

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

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
TABIIY FANLAR FAKULTETI**

KIMYO KAFEDRASI
5140500-kimyo ta'lim yo'nalishi

TO'XSANOV ISLOM PIRIMQUL O'G'LI
BITIRUV MALAKAVIY ISHI

**TRIFTORATSITILMETAN ATSILGIDRAZONLARI
BILAN Ni(II) KOMPLEKS BIRIKMALARINING
SINTEZI VA TUZILISHI**

Ilmiy rahbar

k.f.d., prof. B.B. Umarov

Himoya qilishga ruxsat etildi.

“ ____ ” ____ 2020 yil

Kafedra mudiri

k.f.n., dots. H.T. Avezov

Fakultet dekani

b.f.d., dots. H.T. Artiqova

Buxoro – 2020

MUNDARIJA

	KIRISH	4
	ADABIYOTLAR TAHLILI	
1.1.	Ftor tutgan β -dikarbonil birikmalarning atsilgidrazonlari sintezi va tuzilishi.....	9
1.2.	2-trifloratsetilsikloalkanon atsilgidrazonlari nikelli kompleks birikmalarining tuzilishini o'rganish	18
1.3.	Ftorli β -dikarbonil birikmalarning N,N-dialmashigan gidrazonlarini reaksion qobiliyati va ularning tuzilishi.....	22
1.4.	Ftor tutgan ketoefir hosilalari asosida olingan organik birikmalarning tuzilishini o'rganish	24
1.5.	1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning aroilgidrazonlari tadqiqi	26
1.6.	Aroiltrifloratsetilmetanlar atsilgidrazonlarining vanadilli kompleks birikmalari	28
	EKSPERIMENTAL QISM	
2.1.	Sintezda qo'llaniladigan reaktivlar va tadqiqot usullari	32
2.2.	Ftorli β -diketonlar sintezi.....	32
2.2.1.	Aroiltrifloratsitilmetan (1,1,1-triflormetil-4-fenilbutandion-2,4) sintezi ..	33
2.2.2.	<i>para</i> -xloraroiltrifloratsitilmetan (1,1,1-triflormetil-4(4-xlorfenil) butandion-2,4) sintezi.....	33
2.2.3.	<i>para</i> -metilaroiltrifloratsitilmetan (1,1,1-triflormetil-4(4-metilfenil)-butandion-2,4) sintezi	34
2.3.	Ftorli oddiy β -diketonlar aroilgidrazonlari sintezi.....	34
2.3.1.	Aroiltrifloratsetilmetan benzoilgidrazoni (L^1) sintezi.....	35
2.4.	Ftortutgan chiziqli β -diketonlar aroilgidrazonining nikelli kompleks birikmalar sintezi	36
	OLINGAN NATIJALAR TAHLILI	
3.1.	Aroiltrifloratsetilmetanlar atsilgidrazonlarisintezi va tuzilishi.....	37
3.2.	Aroiltrifloratsetilmetanlarning tuzilishi.....	37
3.2.1.	Aroiltrifloratsetilmetan hosilalari tautomeriyasi.....	38
	A) Gidrazon-5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi.....	38
	B) Yengidrazin 5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi.....	39
3.3.	Aroiltrifloratsetilmetanlar aroilgidrazonlar nikel(II) kompleks birikmalari tuzilishi	45
	XULOSA	52
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	53

«TASDIQLAYMAN»

Kafedra mudiri _____

«__»__2019_yil

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
BITIRUV MALAKAVIY ISHI BO'YICHA TOPSHIRIQ

1. Kafedra Kimyo

2. Ish mavzusi Trifloratsitilmetan asilgidrazonlari bilan Ni(II) kompleks birikmalarining sintezi va tuzilishi

3. Bajaruvchi To'qsonov Islom Pirimqul o'g'li

4. Ilmiy rahbar k.f.d., prof. B.B. Umarov

Universitetning 2019 yil №____ sonli buyrug'i asosida tasdiqlangan.

5. Yakunlangan ishning topshirish muddati 16.05. 2020 yil

6. Bitiruv malakaviy ishni bajarish uchun talabaga berilgan topshiriqlarning qisqacha mazmuni va bajarish muddati

a) Mavzuga oid adabiyotlar to'plami va ularni tahlil etish oktyabr 2019 yil

b) Ish uchun zarur reaktivlarni tozalash dekabr 2019 yil

s) Aroiltrifloratsetilmetanlarning aroilgidrazonlari sintezi fevral 2020 yil

d) Aroiltrifloratsetilmetanlar hosilalari asosida Ni(II) kompleks birikmalari sintezi mart 2020 yil

e) Sintez qilingan ligandlar va Ni(II) kompleks birikmalarining tuzilishini o'rganish aprel 2020 yil

j) Bitiruv malakaviy ishini himoyaga tayyorlash may 2020 yil

7. Chizmalar miqdori 9 ta jadval, 9 ta rasm, 11 ta sxema

8. Topshiriq berilgan vaqt 20.09 2019 yil

9. Bitiruv malakaviy ishi himoya qilingan kun _____

va davlat Attestasiya Komissiyasi tomonidan qo'yilgan baho _____

Bakalavr imzosi _____

KIRISH

Koordinatsion birikmalar kimyosining muhim masalalaridan biri oraliq metallar bilan ftorli diketonlarning turli xil azot tutgan yangi funksional almashingan organik ligandlar asosida d-metallarning kompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tarkibi, tuzilishi va xossalarini o'rganish zamonaviy koordinatsion birikmalar kimyosining asosiy yo'nalishlaridan biri bo'lib hisoblanadi. Ligandlar molekulasida ftor atomini kiritish ularni kompleks hosil qilish faolligini hamda ta'sir etish spektrini o'zgarishiga katta ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun ftorlangan birikmalar asosida kompleks birikmalarining olinishi, tuzilishi va xossalarini aniqlash ahamiyatli hisoblanadi.

Respublikamizda tabiiy va sintetik birikmalar xalq xo'jaligining turli sohalarida qo'llanilib kelayotgan ko'pgina preparatlarning asosi hisoblanadi. Mana shunday birikmalar qatoriga aroiltriflorasetilmetan asil- va aroilgidrazonlarini kiritishimiz mumkin. So'nggi yillar jahonda organik va noorganik kimyo sohasida olib borilayotgan ilmiy tadqiqotlar natijasi kimyo sanoati mahsulotlarini ishlab chiqarish va ularni iqtisodiyotning tarmoqlariga joriy etishga katta e'tibor qaratildi. Mazkur yo'nalishda amalga oshirilgan chora-tadbirlar asosida muayyan natijalarga, ayniqsa ekinlarini himoyalash va o'sishini tezlashtiruvchi yangi preparatlarni yaratishning ilmiy asoslarini yaratishga erishildi.

Ftorli birikmalarning ko'pchiligi o'zining xossalariga ko'ra yadro energetikasi, lazer texnikasi, kimyo sanoatida, qishloq xo'jaligi va tibbiyotda keng o'rin egallaydi. So'nggi yillarda xalq xo'jaligi va kundalik turmushning turli sohalarida ishlatiladigan ftororganik birikmalarning (monomerlar, sintonlar, sovutgich agentlari) sintezidan ko'ra har xil ftortutgan polifunktsional birikmalarning reaksiya qobiliyatini o'rganish va qo'llash uchun qulay bo'lgan murakkab tuzilishdagi molekularli yirik bloklarni yaratish usullariga e'tibor kuchaymoqda. Ko'zlangan maqsadlarni amalga oshirish uchun qo'llaniladigan

ftortutgan sintonlarning soni chegaralanganligi, ularning turli-tuman hosilalari sintezi kimyogar olimlarning diqqat-e'tiborlari ana shunday muammolarni hal etishga qaratilgan.

Ta'kidlash joizki, Respublikamizda qishloq xo'jaligi ekinlarini himoyalash, ularning o'sishini tezlashtiruvchi preparatlarni ishlab chiqarish yetarli darajada emas. Respublikamizda mahalliy xomashyolar asosida dori vositalarini yaratishni rivojlantirish yo'nalishida ilmiy izlanishlarni yuqori darajada tashkil etish va farmatsevtika bozorini sifatli dori vositalari bilan ta'minlash borasida keng qamrovli chora-tadbirlar amalga oshirilmoqda va natijada raqobatbardosh preparatlarni ham tabiiy xom-ashyolar ham organik sintez mahsulotlari asosida yaratish borasida muhim natijalarga erishilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasida «Farmatsevtika sanoatini yanada rivojlantirish, aholi va tibbiyot muassasalarining arzon, sifatli dori vositalari bilan ta'minlanishini yaxshilash» vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, tritsiklik xinazolin alkaloidlari va ularning tioanaloglarini muqobil sintezi, tuzilishi va reaksiya qobiliyatini o'ziga xos jihatlarini aniqlash, hamda tarkibida yangi farmakofor guruhlar va fragmentlar bo'lgan biologik faol moddalarni yaratishga yo'naltirilgan ilmiy-amaliy tadqiqotlar muhim ahamiyatga ega[1,2].

O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasida «Farmatsevtika sanoatini yanada rivojlantirish, aholi va tibbiyot muassasalarining arzon, sifatli dori vositalari bilan ta'minlanishini yaxshilash» vazifalar belgilab berilgan. Bu borada milliy iqtisodiyotning yetakchi tarmoqlarini, jumladan, kimyo sanoatini rivojlantirishda, yo'naltirilgan organik sintez asosida yangi ligandlar olish va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarini qo'llash dolzarb vazifalardan bo'lib, muhim ahamiyat kasb etadi. Ekin yerlari hosildorligini pasayib borishini bartaraf etadigan, qishloq xo'jaligi o'simliklarining hosildorligini oshirishga hissa qo'shadigan, arzon, sodda

tarkibli hamda atrof-muhit va iste'molchilarga salbiy ta'sir ko'rsatmaydigan stimulyatorlar yaratish bugungi kunning muhim masalalaridan hisoblanadi.

