. H₂L¹ ligandning IQ spektrida karrali (qo‘sh) bog‘larning valent tebranish 1560, 1595, 1615, 1638, 1660 va 1720 sm⁻¹ sohasida yutilish chiziqlari kuzatildi [62]. (6-rasm, 4-jadval).

Spektrning ko‘rinishi kristall holatdagi gidrazon tuzilishga mos keladi. Masalan, 1720 sm⁻¹ sohadagi yutilish chizig‘i tutash bo‘lmagan C=O bog‘ning mavjudligini ko‘rsatadi, qolgan chiziqlar C=O bog‘ning valent tebranishlariga,



6-rasm. Presslangan KBr tabletkasida olingan formilpinakolin benzoilgidrazoni-ning (H_2L^1) IQ spektri

benzoil (C_6H_5-CO-) o‘rinbosariga, $C=N$ gidrazon fragmentiga, aromatik halqadagi $C-C$ va $C-H$ bog‘lariga, $N-H$ bog‘ning deformatsion tebranishlariga mansub bo‘ladi. 3215 , 3255 va 3280 cm^{-1} sohadagi intensiv chiziqlar esa $\nu_{(N-H)}$ valent tebranishlarga tegishli bo‘ladi.

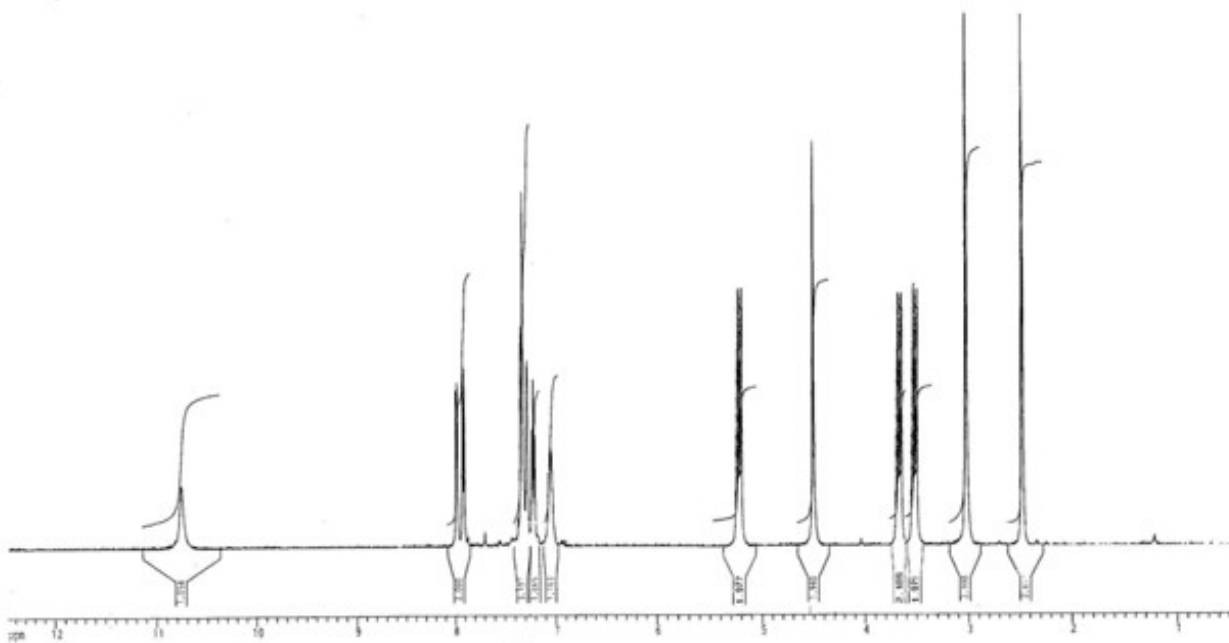
4-jadval.

Formilpinakolin aroilgidrazonlari ($H_2L^1-H_2L^6$) ning IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (ν , cm^{-1})

Birikmalar	$NC=O$	$C=O$	$C=N$	$C-N$	$N-N$	$N-H$	$C-H$
H_2L^1	1740	1660	1590	1290	1080	3250	2970
H_2L^2	1735	1665	1586	1280	1080	3260	3050
H_2L^3	1740	1670	1587	1286	1090	3255	3060
H_2L^4	1730	1650	1550	1278	1040	3240	2950
H_2L^5	1730	1650	1550	1275	1045	3240	2960

Formilpinakolinning *para*-almashingan aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari ($H_2L^1 - H_2L^5$) $CDCl_3$ da olingan PMR spektrlariga qaraganda gidrazon (A) va yengidrazin (B) tautomer shakllarning aralashmasi ko‘rinishida mavjud bo‘lib, ularning har biri bitta fazoviy izomer bilan tasvirlanadi. Gidrazon shakl uchun Z-konformatsiyaga (A_Z), yengidrazin shakl uchun ichki molekulyar xelat vodorod bog‘li funksional guruhlarining *sis*-

konfiguratsiya(B_Z) ga xos bo'ladi. PMR spektrlari, shuningdek IQ spektrlardan kelib chiqadigan xulosalarni tasdiqlaydi. H_2L^1 ning $CDCl_3$ dagi eritmasining PMR spektrida gidrazin shaklga tegishli signallar to'plami kuzatilib, $C=N$ bog'iga nisbatan *sin*-konfiguratsiyani (A^1) mavjid ekanligini ko'rsatadi (7-rasm) [62].



7-rasm. Formilpinakolin benzoilgidrazonning (H_2L^1) $CDCl_3$ dagi eritmasida olingan PMR spektri.

Namuna eritmasi ma'lum vaqt saqlab turilganda yana ikkita rezonans signallar paydo bo'ladi. Ulardan biri ikkinchi gidrazon shaklning, ikkinchisi *sis*-yengidrazin (B^1) shaklning yuzaga kelishini ko'rsatadi. Uning *sis*-izomeriyasi to'g'risida $C=C$ bog' protonlarining signallari dalolat beradi, uning spin-spin ta'sirlanish konstantasi kattaligi δ 5,21 m.h. da $J = 8,0$ ga teng. Ikkita gidrazon shakllardagi metilen protonlari signallarining holati bir-biridan keskin farq qiladi, chunki molekulalar fragmenti bir-biriga nisbatan turli fazoviy holatda joylashgan bo'ladi. *Sin*-shaklning (A^1) konformer uchun $-CH_2-$ va $N-H$ amid guruhi protonlarining signallari tegishlicha δ 3,52 va 10,79 m.h. da namoyon bo'ladi. *Anti*-konformatsiya (A^2) uchun CH_2 -guruh protonlarining signali δ 3,64 m.h. da kuzatiladi, $N-H$ bog' protonlarining signali esa, A^2 shaklning miqdori kam bo'lgani uchun, qayd qilinmaydi. Bu signallarning natijalariga qaraganda, konfiguratsion izomerlar $C=N$ bog'ga nisbatan hosil bo'ladi. Spektrlarning

ko‘rinishi 4-5 sutkadan keyin deyarli o‘zgarishga uchramaydi, bu esa gidrazon (A) va *sis*-yengidrazin (B^1) shakllar orasida muvozanatning vujudga kelishini ko‘rsatadi. $CDCl_3$ dagi eritmalaridan farqli ravishda, $DMSO-d_6$ dagi eritmalarida PMR spektrlariga muvofiq, *sin*-gidrazon (A^1) hamda *sis*- (B^1) va *trans*-yengidrazin (B^2) shakllari orasida muvozanat o‘rnatiladi. *Trans*-yengidrazin (B^2) shakl ikkita N–H bog‘ va asosiy erituvchining molekulari orasida molekulararo vodorod bog‘ (MAVB) hosil bo‘lishi natijasida paydo bo‘ladi. *Sis*-yengidrazin (B^1) shaklda ichki molekulyar vodorod bog‘ (IMVB) xelat halqaning hosil bo‘lishi protonlarning C–N bog‘ga nisbatan *sis*- holatda joylashishi qayd qilib, unga 5,5 Gs ga teng spin-spin ta‘sir konstantasi (SSTK) kattaligi mos keladi. *Trans*-yengidrazin (B^2) shaklda bu konstanta 13,0 Gs ga teng, demak unda ko‘rsatilgan bog‘ga nisbatan *trans*-tuzilishli konformatsion shakl amalga oshadi. $Py-d_5$ eritmasida *sin*-gidrazon (A^1) va yengidrazin (B) shakllar orasida muvozanat o‘rnatiladi. Yengidrazin shakldagi C=C bog‘i protonining signali kengaygan ko‘rinishga ega bo‘ladi va yaqqol multiplet signallarni namoyon qilmaydi. Bizning fikrimiz bo‘yicha, $Py-d_5$ eritmasida yengidrazin shakl amalga oshib, u bir-biriga aylanib turuvchi *sis*- (B^1) va *trans*-diasteromerlar (B^2) aralashmasi hisoblanadi.