Ishning dolzarbligi. Kimyo sanoatida ftorlangan β -diketonlar hosilalari asosida kompleks birikmalarning maqsadli sintezini amalga oshirish muhim bo'lib, bu borada katalizatorlar, sovutuvchi agentlar, o'simliklarni o'stiruvchi moddalar, turli mikroorganizmlarga qarshi baktritsid va fungitsid preparatlarini olishda yuqori samara beradigan preparatlarni olishda yuqori samara beradigan mexanizmlarni ishlab chiqish, turli sharoitlarda reaksiya selektivligini oshirish masalalariga alohida e'tibor qaratilmoqda. Shu munosabat bilan oraliq metallarning kompleks birikmalarini olish uchun keng ko'lamdagi turli terminal o'rinbosarlar saqlagan ko'pfunksional polidentat ffortutgan ligandlarni sintez qilishning samarali usullarini yaratish dolzarb hisoblanadi.

So'nggi yillarda xalq xo'jaligi va kundalik turmushning turli sohalarida ishlatiladigan ftororganik birikmalarning (monomerlar, sintonlar, sovutgich agentlari) sintezidan ko'ra har xil ffortutgan polifunkstional birikmalarning reaksiya qobiliyatini o'rganish va qo'llash uchun qulay bo'lgan murakkab tuzilishdagi molekularli yirik bloklarni yaratish usullariga e'tibor kuchaymoqda. Ko'zlangan maqsadlarni amalga oshirish uchun qo'llaniladigan ffortutgan sintonlarning soni chegaralanganligi, ularning turli-tuman hosilalari sintezi kimyogar olimlarning diqqat-e'tiborlari ana shunday muammolarni hal etishga qaratilgan.

Ilmiy tadqiqot ishining asosiy mazmuni: bir tomonda trifortmetil o'rinbosari, ikkinchi tomondan aroil guruhi bo'lishi, β -diketonlarning reaksiya qobiliyatini keskin o'zgartiradi. Sintez qilingan erkin ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biofaolligi, kimyoviy va katalitik xossalari butunlay boshqa yo'nalishlarda o'zgarishini ta'minlaydi. Chunki markaziy atom ligandlarning donor atomlari bilan mustahkam donor-aksteptor bog'lar tizimi bo'ylab elektron almashinuv sodir bo'ladi. Natijada butun kompleks birikma molekulasida ichida yaxlit koordinasion sfera hosil bo'ladi va bu hodisa "koordinasion

birikmalarning elektron effekti” deyiladi. Elektron effekt ta’sirida olingan kompleks birikmalarning termodinamik va kinetik xossalari o’zgaradi. Metall aralashmalaridan ayrim ionlarni ajratib olish, bundagi ligandlarning selektivligini oshirish, tirik organizmlarni uchraydigan murakkab tuzilishdagi moddalar modellarini yaratish, ulardagi bioelementlarning ta’sirchanligini turli yo’nalishlarda o’zgartirish bu kundagi kimyogarlar oldiga qo’yilgan muhim muammolarning biri hisoblanadi. Shuning uchun ham bu xildagi polifunksional ko’p dentatli ligandlar bilan oraliq metallar koordinatsion birikmalari tadqiqoti sintetik kimyoning o’ta dolzarb muammosi hisoblanadi.

Ishning maqsadi:

- aroiltrifloratsetilmetanning benzoy kislota gidrazidi bilan o’zaro kondensatlanishidan 3d-metall ionlari bilan xelat kompleks birikmalar hosil qiluvchi tridentat organik ligandlar sintez qilish;
- aroiltrifloratsetilmetanlarni benzoil gidrazidlari orasidagi reaksiya sharoitini o’zgartirish natijasida kondensatlanish yo’nalishini isbotlash;
- olingan tridentat organik ligandni Ni(II) ionlari bilan ichki molekulyar kompleks birikmalarini sintez qilish;
- olingan yangi organik va noorganik moddalarning element analiz, tarkibi va tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullar yordamida tadqiq qilish;
- olingan kompleks birikmalarni kristall holatdagi va eritmadagi tuzilishini isbotlash.

Asosiy tadqiqot usullari: element analiz, IQ-, YaMR-¹H, rentgenstruktur analiz (RSA) tadqiqotlar.

Ishning ilmiy yangiligi: sanoat usulida ishlab chiqariladigan ftororganik reagentlar asosida polifunksional, poliftoralkil guruhi tutgan β-dikarbonil birikmalar sintezining yangi usullari o’rganildi. Aroiltrifloratsetilmetanning benzoilgidrazid bilan o’zaro reaksiyasi “yumshoq” sharoitda olib borilsa, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil (C₆H₅CO-) o’rinbosari karbonil guruhi

hisobidan, “qattiq“ sharoitda esa asosan trifloratsetil karbonili ($\text{CF}_3\text{CO-}$) yo'nalishida borishi ilk bora aniqlandi.

Klyayzen kondensatlanishi reaksiyasi β -diketonlar sintezining asosiy usuli hisoblanadi. Bunda katalizator sifatida natriy alkogolyati va erituvchi sifatida absolyut efir ishlatiladi. Uning o'rniga biz ushbu ishda katalizator sifatida litiy gidridni va erituvchi sifatida absolyut dietil efiri o'rniga esa alkanlardan ($\text{C}_5\text{-C}_7$) foydalanishimiz natijasida jarayon oson borganligi va bu usul samaradorligi, reaksiya unumi yuqori ekanligini ko'rsatdi.

Ishning ilmiy va amaliy ahamiyati shundan iboratki, aroiltrifloratsetil-metanning benzoilgidrazid bilan kondensatlanish mahsulot (H_2L) ning geometrik tuzilishi asosan: gidrazon, chiziqli yengidrazin va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shakllar muvozanatda bo'lishi aniqlandi. Aroiltriflorasetil-metanning benzoilgidrazoni kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi (CDCl_3) eritmasida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer muvozanatda, qutbli erituvchilar DMCO-d_6 dagi eritmasida tautomer shakl yanada murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo'lishi IQ- va ^1H YaMR-spektroskopiya usullari orqali tadqiq qilindi. 1 ta yangi ligand, 1 ta kompleks birikma monokristallari o'stirildi va uning tuzilishi RSA usulida tasdiqlandi. Kristall strukturalar ma'lumotlari Kembrij strukturalar bankiga (Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC) deponirlandi.

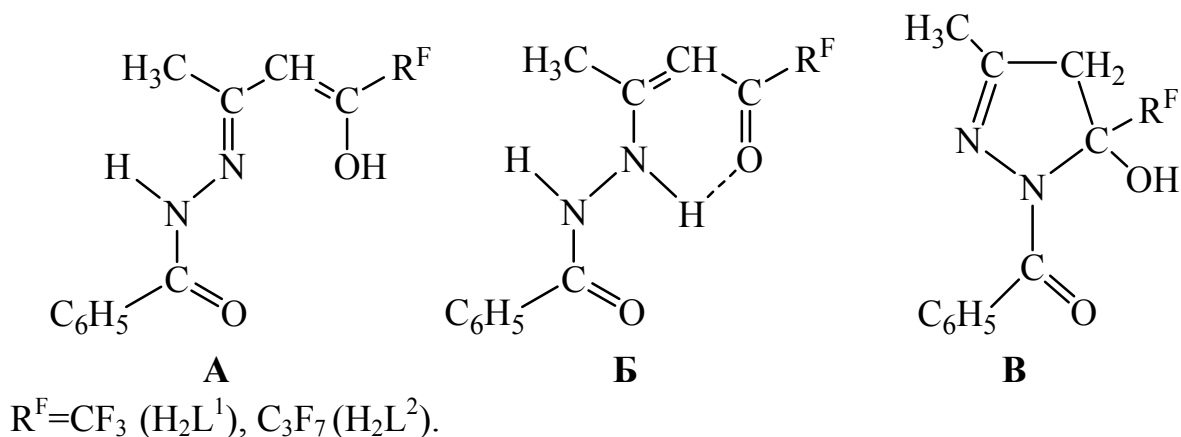
Ishning hajmi va tuzilishi. Bitiruv malakaviy ishi 61 betdan iborat bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlaridan tashkil topgan. Ishda 11 ta sxema, 9 ta jadval, 9 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 66 nomdagi adabiyotlardan foydalanildi.

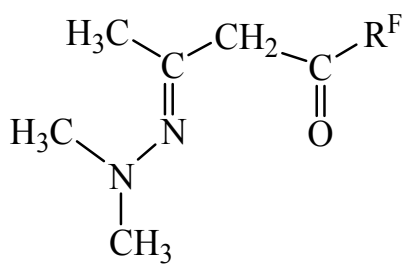
ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. Ftor tutgan β -dikarbonil birikmalarning atsilgidrazonlari sintezi va tuzilish

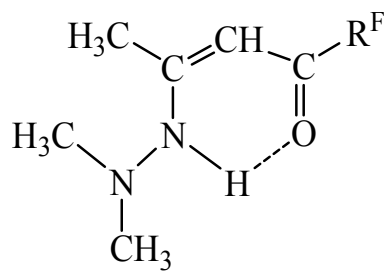
Ftorli 1,3-dikarbonil birikmalar hosilalari turli koordinatsion birikmalar sintez qilishda tridentat ligandlar sifatida keng qo'llaniladi. Chiziqli ftortutgan β -diketonlarning aromatik kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasidan triflormetil o'rinbosari tutgan 1,3-diketonlardan triflorasetilaseton eng sodda tuzilishdagi oddiy vakili olingan. Asilgidrazid bilan alkil o'rinbosariga qo'shni karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi. Ilgari aniqlanganidek, ftorlangan asetilaseton benzoilgidrazin bilan asetil funksiyasi orqali reaksiyaga kirishib, kristall holda va CDCl_3 eritmasida 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega bo'ladi. Qutbli DMSO-d_6 kabi erituvchilarda olingan PMR spektri ma'lumotlariga ko'ra tautomer muvozanat murakkablashib, chiziqli gidrazon va engidrazin shakllar hosil bo'ladi, ammo miqdor jihatdan bu tautomer shakllar yig'indisi spektr integral chiziqlari tahliliga ko'ra 7 % dan oshmaydi va eritmada halqa-chiziqli tautomer muvozanat vujudga keladi [3-5].

Ekvimolyar nisbatdagi triflorasetilaseton, pivaloiltrifloratseton hamda 1,1,1,2,2,3,3-geptaftorgeptandion-4,6 bilan benzoy kislota va uning hosilalari gidrazidlari spirtli eritmalarining ekvimolyar nisbatda o'zaro reaksiyasi natijasida tegishli organik ligandlar sintez qilindi. Bu ligandlar eritmada murakkab tautomer: gidrazon (A), engidrazin (B) va pirazolin (B) shakllarda bo'ladi.



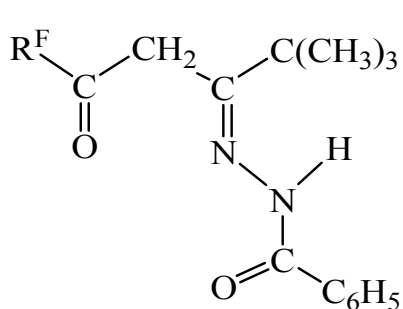


A

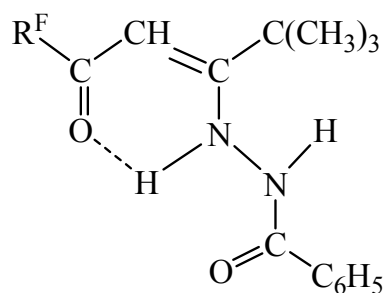


B

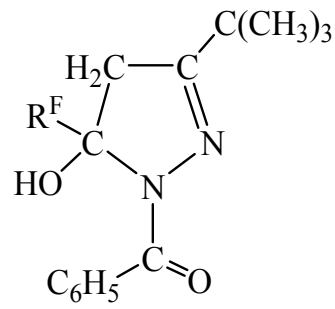
$R^F = CF_3$ (HL³)



A



B



B

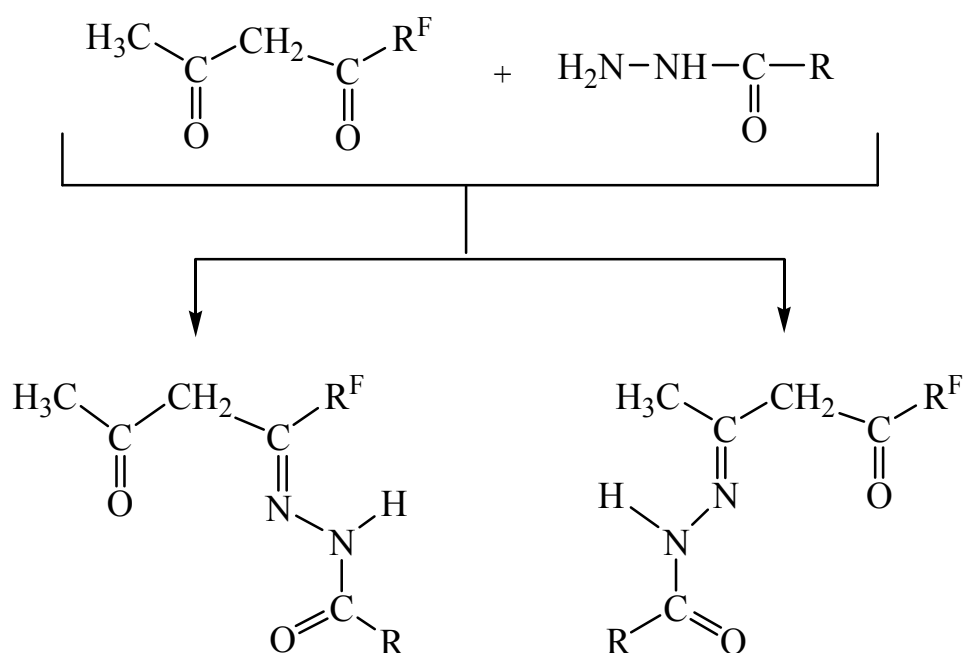
$R^F = CF_3$ (H₂L⁴), C_2F_5 (H₂L⁵).

Ayrim hollarda konfiguratsion farqlar ham uchrab turadi. Ftortutgan β -diketonlarning kondensatlanish reaksiyalari oddiy β -diketon reaksiyasiga nisbatan yumshoq sharoitda yuqori unum bilan boradi. Mualliflarning [5] fikricha, bu hodisa elektronoakseptor R^F -guruh ta'sirida keto-yenol tautomeriyasining oson enollanishi bilan belgilanadi, chunki bunga sabab, ftortutgan β -diketon molekulasida elektron bulut zichligining qayta taqsimlanishi o'zgarishi hisoblanadi. KBr bilan presslangan tabletkasida olingan IQ spektr natijalari tahliliga ko'ra H₂L¹ va H₂L³ ligandlari kristall holatida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tautomer shaklga ega bo'ladi. Spektrning 3400 cm^{-1} sohasidagi $\nu_{(O-H)}$ intensiv valent tebranish chastotasi va amid fragmentining 1660-1680 cm^{-1} sohasidagi $\nu_{(C=O)}$ yutilish chiziqlari bu fikrlarni tasdiqlaydi [6-8]. Tutash tizim hosil qiluvchi engidrazin (B) shaklning qo'shbog'lariga xos bo'lgan intensiv tebranishlar qayd qilindi, bular 1565 va 1600 cm^{-1} sohasidagi yutilishlar, intensivligi esa pastroq bo'lgan 1720 cm^{-1} sohasidagi tebranish chastotasi gidrazon (A) shaklning $\nu_{(C=O)}$

yutilishiga to'g'ri keladi. H_2L^3 organik moddasining qattiq holda asosan xelat ichki molekulyar vodorod bog'lanish hisobidan barqaror *sis*-engidrazin (B) shaklda mavjud bo'ladi.

Pivaloiltriflorasetonning benzoilgidrazin va tiosemikarbazid bilan kondensatlanish reaksiyasi boshqacha amalga oshishi bilan yuqoridagi jarayonlardan farq qiladi. Triflorasetilaseton yoki 1,1,1,2,2,3,3-heptaftorgeptandion-4,6 dikarbonil birikmalarining benzgidrazin va N,N-dimetilgidrazin orasidagi o'zaro nukleofil kondensatlanishi CH_3 - bilan qo'shni bo'lgan karbonil funksiyasi hisobidan amalga oshadi. Pivaloiltrifloraseton misolida bu reaksiya *uchlamchi*-butil guruh karbonili hisobidan kechadi. Reaksiyaning bunday noregiospetsifik borishi, ehtimol, CF_3 - guruhining $(CH_3)_3C$ - radikaliga nisbatan yuqori elektro-manfiyligi va fazoviy hajmi bilan belgilanadi [5-9]. Aks holda H_2L^4 , H_2L^5 ligandlarining IQ spektrida gidrazon (A) shaklga xos bo'lgan erkin karbonil guruhining valent tebranish chastotasi $1720-1740\text{ cm}^{-1}$ sohasida qayd qilinishi kerak edi. Barcha ligandlarning IQ spektrlarida C-F-bog'lariga xos bo'lgan tebranishlar mavjud. $1230-1236$, $1120-1130$ va $1040-1060\text{ cm}^{-1}$ sohalaridagi o'rta va yuqori intensivliklardagi yutilish chiziqlari C-F- bog'larining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos keladi. $750-770\text{ cm}^{-1}$ sohasidagi C-F- bog'larining elpig'ichsimon (γ_w), $530-550\text{ cm}^{-1}$ sohada kuchsiz yutilish aylanma (d) tebranishlariga taalluqlidir [5,10]. Triflorasetilaseton kabi ftorli β -diketonlar bilan gidrazidlarning kondensatlanishidan hosil bo'lgan H_2L^1 - H_2L^3 ligandlarning CH_3 - radikaliga qo'shni karbonil guruhi hisobidan olinishi elektronakseptor CF_3 - va C_3F_7 - guruhlar bilan bog'langan karbonil guruhida induksion δ^+ zaryadi borligi bilan tushuntiriladi [10-12]. Mualliflar tomonidan reaksiyaning bunday kechishi ikkinchi tomondan boshqacha ham asoslanadi. Reaksiya jarayonida (A) adduktining hosil bo'lish ehtimolligi ikkinchi (B) adduktga nisbatan oson kechsa ham, undan suv molekulasining ajralib chiqishi qiyinlashgan va reaksiya shu bosqichda to'xtaydi. Ikkinchi (B) addukti osonlik bilan suv ajratib, oxirgi mahsulotga aylanadi.