Tautomer tarkibini miqdoriy aniqlash natijalaridan (5-jadval) ko‘rish mumkinki, aromatik halqaga akseptor o‘rinbosarlarning kiritilishi gidrazon (A) va 5-gidroksipirazolin (V) shakllarning hosil bo‘lishiga yordam beradi. Bu shakllarning barqarorligini aniqlovchi omillardan biri π -*p*- π -tutash bog‘lanish hisoblanadi. Aromatik halqadagi elektron akseptor o‘rinbosarlar N-aroil guruhning akseptorlik qobiliyatini va tegishli π -*p*- π -tutash bog‘lanish sistemasida elektron ta‘sir lanish intensivligini oshiradi. Piridin va $DMSO-d_6$ da tautomer muvozanat murakkablashadi va E-gidrazon, Z- va E-yengidrazin shakllarni o‘z ichiga oladi. Ligandlar piridinda yomon erishini inobatga olsak, aralashmada yengidrazin tautomer shaklning foiz ulushi yuqori bo‘ladi. $DMSO-d_6$ da yengidrazin shaklning ulushi oshadi (8-jadval), bu shaklning konfiguratsion muvozanati E-izomer (B_E) tomon siljiganligini aytishimiz mumkin. Ta’kidlash joizki, kristall holatdagi H_2L^1 , H_2L^4 , H_2L^5 ligandlar gidrazon (A) tuzilishga ega, aromatik halqasida elektrono-

donor o‘rinbosarlarni saqllovchi H_2L^2 va H_2L^3 aroilgidrazonlar esa E-yengidrazin (B_E) tautomer shaklda mavjud bo‘ladi, $CDCl_3$ da eritilganda esa bu shakl to‘liq yo‘qoladi. Halqali shakl (V) faqat H_2L^5 birikmasi uchun kuzatiladi, uning miqdori 5% dan yuqori bo‘lmaydi.

5-jadval.

**Formilpinakolin *para*-almashingan aromatik karbon kislota
gidrazonlarining H_2L^1 – H_2L^5 DMSO- d_6 eritmasidagi PMR spektri
parametrlari (298 K) (δ , m.h.)**

Birik- malar	(A _Z) Shakl		(B _Z) Shakl			(B _E) Shakl			A _Z , %	B _Z , %	B _E , %
	CH ₂	NH	CH	NH ¹	NH ²	CH	NH ¹	NH ²			
H_2L^1	3,52	10,79	5,21	11,89	11,09	5,69	9,12	10,25	77	12	–
H_2L^2	3,64	11,04	5,27	11,29	10,94	5,66	9,10	10,66	18	26	56
H_2L^3	3,63	11,04	5,25	11,26	10,91	5,69	9,02	10,61	16	29	55
H_2L^4	3,68	11,01	5,29	11,91	11,10	5,66	9,27	11,10	32	16	52
H_2L^5	3,65	11,02	5,28	11,65	11,11	5,64	9,16	10,61	21	24	55

O‘tkazilgan tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, β -ketoal’degidlarning atsilgidrazonlari qatorida turli muvozanatlar turkumini uchratish mumkin (5-jadval), bular: halqali (V) va gidrazon (A) yoki yengidrazin (B) shakllar orasidagi juft halqa-zanjirli muvozanat, uchlamchi halqa-zanjirli muvozanat, chiziqli (A) va (B) shakllar orasidagi tautomer muvozanat, yengidrazin shakl ichidagi Z,E-konfiguratsion muvozanat, gidrazon shakldagi amid bog‘iga nisbatan konformatsion muvozanat va boshqalar. Ba’zi birikmalarning eritmalarida bir-biriga o‘zaro aylanuvchi 5 tagacha strukturalarni uchratish mumkin. Ta’kidlash joizki, bunday muvozanatlar faqatgina bitta o‘rinbosar ishtirokida va atigi uchta erituvchi ishtirokida amalga oshirildi [62].

Olimlar tomonidan ilgari o‘tkazilgan tadqiqotlarga [8, 19] muvofiq, ketoal’degidlarning aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari halqa-zanjirli muvozanatni namoyon qilib, unda gidrazon yoki yengidrazin shakllar bilan bir qatorda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin shakl ham

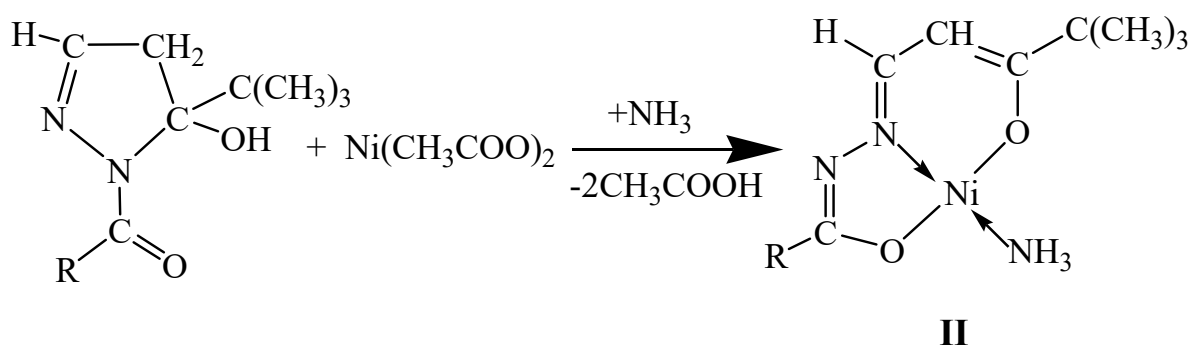
ishtirok etadi. Benzoilsirka al’degidning *para*-almashingan aroilgidrazidlar bilan kondensatlanish mahsulotlarining eritmalarida PMR spektrlarning parametrlari chiziqli: E-gidrazon (A_E) va E-yengidrazin (B_E va B_Z) shakllar ustunlik qilishi haqida ma’lumot beradi [19, 62].

Shunday qilib, spektral ma’lumotlar shuni ko’rsatadiki, molekulaning β -ketoal’degidli qismining tuzilishini, erituvchi tabiatini o’zgartirgan holda, β -ketoal’degidlar atsilgidrazonlari qatorida turli tautomer muvozanatlarni amalga oshirish mumkin. Ularning ba’zilari murakkab bo’lishi va bir-biriga o’zaro aylanadigan 5 ta, ba’zan 6 ta tautomer, konfiguratsion va konformatsion shakllarni saqlashi mumkin.

3.2. β -Ketoal’degidlar hosilalarining kompleks birikmalari

3.2.1. Formilpinakolin aroilgidrazonlarining nikel(II) komplekslari tuzilishi

Nikel(II) atsetatning ammiakli eritmasi bilan ekvimolyar miqdordagi tegishli ligandlarning spirtli eritmalarini o’zaro ta’siridan $NiL \cdot NH_3$ tarkibli kompleks birikmalar sintez qilindi [19, 63]. II birikmaning olingan IQ- va PMR spektrlarga muvofiq, yassi-kvadrat poliedr tuzilishga ega:

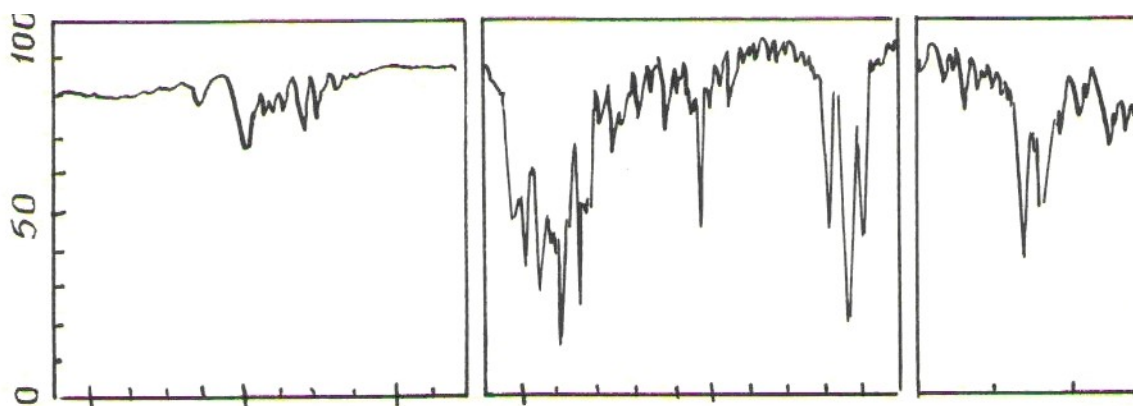


$R = C_6H_5$, ($NiL^1 \cdot NH_3$), $p-CH_3OC_6H_4$ ($NiL^2 \cdot NH_3$), $p-(CH_3)_2NC_6H_4$ ($NiL^3 \cdot NH_3$), $p-NO_2C_6H_4$ ($NiL^4 \cdot NH_3$); $p-CH_3C_6H_4$ ($NiL^5 \cdot NH_3$).

7-sxema

Ta’kidlash joizki, ammiakli kompleks birikmalar organik erituvchilarda yaxshi eriydi, lekin suvda erimaydi. Olingan $NiL^1 \cdot NH_3$ kompleks birikmalarning IQ spektrida 3375-3380, 3320-3330, 3240-3250 va 3150 cm^{-1} sohada yutilish chiziqlari kuzatilib, ular koordinatsion bog’langan ammiak molekulasi

antisimmetrik valent tebranishlariga mansub bo‘ladi [9, 19, 63-66]. IQ spektrlarida erkin karbonil guruhga javob beruvchi 1640 cm^{-1} dan yuqori yutilish chizig‘i mavjud emas. Barcha kompleks birikmalarning IQ spektrlarida 1580-1585, 1530-1540, 1470-1480, 1420-1430, 1395-1400 cm^{-1} sohalarida o‘rta va kuchli intensivlikdagi bir qator yutilish chiziqlari kuzatilib, ular besh va olti a‘zoli metallotsikllar tutash sistemasining valent va valent-deformatsion tebranishlariga mansub bo‘ladi. C–O bog‘ning valent tebranishlari chastotasi 15-25 cm^{-1} ga kamayadi, bir vaqtning o‘zida C=N bog‘ning chastotasi 5-10 cm^{-1} ga ko‘payadi, u koordinatsion bog‘lanish kislorod atomlari orqali sodir bo‘lishini tasdiqlaydi [64-66].