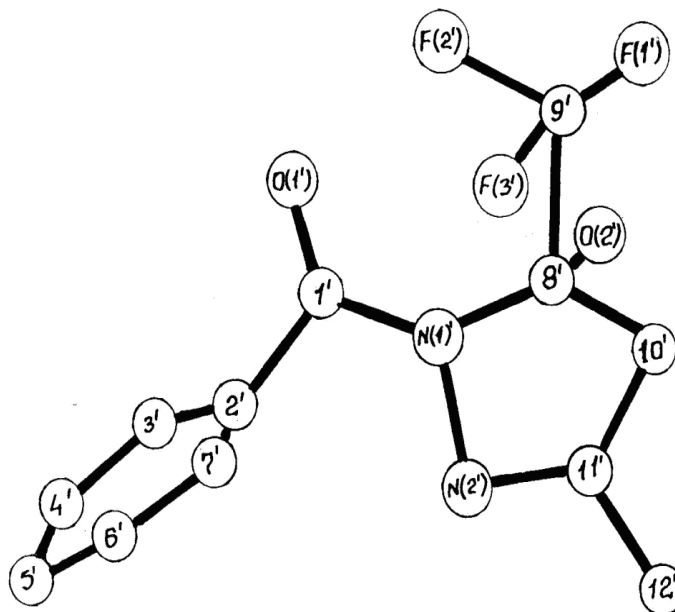
H_2L^4 va H_2L^5 ligandlarning IQ spektrlari ko'p jihatdan H_2L^1 - H_2L^3 spektrlarga o'xshasa ham, ayrim tebranish chastotalari bilan farq qiladi. H_2L^5 ligandining IQ spektrida 2950 cm^{-1} sohasidagi yutilish $(CH_3)_3C$ -guruhining $\nu_{(C-H)}$ valent tebranishiga xosdir. Yuqori chastotali sohadagi o'zgarishlar tiosemikarbazid qoldig'i aminoguruhi simmetrik va antisimmetrik valent tebranishi bo'lib, 3400 , 3310 , 3200 va 3145 cm^{-1} sohalarida nomoyon bo'ladi [5,10-14]. Ammo, alohida qayd qilish lozimki IQ spektroskopik tadqiqotlar yordamida olinga hulosalar kondensatlanish reaksiyasining triflorasetilaseton misolida CH_3 - yoki CF_3 -guruhlarga qo'shni karbonil hisobidan kechishini aniq ko'rsata olmaydi.



1-cxema

Triflorasetilaseton hosilalari bo'lgan H_2L^1 va H_2L^2 ligandlarning qattiq holatdagi tuzilishi haqidagi xulosalarga aniqlik kiritish maqsadida triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) metanol eritmasida qayta kristallandi. Tarkibi $C_{12}H_{11}N_2O_2F_3$ bo'lgan (H_2L^1) ligandning triklin kristallarini elementar yacheyka parametrlari: $a=8,651(4)$, $b=10,304(5)$, $c=15,228(8)\text{ \AA}$, $\alpha=88,74(4)$, $\beta=74,01(4)$, $\gamma=73,12(4)^\circ$, $V=1246(1)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, faz. guruh P1, $2\theta_{\max}=54^\circ$. 1-rasmdan ko'rinadiki, H_2L^1 molekulasi halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega. Molekulaning kristall yacheykasida 2 ta A va B alohida molekulalari bor. Har ikki

molekulaning besh a'zoli gidroksipirazolin N(1)N(2)C(5)C(4)C(2) va fenil halqalari amalda tekis tuzilishga ega (1-jadval).



1-rasm. Triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) kristall strukturasi.

Bu halqalardagi atomlarning “o’rtacha” tekislikdan og’ish qiymati tegishli ravishda 0,06 va 0,02 Å dan oshmaydi (1-jadval). Bu fragmentlar orasidagi dihedral burchak (A) molekulasida $52,5(3)^\circ$ va (B) molekulasida $72,2(1)^\circ$ ga teng, bu farq yacheykadagi kristallar joylashgan effekt bilan xarakterlanadi; kattaliklar ilgari talqin qilingan 5-gidroksi-2-pirazolin namunalari qiymatlariga mos keladi[5,12].

1-jadval

Triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) kristall strukturasi atomlarning “o’rtacha” tekislikdan og’ishi (Å)

Atomlar va ularning og’ishi, Å							
N(1)	N(2)	C(18)	C(10)	C(11)	O(2)*	C(9)*	C(12)*
-0,042	0,002	0,058	-0,056	-0,038	-0,913	1,452	0,172
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(6)	C(1)*	
0,010	-0,008	0,005	-0,004	0,006	0,006	0,170	
<i>Izoh: * – ushbu atomlar hisoblangan tekislik tarkibiga kirmaydi.</i>							

Triflorasetilaseton benzoilgidrazoni (H_2L^1) kristall strukturasidagi valent bog' kattaliklari va valent burchaklari

Bog'	d, Å	Bog'	d, Å
F(1) – C(9)	1,337(6)	F(2) – C(9)	1,360(6)
F(3) – C(9)	1,279(5)	O(1) – C(1)	1,210(5)
O(2) – C(8)	1,390(5)	N(1) – N(2)	1,405(5)
N(1) – C(1)	1,353(5)	N(1) – C(8)	1,489(6)
N(2) – C(11)	1,280(5)	C(2) – C(3)	1,367(6)
C(1) – C(2)	1,524(6)	C(2) – C(7)	1,389(6)
C(1) – C(5)	1,491(6)	C(4) – C(5)	1,380(8)
C(3) – C(4)	1,396(7)	C(8) – C(9)	1,549(7)
C(6) – C(7)	1,385(7)	C(10) – C(11)	1,525(7)
Burchak	ω , grad	Burchak	ω , grad
F(1)-C(9)-F(2)	105,9(4)	F(2)-C(9)-F(3)	108,3(4)
F(1)-C(9)-F(3)	107,6(4)	F(2)-C(9)-C(8)	109,8(4)
F(1)-C(9)-C(8)	110,1(4)	F(3)-C(9)-C(8)	114,8(4)
O(1)-C(1)-N(1)	121,5(4)	N(1)-C(1)-C(2)	118,5(4)
O(1)-C(1)-C(2)	120,0(4)	N(1)-N(2)-C(11)	107,5(4)
C(2)-C(8)-N(1)	115,7(4)	N(1)-C(8)-C(9)	108,7(4)
O(2)-C(8)-C(9)	108,5(4)	N(1)-C(8)-C(10)	102,6(4)
O(2)-C(8)-C(10)	110,8(4)	N(2)-N(1)-C(1)	124,0(4)
N(2)-C(11)-C(10)	115,1(4)	N(2)-n(1)-C(8)	112,2(3)
C(1)-N(1)-C(8)	123,0(4)	N(2)-C(11)-C(12)	122,0(4)
C(1)-C(2)-C(7)	117,6(4)	C(1)-C(2)-C(7)	122,8(4)
C(2)-C(3)-C(4)	122,1(5)	C(3)-C(4)-C(5)	118,9(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119,3(5)	C(5)-C(6)-C(7)	120,6(5)
C(6)-C(7)-C(2)	119,6(5)	C(7)-C(2)-C(3)	119,5(5)
C(8)-C(10)-C(11)	101,5(4)	C(9)-C(8)-C(10)	110,3(4)

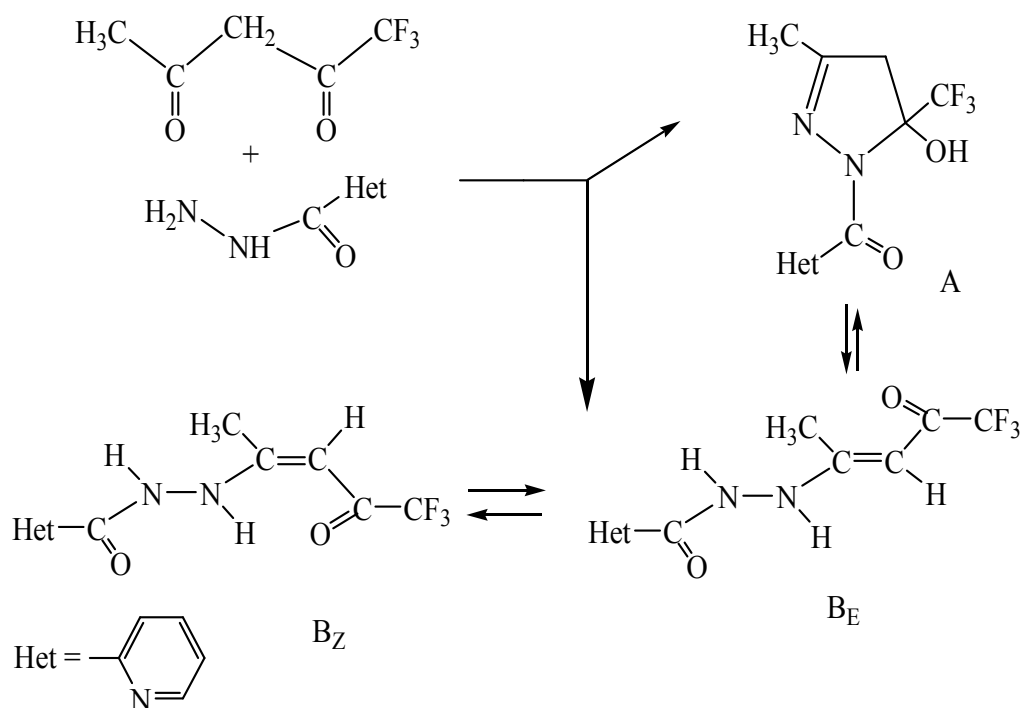
Molekuladagi N(1)N(2)C(1)O(1) torsion burchaklari tegishlicha $2,4^\circ$ (A) va $163,7^\circ$ (B) bo'lib, C(1)-O(1) bog' uzunligi 1,210 (A) va 1,223 Å (B) bilan ifodalanadi, C(2)-N(1) 1,280 (A) va 1,277 Å (B) kattaligi jihatidan qo'shbog'ga mos keladi, qolgan bog'lar ularning qiymatlariga ko'ra oddiy bog'larga to'g'ri keladi (2-jadval).

H₂L¹ ligand molekulasining boshqa xarakterli xususiyati shundaki, C–OH va C=O- guruhlarining hosil qilgan dihedral burchagi $2,76^\circ$ (A) va $8,1^\circ$ (B) ga teng, C(1)N(2)C(5)O(2) torsion burchak – $41,2^\circ$ (A) va $42,6^\circ$ (B). Bu burchak kattaliklari kristall molekula O(1)C(1)N(2)C(5)O(2) fragmentidagi C(5)–O(2)-bog'i C(5) atomining sp³-gibrod holati natijasida pirazolin halqasiga nisbatan fazoda qisman burilgan. HAr ikki (A va B) molekulaning bu qismida O(2)–H···O(1) IMVB hosil bo'lgan. C(5)–O(2)- bog' uzunligi 1,390(5) (A) va 1,352(5) Å (B), O(1)···O(2) orasidagi masofa 2,78(4) (A) va 2,80(3) Å (B) qiymatlari bilan ifodalanadi va ilgari e'lon qilingan ishlardagi kristallar parametriga mos keladi. H₂L¹ ligandning CDCl₃ eritmasida olingan PMR spektri parametrlariga ko'ra, molekula halqali (B) tuzilishga ega (1-sxema) va vaqt o'tishi bilan spektr shakli o'zgarmaydi. Birinchi molekula oksipirazolin halqasining 4-holatidagi C atomi protonlaridan AB-shaklidagi nosimmetrik dublet signallar (δ_A 2,87-3,34 va δ_B 3,08-3,20 m.h., J=19 Gts) qayd qilindi, 5-holatdagi C atomi bilan bog'langan OH-guruh protoni δ 5,45 m.h. maydonida rezonanslashadi. CH₃-guruh protonlari singlet δ 1,98 m.h. va fenil halqasining beshta protoni δ 7,25 va 7,50 m.h. maydonida multiplet signallar shaklida kuzatiladi.

PMR spektroskopik tadqiqot natijalariga ko'ra, TFAsAs dimetilgidrazoni (H₂L³) eritmada gidrazon (A) va engidrazin (B) tautomer shakllarni namoyon qiladi. Bu fikrimizning isboti sifatida PMR spektrdagi δ 5,42 m.h. maydonda vinil protoni, (CH₃)₂N- fragmenti protonlaridan δ 2,59 m.h. va iminoguruh protonidan δ 11,74 m.h. maydondagi rezonans signallarini dalil qilib ko'rsatish mumkin.

H₂L⁴ va H₂L⁵ ligandlarining CDCl₃ eritmasida olingan PMR spektri parametrlari ularning 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda barqaror ekanligini anglatadi. H₂L⁴ ligandining CDCl₃ va DMSO-d₆ eritmalaridagi PMR spektri vaqt

birligida o'zgarmaydi. Halqali (B) shakl barqarorligi molekuladagi OH-guruh va C=O- funktsiyasi orasida IMVB hosil bo'lishi, hamda C=N- bog', ikkinchi azot atomining erkin elektron jufti va benzoil radikalidagi C=O- bog'larining o'zaro π - p - π - tutash tizim hosil qilishi bilan izohlanadi. β -diketon qoldig'idagi C=N- fragmenti bilan bog'langan katta hajmli $(CH_3)_3C$ - guruh ham sterik faktor hisobidan tautomer muvozanatini halqali shakl tomonga siljitadi [5, 14-17]. H_2L^1 , H_2L^4 va H_2L^5 ligandlarining PMR spektri shakli va parametrlari bir-biriga yaqin bo'lgani uchun ularni batafsil muhokama qilish kerak emas. Ftorlangan β -diketonlar geteroaromatik kislota gidrazidlari bilan kondensatlanganda ham reaksiya yo'nalishi va tautomer muvozanatga uncha ta'sir etmaydi, ammo ftorli 1,3-dikarbonil birikmalarning 2-piridinkarbon kislota gidrazidi bilan o'zaro reaksiyasi mahsulotlari orasida asosan ichki molekulyar vodorod bog' (IMVB) yordamida barqarorlashgan engidrazin (V) shaklda bo'lishi bilan farqlanadi. Masalan, trifloratsetilatsetonning 2-piridinoidgidrazid bilan (2-sxema) ekvimolyar nisbatdagi absolyut metanolli eritmalari xona haroratida aralashtirilganda kristall mahsulot ajratib olindi. Yangi tayyorlangan deyteriylangan xloroformdagi eritma PMR spektrining parametrlariga ko'ra reaksiya mahsuloti tutash tizimli engidrazin (B_Z) shaklda bo'ladi.



Triflorasetilasetonning 2-piridinoilgidrazid bilan (2-sxema) ekvimolyar nisbatdagi absolyut metanolli eritmaları xona haroratida aralashtirilganda kristall mahsulot ajratib olindi. Yangi tayyorlangan deteriylangan xloroformdagi eritma PMR spektrining parametrlariga ko'ra reaksiya mahsuloti tutash tizimli yengidrazin (B_Z) shaklda bo'ladi.

Spektr natijalariga ko'ra CH_3 -guruh uchta protonlarining intensiv singlet signali δ 2,19 m.h. maydonida qayd etildi. Molekulaning aminovinilketon qismidagi vinil ($C=CH$) protoni δ 5,56 m.h. va gidrazin qoldig'i ($N-NH$) kuchsiz (δ 11,95 m.h.) maydonda rezonanslashadi. Piridin halqasining to'rtta protonlaridan birmuncha kengaygan multiplet signallar δ 7,55-8,61 m.h. oralig'ida kuzatilsa, amid ($HN-CO$) fragmentidagi bitta protondan kengaygan signal δ 9,83 m.h. sohasida kuzatiladi. Shu eritma bir necha kunga qoldirilib, vaqt o'tishi bilan qayta olingan PMR spektri shakli butunlay o'zgaradi, uning natijalariga ko'ra kristall holdagi engidrazin (B_Z) shakl asta-sekin yo'qoladi va to'liq 5-gidroksi-2-pirazolin (A) tautomer shaklga o'tadi. PMR spektrida halqali pirazolin tautomer tuzilishini ifodalovchi signallar majmuasi kuzatiladi. Umumiy intensivligi ikkita protonga mos keluvchi spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) $J=18,1$ Gts bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet ko'rinishdagi δ 3,09 va 3,36 m.h. da qayd etilgan signallar halqali (A) shaklning metilen guruhi protonlariga, intensivligi uchta protonga teng bo'lgan δ 2,06 m.h. singlet signal molekulaning b-diketon qismidagi CH_3 -guruh protonlariga, δ 5,7-6,8 m.h. sohasidagi intensivligi bitta protonga teng bo'lgan signal pirazolin halqasi 5-uglerod atomi bilan bog'langan OH- guruhiga, δ 7,45: 7,86 va 8,56 m.h. maydonidagi integral intensivligi 1:2:1 nisbatdagi kengaygan multiplet signallar 2-piridinoilgidrazid qoldig'idagi piridin halqasining to'rtta protonlariga tegishlidir. Bu ma'lumotlar to'g'riligi haqidagi xulosani tasdiqlash uchun triflorasetilatseton 2-piridinoilgidrazoni YaMR ^{13}C spektri tahlil qilindi. Pirazolin halqasining CF_3 -guruhi bilan bog'langan 5-uglerod atomiga taalluqli bo'lgan kvartet signal δ 92,32 m.h. (SSTK $J=33,7$ Gts, tegishli uglerod atomi va qo'shni uchta fluor atomi yadrolarining o'zaro spin-spin ta'siri) sohada kuzatiladi.

CH₃-guruhining uglerod atomi δ 16,17 m.h., pirazolin halqasidagi metilen uglerodi δ 49,09 m.h., CF₃- guruh uglerod atomi δ 123,67 m.h., amid guruh (C=O) uglerodi δ 170,22 m.h., piridin geterohalqasining C atomlari δ 126,71-148,88 m.h. maydonida rezonanslashadi. Olib borilgan spektroskopik tadqiqot ishlari kondensatlanish mahsuloti sifatida olingan engidrazin (BZ) shaklidagi moddaning eritmada vaqt o'tishi bilan halqali pirazolin shaklga o'tishini isbotladi va ilgari olingan natijalarga to'liq mos kelishi bilan asoslanadi[5]. Natijada olib borilgan spektral tadqiqotlar va RSA xulosalari bilan shu narsa isbotlandiki, ftorli b-diketonlar bilan atsilgidrazidlar kondensatlanish reaksiyasi yo'nalishi TFAsAs o'rinbosarlarining elektron va sterik xossalari bilan belgilanadi. Pivaloiltrifloratsetonning benzgidrazid va tiosemikarbazid bilan kondensatlanishi ancha qiyin kechib, (CH₃)₃C- guruhga qo'shni karbonili yo'nalishida amalga oshadi. Chunki triflormetil guruhining elektronaktseptorligi va sterik ta'siri (CH₃)₃C- guruhga nisbatan kuchliroq ta'sir etadi va reaksiya yo'nalishini belgilaydi.