8-rasm. $\text{NiL}^1\cdot\text{NH}_3$ kompleks birikmaning KBr tabletkasida presslab olingan IQ spektri

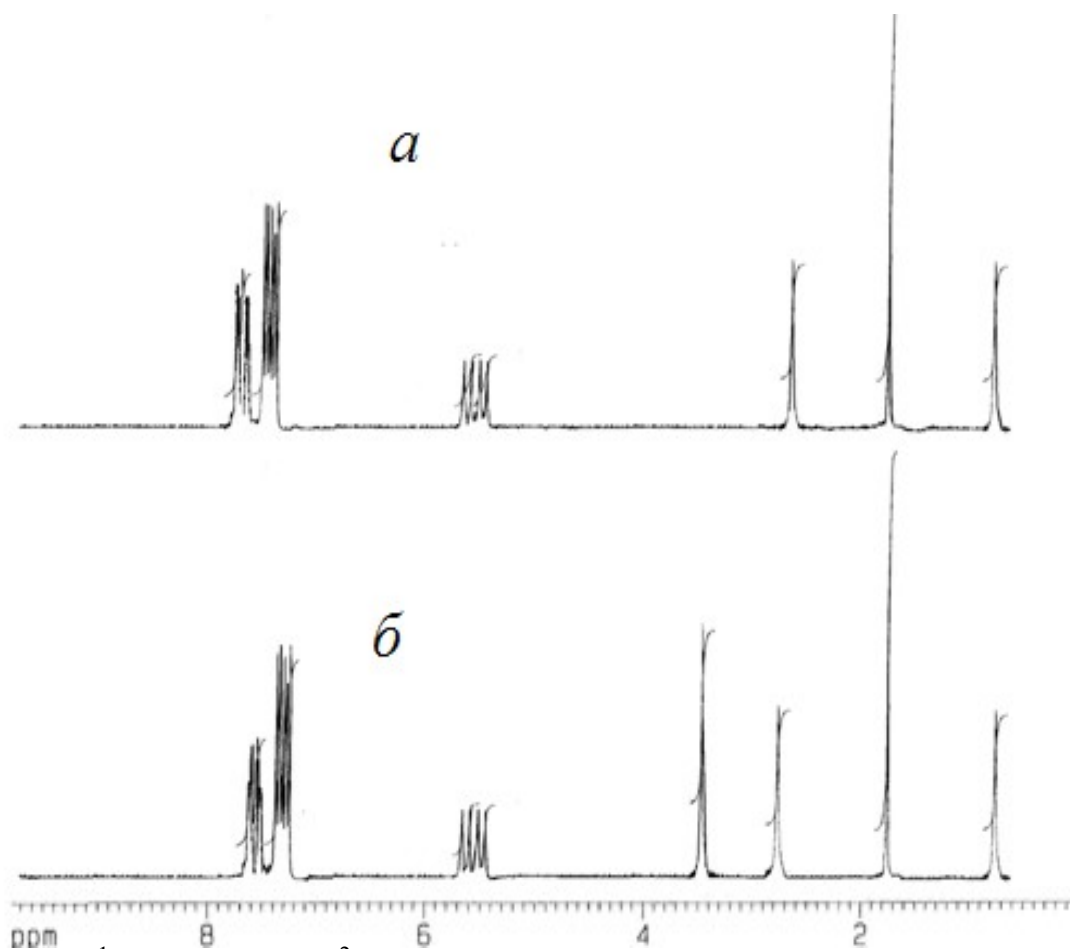
Ajratib olingan nikel(II) kompleks birikmalari turli erituvchilarning eritmalarida diamagnit bo‘ldi. IQ spektrlarni o‘rganish natijalari olingan kompleks birikmalarning yassi-kvadrat tuzilishi to‘g‘risida xulosa chiqarishga imkon beradi.

6-jadval.

β -ketoal’degid hosilalarini Ni(II) metali bilan hosil qilgan komplekslarining IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (ν , cm^{-1})

Birikmalar	NH_3	C–H	C=N	C–N	N=C–O	N–N	M–O
$\text{NiL}^1\cdot\text{NH}_3$	3345	2924	1578	1290	1495	1068	483
$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$	3350	2925	1569	1280	1506	1070	490
$\text{NiL}^3\cdot\text{NH}_3$	3356	2937	1568	1286	1474	1075	475
$\text{NiL}^4\cdot\text{NH}_3$	3352	2930	1585	1278	1488	1073	487
$\text{NiL}^5\cdot\text{NH}_3$	3354	2938	1578	1275	1489	1070	469

Namuna sifatida olingan birikmalarning PMR spektrlarini ko'rib chiqamiz. Nikel(II) komplekslarining deteriylangan DMSO-d₆ eritmasidagi PMR spektrlarining parametrlari 7-jadvalda keltirilgan. Adabiyotlarda berilgan ma'lumotlardan farqli ravishda, aroilgidrazid fragmentining benzol halqasida (CH₃)₂N-, NO₂- o'rinbosarlarni saqlovchi NiL³·NH₃ va NiL⁴·NH₃ birikmalarning PMR-spektrlarida protonlar signali boshqacha namoyon bo'ladi. NiL³·NH₃ kompleksining chetki guruhlaridagi protonlar signali NiL¹·NH₃ kompleksi protonlarining signallariga nisbatan kuchli maydonlar sohasiga siljigan bo'lib (9-rasm, 7-jadval), u benzol halqasining *para*-holatiga elektronodonor guruh (CH₃)₂N ning kiritilishiga bog'liq bo'ladi. Umumiy intensivligi beshta protonga teng bo'lgan δ 7,22 va 7,64 m.h. dagi multiplet signallar gidrazid qoldig'idagi fenil halqasining protonlari keltirib chiqaradi. NiL⁴·NH₃ kompleks tarkibiga kuchli elektronoakseptor NO₂- guruhning kiritilishi esa, protonlar signalini kuchsiz maydonlar tomoniga siljiga olib keladi.



9-rasm. NiL¹·NH₃ – (a), NiL²·NH₃ – (b) kompleks birikmalarning DMSO-d₆ eritmasida olingan PMR spektrlari.

[19]-adabiyot mualliflari fikriga ko'ra, benzoilsirka al'degidining benzoilgidrazoni $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ ammiakli kompleksga nisbatan $\text{NiL} \cdot \text{Py}$ kompleks birikmaning PMR spektrida liganddagi chetki protonlar signallarining kuchsiz maydon sohasiga siljishi kuzatilgan. Bunda markaziy ionning d-orbitallari va piridin molekulasining π -orbitallari orasida d- π tipdagi $\text{Ni} \rightarrow \text{Py}$ dativ bog' hosil bo'lganligi haqida aytib o'tilgan.

7-jadval.

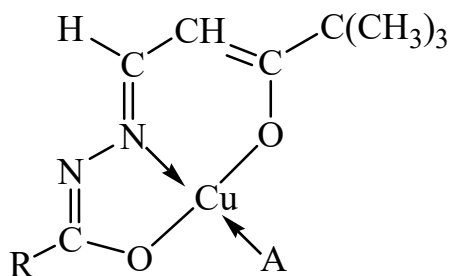
Formilpinakolin hosilalari asosida nikel(II) kompleks birikmalarining DMSO- d_6 eritmasida olingan PMR spektri parametrlari (δ , m.h.)

Birikmalar	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{H}-\text{C}=\text{N}$	$-\text{CH}=\text{$	R^1 protonlar signallari	A protonlar signallari
$\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$	0,96	5,18	5,12	7,22m; 7,64m	2,02
$\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$	0,96	5,12	5,03	3,05; 7,14m, 7,57m	2,08
$\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$	0,96	5,17	5,05	2,87; 7,06m; 7,50m	2,11
$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$	0,98	5,22	5,27	7,97m; 8,09m	2,06
$\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$	0,99	5,24	5,30	7,92m; 8,07m	2,10

3.2.2. Formilpinakolin *para*-almashingan aroilgidrazonlarining mis(II) komplekslari

H_2L^5 ning mis(II) kompleks birikmasi nikel(II) komplekslari kabi sintezi amalga oshirilgan [19, 63-66].

Nikel(II) va mis(II) kompleks birikmalari IQ spektrlarining to'liq o'xshashligi, shuningdek element analiz natijalari ularning quyidagi tuzilishga ega ekanligini tasdiqladi:



$\text{A}=\text{NH}_3$, $\text{R}=\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$). $\text{A}=\text{Py}$, $\text{n-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{CuL}^5 \cdot \text{Py}$).

Olingan kompleks birikmalar $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$ formula bo'yicha hisoblanganda 1,73-1,74 B.M. ga teng effektiv magnit momentiga ega bo'lib, u haroratga deyarli bog'liq bo'lmaydi. Bu metalloxelatning mustahkam ekanligidan dalolat beradi. Bu komplekslarning qattiq polikristall namunalari EPR spektrlarida quyi maydonlarda ($N \approx 1700$ e) "ta'qiqlangan" o'tishlarning chiziqlari mavjud emas. Magnit momentlarning bu ko'rsatkichlari shundan dalolat beradiki, komplekslarning barcha molekulari monomer hisoblanadi va ular orasida antiferromagnit almashinish ta'sirlar sodir bo'lmaydi [8, 19, 64-66]. Mis(II) komplekslarning elektron xossalari gidrazon fragmentidagi o'rinbosarlarning ta'siri EPR usuli bilan toluol yoki xloroform eritmasida xona haroratida o'rganildi.

Biz tomondan o'rganilgan yassi tekis-kvadrat tuzilishli komplekslar eritmalarida EPR ning izotrop spektrlariga ega bo'lib, ular oldinroq o'rganilgan birikmalarning spektrlariga o'xshash bo'ladi [19, 64-66] va mis(II) ning monoyadroli komplekslari uchun xarakterli hisoblanadi. Masalan, $\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmaning EPR spektri turli kenglik va intensivlikdagi to'rtta O'NS (o'ta nozik struktura) chiziqlariga ega bo'lib (10-rasm, a), ^{63}Cu va ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}} = 3/2$) yadrolarining superpozitsiyasi hisoblanadi. Bularning hammasi $[\text{N}_2\text{O}_2]$ atomlari *trans*-holatda joylashgan mis(II) kompleksining yassi-kvadrat tuzilishga ega ekanligini tasdiqlaydi.

Yadro spinining proeksiyasi uchun O'NS chiziqlarining turli kengligi Mak-Konnel relaksatsiya mexanizmi bilan tushuntiriladi, ularning parametrlari 8-jadvalda berilgan. Mis(II) ning barcha kompleks birikmalari izotrop spin-gamiltonian (SG) bilan ifodalanadi:

$$H = g \cdot \beta \cdot H_0 \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle I_{\text{Cu}} \cdot S + a_{\text{Nj}} \cdot I_{\text{Nj}} \cdot S \quad (1)$$

bu yerda g – elektron effektiv magnit momentining me'yori, o'lchovsiz g -faktor, ya'ni elektron magnit momentining uning to'liq burchak momentiga nisbati, u boshqacha Lande faktori deb ham nomlanadi (erkin elektron uchun $g = 2,002322$), β – Bor magnetoni, $S = 1/2$, $I_{\text{Cu}} = 3/2$ – mis atomi yadrosining spini, I_{N} – azot atomi yadrosining spini.

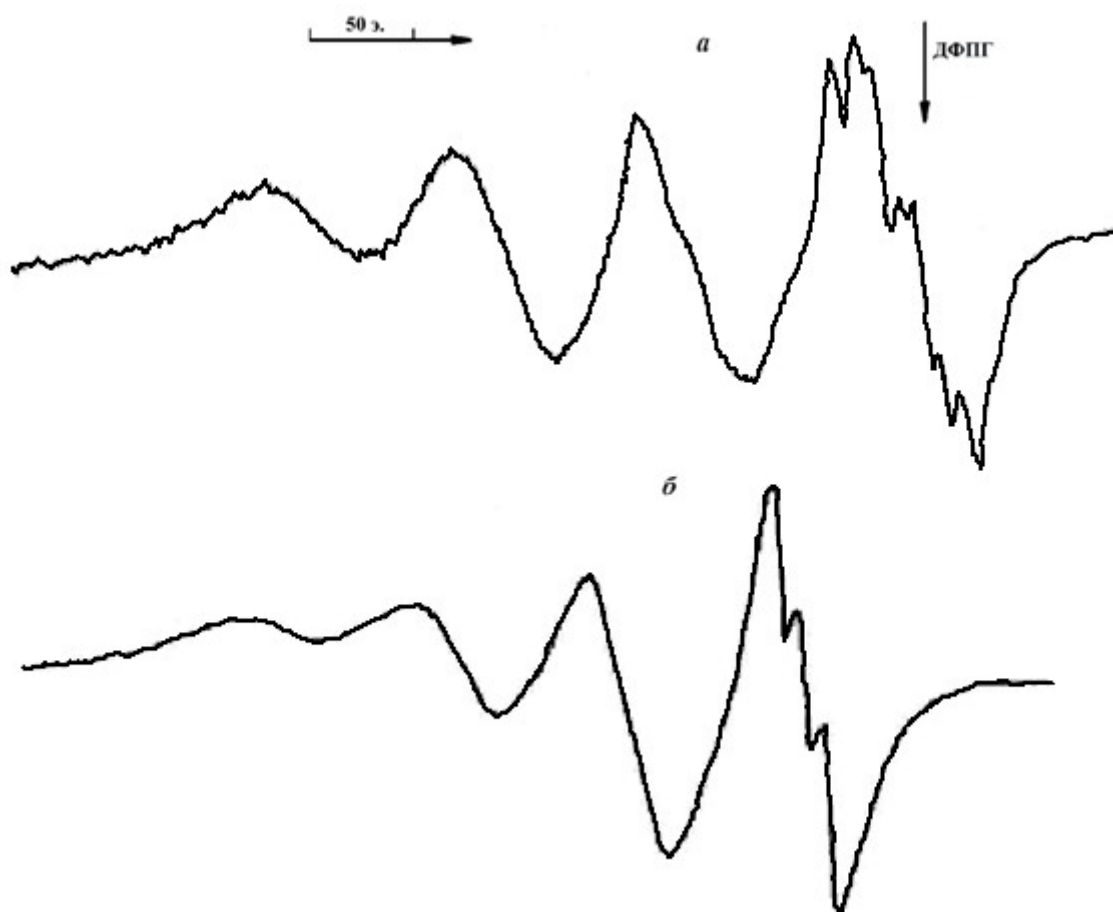
Mis(II) kompleks birikmalarining toluoldagi eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektrlari parametrlari

Birikmalar	$\langle g \rangle, \pm 0,0001$	$a_{\text{Cu}}, \pm 0,0001 \text{sm}^{-1}$	α^2
$\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$	2,0945	0,0087	0,78
$\text{CuL}^5\cdot\text{Py}$	2,0887	0,0088	0,77

Mis(II) kompleks birikmalari uchun EPR spektrlari chiziqlarining kengligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi [8, 19, 64-66]:

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

bu yerda m_i – mis atomi yadrosi spinining tashqi magnit maydon yo‘nalishi bo‘yicha proeksiyasi; α , β , γ – relaksatsion mexanizmlarga ta’sir etuvchi turli koeffitsientlar.



10-rasm. Formilpinakolin *para*-metilbenzoilgidrazoni asosidagi $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ kompleks birikmaning toluol eritmasidagi – (a) va piridin eritmasi – (b) da olingan EPR spektrlari.

Mis(II) ning o'rganilgan birikmalarida toq elektron B1g turdagi molekulyar orbitalda joylashadi.

$$\varphi_{B1g} = \alpha \cdot d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha'(\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2} \quad (3)$$

bu yerda α^2 va $(\alpha')^2$ –tegishli misning atom orbitallari ($d_{x^2-y^2}$) va ligandlarning atomlari (σ_i) koeffitsientlari.

Quyida berilgan (4) tenglamada α koeffitsientning semantik qiymatini toq elektronning $|d_{x^2-y^2}\rangle$ orbitalda bo'lish ehtimolligi sifatida uning kvadrati orqali ifodalash mumkin:

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

Unda $(\alpha')^2$ kattalik, tabiiyki, ligand atomlari orbitalida toq elektronning delokallanish darajasini aniqlaydi. Agar α^2 va $(\alpha')^2 = 0,5$ ga teng bo'lsa, kompleksdagi metall-ligand bog'lanish kovalent bo'ladi. Agarda $\alpha^2 = 1$ va $(\alpha')^2 = 0$ bo'lsa, unda bog'lanish xarakteri sof ion bog'lanishni namoyon qiladi. Bu koeffitsientlar bir-biri bilan quyidagicha bog'langan:

$$\alpha^2 + (\alpha')^2 - 2\alpha \cdot \alpha' \cdot S = 1 \quad (5)$$

bu yerda S – qoplanish integrali. Toq elektronning ligand yadrosi bilan izotrop o'ta nozik o'zaro ta'sir energiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi [8, 19]:

$$\langle a_N \rangle = \frac{4}{9} \pi \cdot \gamma_N \cdot \beta_0 \cdot \beta_N (\alpha')^2 |\rho_N(0)|^2 |S_Z \cdot I_Z| \quad (6)$$

bu yerda γ_N – azot atomlarining giromagnit nisbati, β_0 – Bor magnetoni, β_N – yadro magnetoni, $\rho_N(0)$ – azot atomi yadrosidagi 2S-orbitalning zichligi. Ta'kidlash joizki, $(\alpha')^2 = 0$ da toq elektron ligandlar atomida qisman bo'lsada, joylashmaydi va QO'NS yo'qoladi (10-rasm, 8-jadval). Nazariyaga muvofiq, xelatlovchi ligandning azot atomidan (a_N) parchalanish konstantasi ammiakning azot atomidan parchalanish konstantasidan ikki marta katta bo'lishi kerak. Ikkita noekvivalent azot atomlaridan QO'NS ning yomon ajralishi mis(II) ioni metallotsikli bilan qo'shni bo'lgan va yuqori elektromanfiylikka ega o'rinbosarlar ta'siri ostida

QO'NS chiziqlarining kuchli kengayishi bilan tushuntirilishi mumkin [8, 19, 64, 66]. Shuni ham ta'kidlash kerakki, koordinatsion sferasi N_2O_2 -*trans* tuzilishli birikmalar uchun azot va vodorod atomlaridan QO'NS (qo'shimcha o'ta nozik struktura) hamma hollarda ham ajralavermaydi (10-rasmdagi a va b ni taqqoslang). $CuL^5 \cdot NH_3$ ga nisbatan $CuL^5 \cdot Py$ kompleksning spektrida g-faktor va kovalentlik darajasi (α^2) ning kamayishi piridinining kattaroq elektromanfiyligi bilan tushuntiriladi, chunki $CuL^5 \cdot NH_3$ kompleks piridinda eritilganda u ammiak molekulasini o'rnini egallab, uni $CuL^5 \cdot Py$ ga aylantiradi. Mis(II) toq elektronining ko'proq delokallashtirish hisbiga uning $|x^2 - y^2\rangle$ orbitaldagi zichligi kamayadi, va binobarin, g-faktor qiymati ham pasayadi, garchi u mis atomi yadrosidan O'NS konstantasiga jiddiy ta'sir ko'rsatmaydi.