1.2. 2-trifloratsetilsikloalkanon atsilgidrazonlari nikelli kompleks birikmalarining tuzilishini o'rganish

Nikel(II) atsetatining ammiakdagi eritmasi bilan H₂L¹–H₂L³ ligandlar spirtidagi eritmalarining o'zaro ekvimolyar nisbatda ta'siri natijasida NiL·NH₃ tarkibli kompleks birikmalar sintez qilindi. Olingan kompleks birikmalarning IQ spektri erkin ligandlarning IQ spektridan keskin farq qiladi. Chunonchi, erkin ligandlarning karbonil va gidroksil guruhlari uchun xos bo'lgan 1660-1670 va 3500 sm⁻¹ sohasidagi tebranish chastotalari kompleks birikmalarning spektrida kuzatilmaydi. Bu o'zgarishlar kompleks birikma hosil bo'lish jarayonida ligandlarning qayta guruhlanishi va deprotonlanishini anglatadi [5, 18-22]. IQ spektr va element analiz natijalariga ko'ra kompleks hosil bo'lish jarayoni quyidagicha kechishi haqida xulosa chiqarildi (3-sxema):



Olingan kompleks birikmalarning kristall holdagi tuzilishi haqidagi xulosalarni yana bir karra isbotlash uchun $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasi qayta kristallanib, RSA usuli bilan talqin etildi va uning amalda ikki metallhalqadan iborat tekis-kvadrat tuzilishi isbotlandi. O‘stirilgan $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{F}_3\text{Ni}$ kristallarning ($M=387,03$, $F(000)=398$) yacheyka parametrlari $a=7,787(10)$, $b=10,428(2)$, $c=11,178(2)$ Å, $\alpha=108,58(2)^\circ$, $\beta=90,14(2)^\circ$, $\gamma=110,57(2)^\circ$, $V=798,98(2)$ Å³, $\rho_{\text{naz}}=1,609$ g/sm³, $Z=2$, fazoviy guruhi $P1$, $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$. Skanirlash θ intervali $1,94$ dan $24,94^\circ$ gacha, indekslar diapazoni $0 \leq h \leq 8$, $-12 \leq k \leq 11$, $-13 \leq l \leq 13$, kristall yacheyka o‘lchami $0,5 \times 0,4 \times 0,3$ mm [22-25].



Nikel bilan bog‘langan ligand qoldig‘ining donor kislorod atomlari bir-biriga nisbatan trans-holda joylashgan. Ni–O(1) 1,798 va Ni–O(2) 1,831 Å bog‘ uzunligi koordinatsion qurshovi Ni[trans-N₂O₂] bo‘lgan o‘xshash kompleks birikmalardagi shu kabi bog‘larga mos kelsa ham, ammo bir kompleks birikma kristallari bog‘laridan Ni–O(1) 1,833 Å [280,342], Ni–O(1) 1,840 Å, Ni–O(1) 1,85 Å va koordinatsion qurshovi Ni[N₂O₂P] bo‘lgan Ni[H₃COOCC(NNCOC₆H₅)–CHCOC(CH₃)₃]PPh₃ kompleksdagi Ni–O(2) 1,85 Å bog‘idan farq qiladi. NiL⁴·NH₃ kompleksi kristallarining Ni–N(1) 1,790 bog‘ uzunligi xuddi shunday Ni–N(1) 1,85 Å va 1,90-1,99 Å bog‘laridan ancha kichik bo‘lsa ham, boshqa bir qator kristallarning Ni–N(1) bog‘ kattaligiga mos keladi [5,20,21] .

Markaziy ion olti a‘zoli metallhalqa “o‘rtacha” tekisligidan -0,055Å va besh a‘zoli halqadan -0,0046Å miqdorida qisman og‘gan. Bu ikki metallhalqalar o‘zaro tutashgan bo‘lib, ular orasidagi burchak 3,62° ga teng. Ligand qoldig‘i hosil qilgan har ikki metallhalqalardagi tutash tizim hosil qiluvchi oddiy bog‘lar C(1)-O(1), N(1)-N(2), C(2)-C(3), C(9)-O(2) tegishli ravishda 1,30; 1,40; 1,43; 1,30 Å ga teng bo‘lsa, C(9)-N(2), C(3)-N(1), C(1)-C(2) qo‘sh bog‘lari 1,35; 1,35, 1,38 Å kattaligi bilan ifodalanadi. Besh a‘zoli metallhalqa bilan fenil halqasi orasidagi diedral burchak 13,21° bo‘lib, bu ularning o‘zaro koplanarligidan darak beradi. Besh- va olti a‘zoli metallhalqalar va aromatik yadrolarning o‘zaro koplanarligi ularning psevdoaromatik tizim hosil qilishi uchun imkoniyat yaratadi [5,26-30]. Shuni alohida qayd qilish lozimki, fenil halqasi bilan besh a‘zoli metallhalqa orasidagi tekisliklarining o‘zaro fazoviy koplanarligi hamisha ham kuzatilmaydi va ular orasidagi og‘ish burchagi ancha katta bo‘lib, bir xil birikmalarda 52,5° va ba‘zan 50° ni [29] tashkil etadi.

Kristall molekulasining o‘ziga xos xususiyatlaridan biri shundaki, markaziy atom bilan koordinatsion bog‘ hosil qilgan NH₃ ning 2ta H atomlari elektrondonor F(3) [-x, -y+2, -z+1] va qarama-qarshi joylashgan O(2) [-x, -y+2, -z] atomlari bilan o‘zaro MAVB hosil qiladi. Bu vodorod bog‘lar markaziy simmetriyaga ega bo‘lgan dimer molekulalarning paydo bo‘lishiga olib keladi [30]. Bu dimerlardagi vodorod bog‘ kattaliklari: N(3)–H(3A) (0,890 Å), H(3A)···F(3)

(2,604 Å), N(3)–H(3A)···F(3) (3,396 Å) va N(3)H(3A)F(3) burchagi 148,60° ga teng bo'lsa, ikkinchi vodorod bog'i qisman birinchisidan farq qiladi: N(3)–H(3B) (0,890 Å), H(3B)···O(2) (2,123 Å), N(3)–H(3B)···O(2) (3,005 Å) va N(3)H(3V)F(3) burchagi 170,52° kattalikka ega. Bu o'z navbatida markaziy simmetriyali dimer “dastalari” hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Nikel(II) kompleks birikmalarining YaMR-¹H spektri va diamagnit xossalari ularning eritmadagi tuzilishi tekis-kvadrat koordinatsion qurshovga egaligini isbotlaydi.

Shuni qayd qilish lozimki, kompleks birikmalarning YaMR-¹H spektri tegishli ligandlarning YaMR-¹H spektridan keskin farq qiladi. Misol tariqasida NiL⁷·NH₃ kompleks birikmasining CDCl₃ eritmasida olingan YaMR-¹H spektrini tahlil qilinganda, erkin ligandning engidrazin tautomer shakl protonlariga xos δ 9,51 va 11,85 m.h. sohadagi intensivligi bir xil bo'lgan –NH–NH–fragmentining ikkita protonlarining singlet signallari kompleks birikmaning PMR spektrida qayd qilinmaydi. β-diketon fragmentidagi siklopentanon halqasi –CH₂–guruhining protonlari δ 1,62 m.h. maydonda multiplet signal tarzida qayd qilindi.

Benzoilgidrazid fragmentidagi fenil halqasining protonlari δ 7,31 va 7,86 m.h. sohasida multiplet signallar shaklida rezonanslashadi. Kompleks hosil qiluvchi ion koordinatsion qurshovining to'rtinchi joyini egallagan ammiak molekulasi protonlaridan δ 2,51 m.h. maydonida intensiv signal sifatida kuzatiladi va bu ma'lumot ilgari adabiyotlarda e'lon qilingan parametrlarga mos keladi [31].

Integral intensivlik qiymatining 3 ta protondan kamligi kompleks birikma tarkibidagi donor ammiak molekularining bir qismi erituvchi molekulari bilan almashinganligini anglatadi. NiL⁴·NH₃ va NiL⁵·NH₃ kompleks birikmalarining eritmadagi PMR spektri NiL³·NH₃ kompleks birikmasining YaMR-¹H spektriga o'xshaydi, faqat sikloalkanon halqasidagi –CH₂–zanjiri o'sishi natijasida protonlar signallarining intensivligi ortishi bilan farqlanadi.

1.3. Ftorli β -dikarbonil birikmalarning N,N-dialmashigan gidrazonlarini reaktsion qobiliyati va ularning tuzilishi

β -dikarbonil birikmalarning azotli hosilalari imin-enamin muvozanatdagi tautomer aralashmalar hosil qilishga layoqatli hisoblanadi [5]. Bu ishda N,N-dialmashigan β -dikarbonil birikmalarning gidrazonlari ya'ni zanjir oxirida kuchli elektroakseptor triftoimetil guruhi ($\text{F}_3\text{C}-$) saqlagan birikmalarning, imin-enamin tautomeriyasi o'rganilgan.

Imin shaklni (A) planar yoki planarga yaqin tuzilishli gidrazon fragmentini birikishini amalga oshirish kerak.

Triftoasetosirkaetil efirini dimetilgidrazonlarini tetra almashigan gidrazonlar $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{N}-\text{NR}^3\text{R}^4$ sinfiga kirishini hisobga olsak, $\text{C}=\text{N}$ bog'i ikkinchi azot elektron juftlari bilan $p=\pi$ tutashish hosil qiladi [12]. Shunday qilib imin (A) shakl triftoasetosirka etil efir dimetilgidrazonida barqarorlik ortishi to'g'risida taxmin to'g'ri ekanligi isbotlandi. Bu birikmada tautomer aralashmasida $\text{C}=\text{N}$ bilan dialkilamino guruh o'rtasidagi elektron birikish energiyasi natijasida tautomer muvozanat vujudga keladi.