EPR spektrlari tahlili ko'rsatadiki (8-jadval), ligand molekulasini gidrazid fragmentidagi benzol halqasining *para*-holatiga elektron donor yoki elektron akseptor o'rinbosarlarning kiritilishi EPR spektrining xarakteriga sezilarli ta'sir qiladi. Shuningdek, ligandlar atomida toq elektronning nafaqat σ -bog'lar orqali, balki π -bog'lar, xususan piridinining π -orbitali va markaziy atomning d-elektronlari bo'yicha delokallashtirish ham sodir bo'lib, u nikel(II) kompleks birikmalariga o'xshash d- π -turdagi $Cu \rightarrow Py$ dativ bog'lanishning vujudga kelishini tasdiqlaydi) [8, 64-66]. Qutbsiz erituvchilar Ru, DMSO, DMFA kabi kuchli qutbli erituvchilar bilan almashtirilganda eritmalarining EPR spektrlarida o'zgarishlar ro'y beradi. $CuL^5 \cdot Py$ kompleks birikmaning piridindagi eritmasi uchun mis atomining O'NS konstantasi kamayadi va g-faktor ortadi, spektr kuchsiz maydonlar sohasiga siljiydi (10-rasm), ikkita azot atomlaridan QO'NS ajralsa, agar ular mavjud bo'lsa, oldin yomonlashadi, keyin esa yo'qoladi. EPR spektrlari ko'rinishi va parametrlarining bunday o'zgarishlari, bizning nazarimizda, erituvchi molekulasining qo'shimcha koordinatsion bog'lanishi hisobiga kompleks poliedrining o'zgarishiga bog'liq bo'ladi. Oldin erituvchi molekulasini mis ionining beshinchi holatiga, keyin oltinchi aksial holatiga birikadi va markaziy ionning koordinatsion sferasi yassi-kvadratdan tetragonal-piramida, keyin esa oktaedrik tuzilishga o'zgaradi.

Shunday qilib, o'tkazilgan IQ-, YaMR- va EPR spektrometrik tadqiqotlar natijasida aniqlandiki, ligandlar asosan halqali shaklda mavjud bo'ladi. Kompleks hosil bo'lishida pirazolin halqasining ochilishi sodir bo'ladi va ikki marta deprotonlangan ligand qoldig'i chiziql shaklda koordinatsion bog'lanib, besh va olti a'zoli metallotsikllarni hosil qiladi. Benzgidrazid fragmentining benzol halqasida *para*-holatda joylashgan o'rinbosarlar tabiati komplekslarning elektron tuzilishiga ta'sir ko'rsatadi, bu hodisa PMR spektroskopiya bilan nikel(II) komplekslari uchun, EPR usuli bilan mis(II) birikmalari uchun tasdiqlangan. O'zining donorlik xossalari va qutbliligi bilan farq qiluvchi turli erituvchilar muhitida mis(II) komplekslarining EPR spektrlari o'rganilganda shu narsa aniqlandiki, erituvchilarning donorlik xossasi ortganda kompleksning erituvchi molekulalari bilan addukt hosil qilishi sodir bo'lib, metall-xelatning kvadrat-piramidal konfiguratsiyasi oktaedrik konfiguratsiyaga o'tadi. Shuningdek, Ni(II) komplekslari kabi, Cu(II) birikmalari uchun ham markaziy ionning d-elektronlari va piridinining π -orbitallari o'rtasida $M \rightarrow Cu$ dativ bog'ning hosil bo'lishi ham aniqlandi.

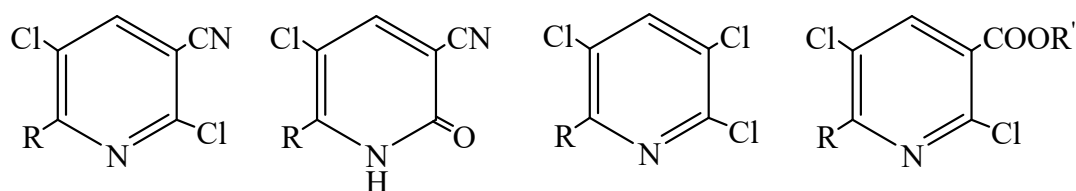
§ 3.3. Formilpinakolin hosilalari asosida olingan Ni(II) va Cu(II) kompleks birikmalarning katalitik xossalarini aniqlash

Bugungi kunda tadqiqotchilar tomonidan ketoal'degidlarning azot saqlagan nukleofil reagentlar bilan hosil qilgan benzoilgidrazonlari, shuningdek, ularning *para*-holatida *alkil*-, *alkoksi*-, *galogen*-, *nitro*- guruh saqlagan hosilalariga alohida e'tibor qaratishmoqda, chunki bu xildagi birikmalarni amalda qo'llanishi ularning muhim xossalari bilan belgilanadi [67-70].

Molekula tarkibida turli reaksiya qobiliyatga ega bo'lgan karbonil guruhning mavjudligi va yuqori ekstraksiya qobiliyati ularni gaz-suyuq xromatografiyasida, spektrofotometriya va lyuminessent analizda xelat hosil qiluvchi reagent sifatida qo'llaniladi [69, 71-75]. Ketoal'degidlar hosilalarining lantanoidlar (evropiy va prazeodim) bilan olingan komplekslari YaMR spektroskopiyasida "siljituvchi" reagent sifatida ham keng qo'llanilmoqda.

Mis(II) ionining ketoal'degidlari ko'pgina organik erituvchilarda yaxshi erigani uchun mis metalini aniqlash va ajratib olishda qo'l keladi. Bunday kompleks birikmalar katalizator sifatida ham muhim xossalar nomoyon qilib, kimyo sanoati turli tarmoqlarida keng qo'llaniladi. Biz taklif qilayotgan kompleks birikmalar ba'zi noorganik va organik reaksiyalarni faollashtirish xossasiga ega bo'lib hisoblanadi. Bunday katalizatorlar yaxshi eruvchanligi va eskirmasligi sababli reaksiyaga kirishadigan moddalar bilan bir fazada bo'lib, gomogen kataliz natijasida reaksiya ancha yumshoq sharoitda olib borilishi bilan ajralib turadi. [69-75]. Shularni inobatga olib, ketoal'degidlarning aroilgidrazon hosilalari asosida Ni(II) va Cu(II) ionlari bilan olingan kompleks birikmalarning kimyoviy reaksiyalardagi katalitik xossalari o'rganildi.

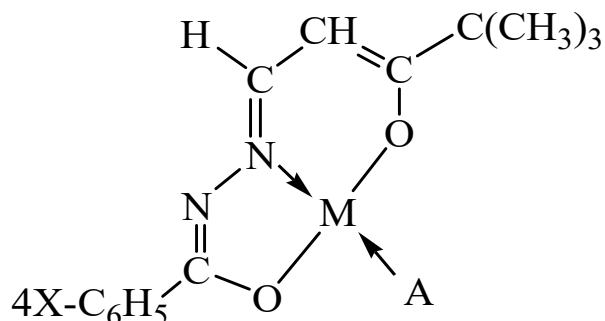
Karbon kislota nitrillarigan bo'lgan e'tibor ularning yuqori reaksiya qobiliyati, turli kimyoviy o'zgarishlar natijasida yangi turkum organik moddalar sinteziga imkon yaratish bilan belgilanadi. Ko'pgina nitrillar orasida polixloralmashigan karbon kislota hosilalaridan birinchi navbatda α -holatida xlor atomi tutgan birikmalari muhim ahamiyat kasb etadi. Molekula tarkibidagi bunday guruhlar bir-biriga ta'sir etib, ularning biologik faolligini oshiradi, boshqa tomondan ular asosida tarkibida xlor atomi tutgan chiziqli va geterotsiklik birikmalar yangi sinflarining sinteziga imkon yaratadi:



Ana shunday reaksiyalardan bir turkumi poligalogenidli nitrillarning to'yinmagan dienlar bilan o'zaro birikish reaksiyalaridir. Bu xildagi birikish reaksiyalarida an'anaviy ravishda mis(I) xlorid katalizator sifatida ishlatiladi. Ammo bu katalizatorning qo'llanishi ayrim salbiy oqibatlariga ham olib keladi:

- reaksiya natijasida qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi,
- dastlabki reagentlarning bir qismi smolaga aylanadi,
- erituvchi bilan dienlar o'zaro reaksiyaga kirishadi.

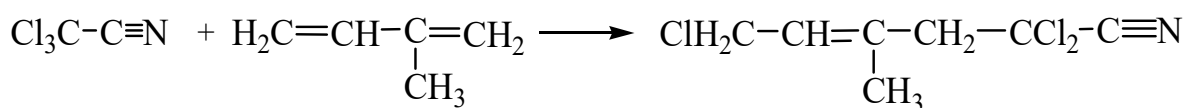
Bu reaksiyalar yuqori haroratlarda olib boriladi va erituvchi sifatida karbon kislotalar yoki spirtlarning nitrillari ishlatiladi. Shuning uchun ushbu birikish reaksiyalarida katalizator sifatida fluorli diketonlar, ketoal'degidlar aroilgidrazonlari asosida olingan Ni(II) va Cu(II) ionlarining kompleks birikmalaridan foydalandik:



M=Ni(II). X=H(NiL¹NH₃), *n*-CH₃OC₆H₄ (NiL²NH₃), *n*-(CH₃)₂NC₆H₄ (NiL³NH₃), *n*-NO₂C₆H₄ (NiL⁴NH₃); *p*-CH₃C₆H₄ (NiL⁵NH₃). A=NH₃.

M=Cu(II). X=*p*-CH₃C₆H₄ (CuL⁵NH₃), *p*-CH₃C₆H₄ (CuL⁵Py). A=Py.

Bu katalizatorlar dioxlorsirka kislota nitrili N≡CCHCl₂ (a), trixlorosirka kislota nitrili N≡CCl₃ (b), 2,2-dioxlorpropan kislota nitrili N≡CCl₂CH₃ (s), dioxlormalon kislota dinitrili (N≡C)₂CCl₂C≡N (d), dioxlorsian kislota metil efiri N≡CC(Cl)₂COOCH₃ (e) va dioxlorsian kislota etil efiri N≡CC(Cl)₂COOC₂H₅ (j) bilan butadien-1,3 va α, β-to'yinmagan karbonil birikmalarining o'zaro birikish reaksiyalarida sinab ko'rildi:



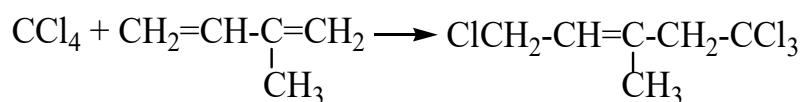
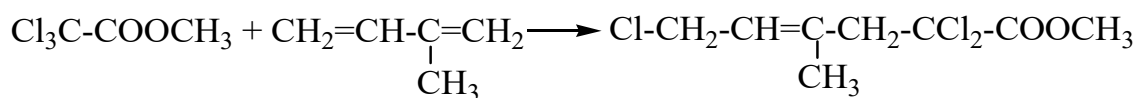
Bu reaksiyalar natijasida dien birikmalariga 1,4-birikish mahsulotlari sintez qilindi. Reaksiyalar inert atmosfera muhitida yoki kavsharlangan shisha idishlarda hamda reaksiyaga kirishadigan karbon kislota nitrili bilan dien o'zaro 1,5:1 nisbatda olib borildi. Reaksiya jarayoni gaz-suyuqlik xromatografiyasi yordamida nazorat qilib borildi va har 8-10 minutda reaksiyon aralashma tarkibi tekshirib turildi. Tajribalar jarayonida shu narsa aniqlandiki, Ni(II) komplekslari miqdori 10 mol % gacha olinganda ham poligalogenid : dien mahsulotlari 3:1 nisbatdan 1:3

hissa nisbatlarida va reaksiya harorati 80-140⁰C chegarasida bo‘lganda ko‘zlangan reaksiya mahsulotining unumi past bo‘lib, jarayon samarali natija bermadi. Ayni shu reaksiyalarda bu ionlarning tuzlari ham katalitik xossalarini namoyon qilmadi. Tajriba natijalariga ko‘ra olingan katalizatorlarning samaradorligi mis(I) xloridga nisbatan ancha past bo‘lishi kuzatildi.

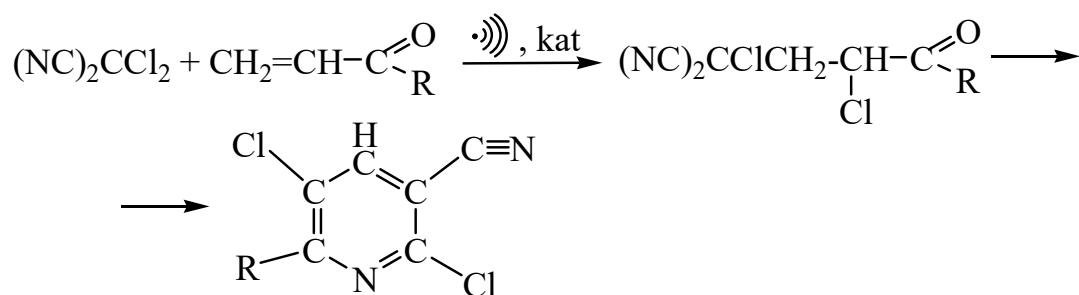
Birikish reaksiyalarida faqatgina $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ va $\text{CuL}^5\cdot\text{Py}$ kompleks birikmalar yuqori faollikka ega katalizator xossalarini ko‘rsatadi va katalitik xossa donor asos molekullari tabiati bilan uzviy bog‘liq ekanligi ham isbotlandi. Ammiak va piridin kabi donor molekullari tutgan kompleks birikmalarning katalitik xossalari CuCl darajasida ekanligi aniqlandi. $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ va $\text{CuL}^5\cdot\text{Py}$ katalizatorlari qo‘llanilganda, reaksiya aralashma 100 minut davomida qaynatilganda dastlabki reagentlarning asosiy miqdori smolalanish mahsulotiga aylandi. Bizning fikrimizcha, dien uglevodorodlarining polimerlanishi jarayonida bu xil komplekslar ingibitorlik xossalarini nomoyon qilmaydi va hosil bo‘lgan adduktlar parchalanib ketadi.

Tarkibida ammiak molekulasini tutgan kompleks birikmalar $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ katalizator sifatida qo‘llaniladigan eng yaxshi natijalar olindi va ularning samaradorligi yuqori ekanligi tajriba davomida isbotlandi. Bu jarayonda reaksiyaning asosiy mahsuloti sifatida alkadien bilan nitrillarning konversiyasi birikmalari olindi. Reaksiya natijalariga ko‘ra, olingan dastlabki dien uglevodorod qo‘shimcha polimerlanish o‘rniga, asosan, poligalogennitril bilan o‘zaro dimerlanadi. Kompleks birikmalar koordinatsion qurshovi *trans*- N_2O_2 bo‘lgan tekis-kvadrat geometrik tuzilishga ega. Mis (II) kompleks birikmalari $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ katalizator sifatida qo‘llanilganda, ularning konsentratsiyasi 0,5 mol % miqdorigacha kamaytirildi va reaksiya past haroratda (50-60⁰C) olib borildi. Buning natijasida dastlabki mahsulotlar to‘liq birikish reaksiyalariga kirishdi va sintez qilinishi rejalashtirilgan reaksiya mahsuloti unumdorligi 75-95% oralig‘ida bo‘ldi.

Ammiakli kompleks birikmalarning katalitik xossalari trixlorosirka kislota metil efiri va tetraxlorometanlarning izopren bilan birikish reaksiyalarida ham yuqori faollik nomoyon qildi:



Katalitik birikish reaksiyalarida reaksiyon aralashma ultratovush to‘lqinlari bilan nurlantirilganda oraliq mahsulot o‘rniga geterotsiklik birikma hosilalarini bevosita sintez qilish imkoniyati yaratildi. Dixlormalon kislota dinitrili bilan α , β -to‘yinmagan karbonilli birikmalarning o‘zaro birikish reaksiyalarida piridin hosilalaridan 2,5-dixlor-3-sian-6-metilpiridin ($\text{R}=\text{CH}_3$) va 2,5-dixlor-3-sian-6-propilpiridin ($\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$) sintez qilish imkoniyati amalga oshirildi:



$\text{R}=\text{CH}_3$ (2,5-dixlor-3-sian-6-metilpiridin),

$\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ (2,5-dixlor-3-sian-6-propilpiridin).

Olib borilgan tajribalarning tadqiqoti shu narsani ko‘rsatdiki, ammiakli komplekslardan katalizator sifatida foydalanish har qanday qutbli va qutbsiz erituvchilar muhitida ham reaksiya jarayonida dastlabki reagentlarning to‘liq konversiyasini ta‘minlaydi va olinishi rejalashtirilgan mahsulot unumdorligi yuqori ko‘rsatgichlarni (75-95%) tashkil etdi.

Shunday qilib, olib borilgan tadqiqotlar natijasiga ko‘ra:

- ammiakli kompleks birikmalardan $\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$ katalizator sarfi odatdagi 5-10 mol % o‘rniga 0,3-0,5 mol % gacha kamaytiradi;
- yuqorida keltirilgan katalitik birikish reaksiyalarini olib borish sharoitlarini optimallashtirish (50-60°C, ultratovush to‘lqinlari bilan nurlantirish) orqali

geterotsiklik birikma hosilalarini bevosita sintez qilish imkoniyatini beradi va reaksiya aralashmadan kerakli mahsulotlarni ajratib olishni osonlashtiradi;

– formilpinakolin aroilgidrazonlari asosida olingan mis(II) ioni kompleks birikmalaridan ammiakli hosilalari tarkibida CH_3 - guruh tutgan poligalogenidli nitrillarning tutash tizimli dienlarga birikish reaksiyasi jarayonida qulay va yuqori samaradorlikka ega katalizator sifatida qo'llash mumkin.

III bob bo'yicha qisqacha xulosalar

1. Formilpinakolin bilan para-almashingan aromatik kislota gidrazidlari o'zaro kondensatlanishidan olingan mahsulotlarining tuzilishi IQ- va YaMR- ^1H spektroskopiya usullari yordamida aniqlandi.

2. Olingan xelatlovchi ligandlar qattiq holatda gidrazon, qutbli erituvchida eritilganda o'rinbosarlarning tabiatidan qat'iy nazar, vaqt o'tish bilan chiziqli yyengidrazin tautomer shaklga o'tadi, ammo halqali pirazolin shakl kuzatilmadi.

3. Olingan organik birikmalar oraliq metallarning kompleks birikmalarini sintez qilish uchun tridentat ligandlar sifatida qo'llaniladi.

4. Kompleks hosil bo'lish jarayonida ligandlar halqa-zanjirli tautomerlanib, tutash besh- va olti a'zoli metallhalqa hosil qiladi, hamda Ni(II), Cu(II) ionlarning d-elektronlari bilan monodentat ammiak molekulasi piridinda eritilganda piridinga almashadi va piridinining π -orbitali orasida teskari d- π -dativ bog' hosil bo'lishi oqibatida metal-halqalar barqarorlashadi.

5. Formilpinakolin hosilalari asosida olingan Ni(II) va Cu(II) kompleks birikmalar katalitik xossaga ega ekanligi aniqlandi.