Triftoimetil guruhining akseptor xossasi tufayli energiyada planar yoki planarga yaqin tuzilishli gidrazon fragmentining o'tishi bilan bog'liq. Imin shakldagi (A) azot atomi bilan birikkan metil guruh signali δ -2,72 m.h. sohada joylashadi. Aldegidlarning dimetilgidrazonlari spektrlaridagi signallariga muvofiq kelgan holda gidrazon fragmenti planar tuzilishga ega bo'ladi [5].

Ketonlarning dimetilgidrazonlari PMR spektrida $p-\pi$ tutashish bo'lmaganligi uchun aminlar azot atomi piramidal konfigurastiyaga ega bo'ladi. Azot atomidagi metil guruhining signallari δ 2,25; 2,30 m.h. da nisbatan kuchli sohada kuzatildi.

Tabiiyki, hajmiy triftoimetil guruhi bilan fazoviy ta'sir natijasida enamin (B) shakl barqarorlashadi. Ikkinchi azot atomidagi o'rinbosarlar hajmini oshirish imin (A) shaklni barqarorlashtirishi kerak. Enamin (B) shaklning barqarorligi murakkab efir radikali $\text{C}=\text{O}$ bog'i va birinchi azot atomi bilan bog'langan $\text{C}=\text{C}$ bog'i bilan tutash tizim hosil qilishi bilan aniqlanadi. Bu enamin (B) shaklni yuqori fazoviy barqarorlashuviga ega bo'lishini ta'minlaydi.

Triflorasetilpinakolin nosimmetrik β -diketon bo'lib, reaksiya metilarilgidrazinlar bilan ikki xil yo'nalishda kondensatlanish borishi kuzatiladi. Chetki o'rinbosar sifatida uchlamchi butil guruhi kiritilganda bizning fikrimizcha reaksiya triflormetil radikaliga qo'shni bo'lgan karbonil guruhidan borishi kerak edi. Birikmalarni CHCl_3 eritmasidagi PMR spektrida imin (A) shaklning azot atomi bilan bog'langan metil guruhi protonlarini signallari δ -3,20; 3,30 m.h. sohada kuzatiladi. β -diketon efirlarni $\text{RCOCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ metilfenilgidrazonlari spektrida oxirgi ailkil guruhi uchlamchi butil bo'lganda azot atomidagi metil guruhi signallari nisbatan kuchli maydonda kuzatiladi [10-12].

Ikkinchi azot atomi aromatik halqa saqlagan birikmalarda elektronoakseptor o'rinbosar kiritilishi imin (A) shaklni ulushini kamaytiradi. Tautomer muvozanat konstantasi logarifmik o'rinbosar konstantasi bilan bog'liqligini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin:

$$\lg K_T = 0,42 + 0,33b : G \ 0,98, \text{ Sp } 0,01 \text{ So } 0,05$$

O'rganilgan birikmalarda tautomer tarkibning o'zgarishida ma'lum qonuniyat kuzatiladi. β -dikarbonil birikmalarda oxirgi alkil- yoki aril- guruhining triflormetilga almashishi bilan yengidrazon tautomer shakl ulushi ortadi.

1,1,1-triflor pentandion-2,4 ni dimetilgidrazon bilan kondensatlanishidan nukleofil reagentning hujumi CH_3 - o'rinbosar bilan bog'langan karbonil hisobidan amalga oshadi, ya'ni CF_3 - elektronoakseptor guruhi bilan bog'langan karbonilda yuqori δ^+ zaryad to'planadi. Bunday nukleofil yo'nalishini fluor tutgan o'rinbosar bilan bog'langan karbonil guruhining protonlar bilan izohlash mumkin. Bunda fluor tutgan elektronoakseptor guruhi ta'sirida β -diketon molekulasiidagi elektron zichlikning o'zgarishi bilan tushintirish mumkin.

Olingan ligand murakkab tautomer hosil qiladi. Ular uchun gidrazon (A) *cis*-yengidrazin (B) va *trans*-yengidrazin B shakllarda bo'ladi. Olingan triflorpentandion-2,4 ni dimetilgidrazonining IQ- spektrlarida xarakterli bo'lgan 3400 va 1660 cm^{-1} sohada tegishli chiziqlar kuzatilmaydi. Yengidrazin shakl (B) ning 1565, 1600 cm^{-1} va gidrazon (A) ga tegishli ($\nu_{\text{C=O}}$) gidrazon shaklning valent tebranishlari 1720 cm^{-1} sohada kuchsiz intensiv sohadagi tebranish chastotalari kuzatiladi [18].

Ustunlik qiluvchi yengidrazin shakl (B) *sis*-konfigurastiyada bo'ladi va bu tautomer shakllar xelat ichki molekulyar vodorod bog'lanish hisobiga barqarorlashadi.

Triflorastetilaseton dimetilgidrazonining PMR spektriga ko'ra u eritmada gidrazon (A), *sis*-yengidrazin (B) va *trans*-yengidrazin (V) tautomer shakllar bo'ladi. Buni bir qancha signallar: vinil protonining δ 5,45 m.h. $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - fragment protonlarining δ 2,59 m.h. dagi va imino guruh N-H protonining δ 11,74 m.h. dagi signali orqali ko'rinib turibdi.

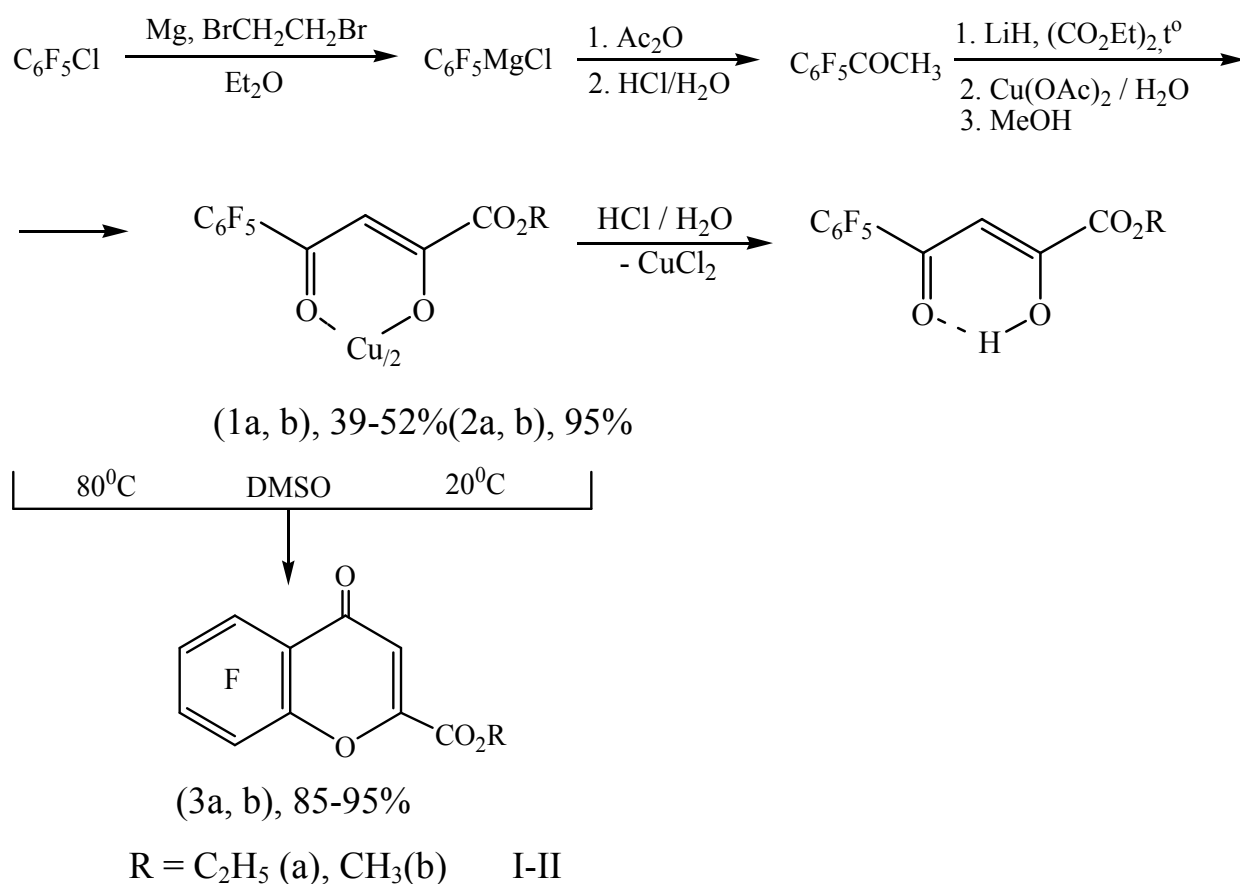
Triflorastetilaseton dimetilgidrazonining qattiq holatda va eritmada ichki molekulyar vodorod bog'lanish barqarorligi hisobiga *sis*-yengidrazin shaklda bo'ladi. Spektral tadqiqotlar birgalikda ftortutgan diketonlarning kondensatlanish reaksiyasining yo'nalishi ftorlangan atsetilasetondagi o'rinbosarlarning elektron xossalriga bog'liqligini isbotlaydi [30].