XULOSA

1. Klyayzen kondensatlanish reaksiyasi orqali yangi ketoal'degid formilpinakolin olindi va u asosida 5 ta yangi organik ligand hamda 7 ta Ni(II) va Cu(II) ionlarining kompleks birikmalari sintez qilindi. Ularning tarkibi element analiz, kristall holatda va eritmadagi tuzilishi IQ-, YaMR-¹H, EPR spektroskopiya, shuningdek, RSA usullari yordamida isbotlandi.

2. Erituvch tabiatini tanlash orqali formilpinakolin aroilgidrazonlarining har xil tautomet muvozanatlari olindi. Molekulaning atsil qismidagi o'rinbosarning fazoviy hajmini kattalashtirish halqali pirazolin shakl miqdorini kamaytirdi.

3. Kompleks hosil bo'lish jarayonida ligandlar halqa-zanjirli tautomerlanib, tutash besh- va olti a'zoli metallhalqaning elektron zichligi taqsimoti o'zgaradi hamda 3d-metallarning xelat kompleks birikmalarida markaziy ion va ikki karra deprotonlangan ligandning besh- va olti a'zoli metallhalqalar hosil qilishi aniqlangan.

4. Cu(II) ionining tekis-kvadrat tuzilishli ammiakli kompleks birikmalari piridinda eritilganda metallning d-elektronlari va piridinining π -orbitali orasida teskari d- π -dativ bog' hosil bo'lishi isbotlangan.

5. Ni(II) va Cu(II) kompleks birikmalarining *trans*-[N₂O₂] donor atomlardan iborat tekis-kvadrat tuzilishi IQ-, YaMR-¹H, EPR spektroskopiya va RSA usullari yordamida isbotlandi.

6. Formilpinakolin hosilalari asosida olingan Cu(II) kompleks birikmalarida katalitik xossalari yuqori ekanligi aniqlandi.

-

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Mirziyoev Sh.M. Tanqidiy tahlil, qat'iy tartib-intizom va shaxsiy javobgarlik – har bir rahbar faoliyatining kundalik qoidasi bo'lishi kerak. Mamlakatimizni 2016 yilda ijtimoiy-iqtisodiy rivojlantirishning asosiy yakunlari va 2017 yilga mo'ljallangan iqtisodiy dasturning eng muhim ustuvor yo'nalishlariga bag'ishlangan Vazirlar Mahkamasining kengaytirilgan majlisidagi ma'ruzasi, 2017 yil 14 yanvar. Sh.M. Mirziyoyev.- Toshkent: O'zbekiston. 2017. -104 b.

2. 2017 yil 23 avgustdagi “2017-2021 yillarda kimyo sanoatini rivojlantirish dasturi to'g'risida” gi PQ-3236 qarori

3. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 25 oktyabrdagi “O'zbekiston Respublikasining kimyo sanoatini tezkor rivojlantirish chora tadbirlari to'g'risida” gi PQ-3983 qarori

4. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.

5. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений // Вопросы физической органической химии.- Л.: Изд. ЛГУ, 1984.- Вып. 2.- С. 137-154.

6. Agrawal A., Sharma K.M. Synthesis and spectral studies of mixed ligand complexes of Co(II) with 5-nitrosalicylaldehyde and β -diketones, hydroxyaryl aldehydes or ketones // Pol. J. Chem.- 2007.- 81.- N 12.- P. 2081-2087.

7. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Ершов А.Ю., Лагода И.В. Гетероциклы на основе ароилуксусных альдегидов и SH-содержащих гидразидов // Журн. орг. химии.- 2009.- Т.45.- № 2.- С. 295-300.

8. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.

9. Алексеев В.В., Зеров А.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И. Взаимодействие ароилуксусных альдегидов с гидразидом 2-аминобензойной кислоты / Тез. докл. Третьей Всерос. научной конф. с междунар. участием

“Успехи синтеза и комплексообразования”.- Москва, Россия.- РУДН.- 21-25 апреля 2014.- С.102.

10. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Строение и таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы Республиканской научно-практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 99-101.

11. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно-практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100-летию со дня рождения академика К.С. Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014. С. 130-131.

12. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Синтез и строение ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы конференции молодых ученых «Актуальных проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю.Юнусова. Ташкент. 12 марта 2015.- С. 207.

13. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Анварова З.А. Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиши истикболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УЗМУ.- 105-107 бетлар.

14. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. Кетоальдегид ва кетоэфирларнинг хосилалари ва комплекслари / Материалы I Респ. конф. с международным участием “Зеленая химия в интересах устойчивого развития”.- СамГУ, Самарканд.- 26-28 марта 2012.- С. 242-243.

15. Zhang J.-P., Zhang J.-P., Zhang Y.-B., Lin J.-B., Chen X.-M. Metal Azolate Frameworks: From Crystal Engineering to Functional Materials // Chem. Rev.-2012. - V. 112.- P. 1001-1033.
16. Zou R., Abdel-Fattah A. I., Zhao H. Xu Y., Hickmott D. D. Storage and separation applications of nanoporous metal-organic frameworks // Cryst Eng Comm.- 2010.- V. 12.- P. 1337-1353.
17. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. Учеб. пособие для ВУЗов.- М.: Изд-во МГУ, 1999.- часть I.- 560 с.
18. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry. Brooks/Cole, C, Cengage Learning, 2014.- 958 p.
19. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.- Ташкент.- Нишон-ношир.- 2016.- 350 с.
20. Алексеев В.В., Якимович С.И., Гулий Н.С. и другие. Таутомерия и конфигурационная изомерия ацилгидразонов 1,3-дикетонов / Тез. докл. III Всерос. научной конференции с международным участием “Успехи синтеза и комплексообразования”.- Москва, Россия.- РУДН.- 21-25 апреля 2014.- С.188.
21. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Перфторалкилли β-дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари.- Тошкент.- “DIZAYN-PRESS” МЧЖ нашриёти.- 2013.- 340 б.
22. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия: уч. пособ.- М.: ИКЦ “Академ книга”.- 2007.- 487 с.
23. Milway V.A., Niel V., Abedin T.S.M., Xu Z., Thompson L. K., Grove H., Miller D.O., Parsons S.R. Octanuclear and Nonanuclear Supramolecular Copper(II) Complexes with Linear “Tritopic” Ligands: Structural and Magnetic Studies // Inorg. Chem. - 2004.- V. 43.- P. 1874-1884.
24. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений.- Москва.- Наука.- 1993.- 400 с.
25. Ларин Г.М. Взаимное влияние металлов и лигандов в координационных соединениях // Коорд. химия.- 1993.- Т.19.- № 5.- С. 335-357.

26. Кучкорова Р.Р. Комплексные соединения никеля, меди и цинка с производными фторированных β -дикетонатов: Дис. ... канд. хим. наук.- Т.: НУУ имени М. Улугбека.- 2007.- 140 с.

27. Конник О.В., Шульгин В.Ф., Замниус Е.А., Гусев А.Н., Минин В.В. Трехядерные комплексы меди(II) на основе салицилиденгидразона иминодиуксусной кислоты // Журн. неорг. химии.- 2015.- Т. 60, № 5.- С. 664-671.

28. Севинчова Д.Н., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка(II) с ацилгидразонами β -кетотальдегидов / Ёш олимлар ва талабаларнинг “XXI аср – интеллектуал авлод асри” шиори остида худудий илмий-амалий анжуман тўплами.- БухДУ.- Бухоро.- 2013 йил, 18-19 июнь.- 223-225 бетлар.

29. Конник О.В. Спейсерированные координационные соединения на основе ацилгидразонов салицилового альдегида и его аналогов. Дис. ... докт. хим. наук.- Симферополь, Крымский федеральный университет. 2017. 163 с.

30. Умаров Б.Б., Ларин Г.М., Якимович С.И., Минин В.В., Парпиев Н.А. Синтез и спектры комплексов меди(II) на основе ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журн.- 1993.- № 3.- С. 12-14.

31. Гайбуллаев Х.С., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И., Зерова И.В. Комплексы никеля(II) на основе ацил-, ароилгидразонов формилпинаколина и метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Узб. хим. журнал.- 1994.- № 3.- С. 12-16.

32. Якимович С.И., Зерова И.В. Таутомерия в ряду ацилгидразонов формилпинаколина // Журн. орг. химии.- 1991.- Т. 27.- Вып. 5.- С. 959-965.

33. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Турсунов М.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина // Бухоро давлат университети илмий ахбороти.- 2015.- №1.- 22-28 бетлар.

34. CrysAlisPro. Oxford Diffraction.- 2007.-Version 1.171.33.40.

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

36. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen, Germany, (1997). Siemens; XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.- 1994.

37. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Cryst. 2009. 42, 339-341.

38. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Особенности таутомерии в ряду смешанных ацилгидразонов формилпинаколина // IX международной научно-технической конференции: “Достижения, проблемы и современные тенденции развития горнометаллургического комплекса”.- НавГГИ, Навои. 12-14 июня. 2017.- С. 304.

39. Guo Y.-N., Chen X.-H., Xue S and Tang J.i. Modulating Magnetic Dynamics of Three Dy₂ Complexes through Keto-Enol Tautomerism of the o-Vanillin Picolinoylhydrazone Ligand // Inorg. Chem.- 2011.- V.50.- P. 9705-9713.

40. Huo L.-H., Lu Z.-Z., Gao S., Zhao H and Zhao J.-G. Bis-[μ-3-methoxy-salicyl aldehyde (4-methoxybenzoyl) hydrazonato] bis[pyridine copper(II)] methanol disolvate // Acta Cryst.- 2004.- V. E60.- P. m1636-m1638.

41. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты. Сборник материалов. XVIII Международной научно-практической конференции. Г. Новосибирск, 27 февраля 2015.- С. 151-172.

42. Tian H., Guo Y.-N., Zhao L., Tang J and Liu Z. Hexanuclear Dysprosium(III) Compound Incorporating Vertex- and Edge-Sharing Dy₃ Triangles Exhibiting Single-Molecule-Magnet Behavior // Inorg. Chem.- 2011.- V. 50.- P. 8688–8690.

43. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов Қ.Ғ. β-кетогидразонлар ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилиши // Бухоро давлат университети илмий ахбороти.- 2014.- №1.- 11-17 бетлар.

44. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка (II) с ацилгидразонами β-кетоальдегидов // Актуальные проблемы химической технологии. Материалы Республиканской научно-практической конференции. Бухара. 8-9 апреля. 2014.- С. 34-36.

45. Пакальнис В.А. Взаимодействие перфторалкилсодержащих 1,3-дикетонов с ацилгидразинами: регионаправленность и таутомерия продуктов конденсации. Дис. ... канд.хим.наук. Санкт-Петербург, СПбГУ. 2009. 170 с.

46. Chakrabarty R., Mukherjee P.S., Stang P.J. Supramolecular Coordination: Self-Assembly of Finite Two- and Three-Dimensional Ensembles // Chem. Rev.- 2011.- V. 111.- P. 6810-6918.

47. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Синтез и кристаллохимия комплексов Ni(II) с ароилгидразонами бензоилуксусных альдегидов // IX международной научно-технической конференции: “Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса”.- НавГГИ, Навои. 12-14 июня. 2017.- С. 303.

48. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г. Комплексы меди(II) с ацил- и ароилгидразонами формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида // Международная конференция “Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ” Посвящается 100-летию Национального университета Узбекистана и 80-летию со дня рождения профессора Т.С. Сирлибаева.- 14-17 ноября. 2018.- Ташкент.- С. 301-302.

49. Алиев З.Г., Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д., Кривенко А.П. Конденсация 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона с бензальдегидом // Журн.орг. химии.- Санкт-Петербург.- 2006.- Т. 42.- № 9.- С. 1425-1426.

50. Tursunov M. A., Avezov K. G., Umarov B. B. and Parpiev N. A. ¹H NMR Spectra and Crystal Structure of the Nickel(II) Complex with Ethyl 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoate Aroylhydrazones // Russian J. of Coord. Chem.- 2017.- Vol. 43.- No 4. P. 93-96.

51. Турсунов М. А., Умаров Б. Б., Авезов К. Г. Комплексы меди(II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Развитие науки и технологий. Научно–технический журнал.- 2018.- №2.- С.71-75.
52. Авезов К.Г. Синтез, строение и свойства комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) на основе производных фторированных β-дикетонов: Дисс.... доктора философии (PhD) по химическим наукам - Т.: НУУз.- 2018.- 120 с.
53. Алиев З.Г., Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д., Кривенко А.П. Конденсация 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона с бензальдегидом // Журн. орг. химии.- Санкт-Петербург.- 2006.- Т. 42.- № 9.- С. 1425-1426.
54. Chopin N., Médebielle M., Pilet G. Bidentate and Tetradentate β-Aminovinyl Trifluoromethylated Ketones and Their Copper(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Redox Chemistry // Eur. J. Inorg. Chem.- 2012.- P. 1093-1103.
55. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. Перевод с нем. языка под редакцией проф. Н.Н. Суворова.- М.: Химия. 2012.- С. 847-886.
56. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.
57. Gabbott P. (ed) Principles and Applications of Thermal Analysis.- Singapore: Wiley-Bleekwell.- 2008.- 480 p.
58. Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. Fundamentals of Analytical Chemistry. Brooks/Cole, C, Cengage Learning, 2014.- 958 p.
59. Robinson J.W., Frame E.M., Frame G.M. II. Undergraduate Instrumental Analysis Sixth edition / Marcel Dekker New York, 2005. - 1107 p.
60. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.
61. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракитин Ю.В. Исследование методом ЭПР слабых обменных взаимодействий в биядерных

комплексах меди(II) с ацилгидразонами салицилового альдегида // Известия Академии наук. Серия химическая.- 2001.- № 5.- С. 777-783.

62. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина // Бухоро давлат университети илмий ахбороти.-2019.- №1(73).- Б. 59-66.

63. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Формилпинаколин ва бензоилсирка альдегид ароилгидразонлари асосидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилишини ИҚ- ва ЭПР спектроскопияси орқали ўрганиш // НамДУ илмий ахборотномаси.-2019.- №1.- Б. 36-41.

64. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов С.А. Формилпинаколин бензоилгидразони асосида Cu(II) комплекс бирикмасининг тузилишини ўрганиш // Материалы Респ. научно-практической конференции: «Актуальные проблемы химии природных соединений» (к 110-летию акад. С.Ф. Юнусова. Ташкент. 19 марта 2019. С. 160.

65. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов С.А. Формилпинаколин бензоилгидразони асосида Cu(II) комплекс бирикмасининг тузилишини ўрганиш // Биоорганик кимё фани муаммолари. IX Респ. ёш кимёгарлар конференцияси материаллари I том.- НамДУ, Нам.. 26-27 апрель. 2019. Б. 33-34.

66. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Бахронова Д.А., Кароматов С.А. ЭПР спектроскопия комплексов меди (II) с ацил- и ароилгидразонами формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида // IV Всероссийская конференция “Химия и химическая технология: достижения и перспективы” 27-28 ноября 2018 г. С. 149.1-149.4

67. Кобраков К.И. Синтез и свойства нитрилов поликарбоновых кислот и продуктов их превращений. Дис. в форме научного доклада...докт. хим. наук. - М.: ГАНИГ имени И.М. Губкина.- 1993.- 64 с.

68. Юсупов В.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Касимов С.К и др. Синтез, строение и каталитические свойства биядерных комплексов Cu(II) и Ni(II) с

бис-5-окси-пиразолинами и ацилгидразон тиосемикарбазонами диацетила // Журн. общ. химии.- 1989.- Т. 59.- № 9.- С. 1944-1949.

69. K. Kanmani Raja, D. Easwaramoorthy, S. Kutti Rani, J. Rajesh, Y. Jorapur, S. Thambidurai, P.R. Athappan, G. Rajagopal. Synthesis, spectral, electrochemical and catalytic properties of Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes containing N, O donors // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.- 2009.- V. 303.- P. 52–59.

70. Кобраков К.И., Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Турсунов М.А. Фторли β-дикетонлар ацилгидразонлари комплекс бирикмаларининг каталитик хоссалари // БухДУ илмий ахбороти.- Бухоро.- 2012 йил, 4(48).- 4-7 бетлар.

71. Martin P., Steiner E., Streith J., Winkler T., Bellus D. Convenient approaches to heterocycles via copper-catalysed additions of organic polyhalides to activated olefins // Tetrahedron.- 1985.- V. 41.- № 19.- С. 4057-4078.

72. Pews R.G., Lysenko Z. Synthesis of halogenated pyridines the copper (I) chloride-catalyzed addition of polyhaloacetonitriles to olefins //The Journal of Organic Chemistry.- 1985.- V. 50.- №. 25.- С. 5115-5119.

73. Швехгеймер М.-Г.А., Кобраков К.И., Сычев С.С., Оппенгеймер В.Д. Синтез 5-замещенных нитрилов 2,2,4-трихлорпентановой кислоты // Журн. орг. химии.- 1988.- Т. 24.- № 1.- С. 100-103.

74. Raja K.K., Easwaramoorthy D., Rani S.K., Rajesh J., Jorapur Y., Thambidurai S., Athappan P.R., Rajagopal G. Synthesis, spectral, electrochemical and catalytic properties of Cu (II), Ni (II) and Co (II) complexes containing N, O donors // J. of Molecular Catalysis A: Chemical.- 2009.- V. 303.- №. 1.- P. 52-59.

75. Chaudhuri P., Hess M., Müller J., Hildenbrand K., Bill E., Weyhermüller T. & Wieghardt K. Aerobic oxidation of primary alcohols (including methanol) by copper (II)-and zinc (II)-phenoxyl radical catalysts // Journal of the American Chemical Society.- 1999.- Т. 121.- №. 41.- С. 9599-9610.

Karomatov Sardor Aminovichning ilmiy ishlar ro'yxati

1. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Структура и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина // Бухоро давлат университети илмий ахбороти.-2019.- №1(73).- Б. 59-66.
2. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Формилпинаколин ва бензоилсирка альдегид ароилгидразонлари асосидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилишини ИҚ- ва ЭПР спектроскопияси орқали ўрганиш // НамДУ илмий ахборотномаси.-2019.- №1.- Б. 36-41.
3. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов С.А. Формилпинаколин бензоилгидразони асосида Cu(II) комплекс бирикмасининг тузилишини ўрганиш // Материалы Респ. научно-практической конференции: «Актуальные проблемы химии природных соединений» (к 110-летию акад. С.Ф. Юнусова. Ташкент. 19 марта 2019. С. 160.
4. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Кароматов С.А. Формилпинаколин бензоилгидразони асосида Cu(II) комплекс бирикмасининг тузилишини ўрганиш // Биоорганик кимё фани муаммолари. IX Республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари I том.- НамДУ, Наманган. 26-27 апрель. 2019. Б. 33-34.
5. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Бахронова Д.А., Кароматов С.А. ЭПР спектроскопия комплексов меди (II) с ацил- и ароилгидразонами формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида // IV Всероссийская конференция “Химия и химическая технология: достижения и перспективы” 27-28 ноября 2018 г. С. 149.1-149.4.