1.4. Ftor tutgan ketoefir hosilalari asosida olingan organik birikmalarning tuzilishini o'rganish

Ftortutgan birikmalar kimyosi bugungi kunda jadal rivojlanayotgan soha bo'lib, ular tabiatan turli funktsional guruhlar tutgan kimyoviy reaksiyon qobiliyati bilan farq qiluvchi moddalar sintezida keng ishlatiladi. Shunday moddalar jumlasiga yuqori reaksiyon qobiliyatga ega 4-pentaftorfenil-2,4-dioksobutan (pentaftorfenil pirouzum yoki pentaftorbenzoilpiruvatlar) kislota hosilalarini misol sifatida ko'rsatish mumkin.

Ma'lumki, murakkab efirlar osonlik bilan qayta eterifikatsiya reaksiyasiga kirishadi. Ammo, xelat birikmalar uchun oddiy qayta eterifikatsiyalanish reaksiyalarini qo'llash imkoniyati mavjud emas, chunki kislota va asoslar xelat halqadan tashqari karbonil guruhlarini ham destruktiv buzadi. Bular orasidan pentaftorbenzoilpiruvatlar beqaror moddalar bo'lib, 20°C dan yuqori haroratda oson parchalanadi. Ularning mis(II) li xelatleri butanol va borneol kabi spirtlar bilan mo'l spirt ishtirokida yoki oktan muhitida oson eterifikatsiyalanadi, ammo metanol bilan bu reaksiyaning borish-bormasligi aniqlanmagan[30].

Dastlab pentaftorxlorbenzoldan foydalanib, ma'lum usullar bilan pentaftorfenilmagniy xloridi va pentaftoratsetofenon olindi va so'ngra litiy gidridi ishtirokida dietiloksalat ta'sir etib mis(II) bis-(etilpentaftorbenzoil piruvat) olindi. Hosil bo'lgan mis(II) tuziga dixlormetan – universal erituvchi eritmasida xlorid kislota ta'sir etib, ancha beqaror (15-20⁰C haroratda bir oy davomida parchalanmaydi, qizdirilganda darhol parchalanadigan) alkilpentaftorbenzoilpiruvat (2a, b) lar sintez qilindi. Olingan birikmalar (2a,b) DMSO kabi aproton qutbli erituvchilar va xona haroratida, xelat tuzlari esa 80-90⁰C darajada tezlik bilan ichki molekulyar halqalanib 5,6,7,8-tetraftor-4H-xromen-4-on-2-karbon kislota efirlari (3 a,b)ga aylanadi:



4-sxema

Olingan alkilpentaftorbenzoilpiruvat (2) yoki ularning mis(II) li xelatlar (1) ning NH – (gidrazin, fenilgidrazin, 1,2-etilendiamin (EDA), 1,2-fenilendiamin (OFDA)), NH–, OH – (gidroksilamin, 2-aminofenol), NH –, SH – (2-aminotiofenol) kabi nukleofillar bilan reaksiyasi o'rganildi [17-20]. Sintez qilib olingan (1,2) birikmalar molekulasida ko'p reaktson markazlar borligi uchun ular yoki β-diketon (C-2 va C-4 atomlari tutgan karbonil) yoki α-ketoefir (C-2 va C-1

karbonillari) fragmentlari hisobidan yoki bulardan tashqari C_6F_5 -guruhining F-2 va F-4 atomlari bilan ishtirok etadi[20].

Bunday ko'p yo'nalishli reaksiyalar va ularning selektiv kechishi reaksiyon sharoit va nukleofil agentlar tabiati bilan belgilanadi. Reaksiyalar kechishining bunday ko'p yo'nalishda borishi xelatlarining (1), ayniqsa erkin ligandlar (2) ning ko'p funksionalligi va yuqori reaksiyon qobiliyati bilan izohlanadi.

Sintez qilingan (2 b, 3b,v) yangi moddalarning reaksiyon qobiliyatini aniq tasavvur etib, muhokama qilish uchun MNDO-90 dasturining AM-1 yo'nalishi bo'yicha atomlardagi zaryadlar taqsimotini va elektorfil markazlardagi Fukui indeksini (quyi vakant molekulyar orbitallar (QVMO) aniqlash uchun yarim empirik kvant kimyoviy hisoblash bajarildi [30-35].

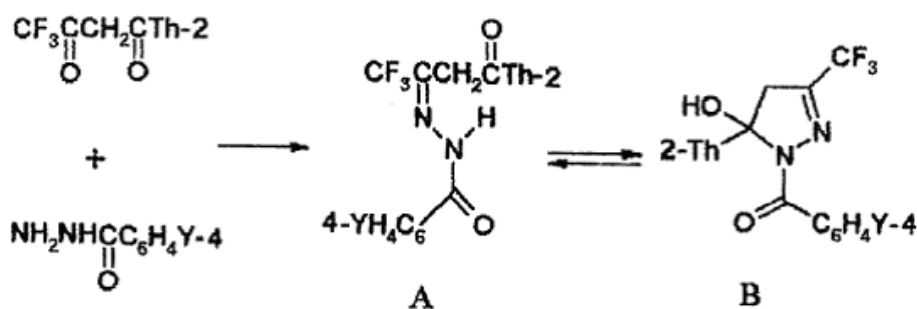
Pirsonning qattiq va yushoq kislota va asoslar prinsipi hamda zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlarga ko'ra (2) va (3) birikmalar qattiqligi jihatidan farq qiluvchi turli elektrofil markazlarga ega: (2, 3) moddalardagi C – 1 atomi, piruvat (2b) dagi yenol vodorod atomi, (3v) kislota anionidagi C – 4 atomlari qattiq, piruvat (2b) dagi C – 4 atomi, xromonlar (3b, v) dagi C – 7, C – 5, C – 8 atomlari yumshoq, (2, 3) birikmalaridagi C – 2 atomi, xromon (3b,v) lardagi C – 4 atomlari oraliq holatni egallaydi. Klopman kondensatsiyasiga ko'ra reaksiyalar qattiq nukleofillarning yuqorida ko'rsatilgan (2,3) birikmalardagi qattiq markazlari, yumshoq nukleofillar esa (2,3) moddalrning qulay vaziyat tug'diruvchi orbitallar nazoratiga ko'ra yumshoq markazlar bilan amalga oshadi. Shu bilan birga xromonlar (3) dagi C – 6 atomidagi zaryad miqdori va Fukui indeksleri kichik qiymatga ega bo'lgani uchun bu markaz nukleofillar ta'siriga moyillik (inertlik) namoyon qilmaydi.

1.5. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloratsetonning aroilgidrazonlari tadqiqi

Ilgari aniqlaganimizdek, ftortutgan β -dikarbonil birikmalarning kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish reaksiyasi har ikki karbonil guruhi hisobidan borishi mumkin [12, 30-36].

Aromatik kislota gidrazidlari bilan bir tomonidan elektronoakseptor 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 pozistion 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 triftoratsetil karbonili ishtirokida amalga oshadi:



$\text{Y}=\text{H}$ (H_2L^{12}); CH_3 (H_2L^{13}); OCH_3 (H_2L^{14}); Cl (H_2L^{15}); Br (H_2L^{16}); NO_2 (H_2L^{17}).

5-sxema

Olingan ligandlar kristall holatda gidrazon (A) tautomer shaklda bo'ladi. Gapimizning tasdig'i H_2L ligandining IQ- spektri tahlilida o'z isbotini topadi, chunonchi karrali bog'larning valent tebranishlari kuzatiladigan sohada bir qator intensiv yutilishlar qayd etildi. Tebranish chastotasi 1700 cm^{-1} dan yuqori sohada $\text{CF}_3\text{-C=O}$ fragmentiga xos bo'lgan $\nu_{\text{C=O}}$ qayd qilinmagan [10-15]. Bu kondensatlanish reaksiyasi aynan triftormetilga qo'shni bo'lgan karbonil guruhi hisobidan borganini anglatadi, aks holda $1740\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ sohada CF_3 - guruhiga qo'shni $\nu_{\text{C=O}}$ valent tebranish qayd qilinishi lozim edi.

Sintez qilingan ligandlarning eritmadagi tautomer holatini o'rganish uchun YaMR spektroskopik usuldan foydalandik. Masalan, H_2L^{13} ligandining yangi tayyorlangan DMCO-d_6 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 esa markazlari δ 7,28; 7,70 m.h. da joylashgan multiplet 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 (H_2L^{12} , H_2L^{14} – H_2L^{17} birikmalar) DMSO- d_6 eritmasida olingan PMR spektrlari H_2L^{13} 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 (yengidrazin va 5-gidroksipirazolin) tautomer shakllarga o'tmasligini ko'rsatadi.

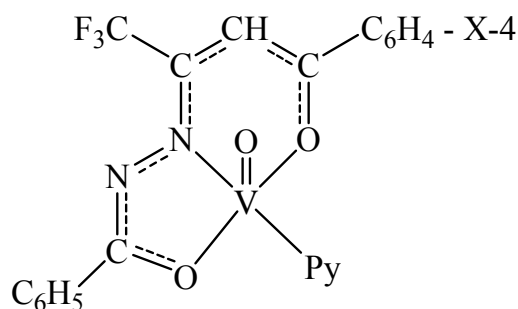
Masalan, H_2L^2 ligandining metil guruhi δ 2,40 m.h. maydonida qayd qilingan bo'lsa, 1-(2-tenoil)-3,3,3-triflorasetonning anis kislota gidrazidi bilan kondensatlanish mahsuloti bo'lgan H_2L^3 ligandning PMR spektrida CH_3O -guruhi protonlari δ 3,92 m.h. sohada singlet signal ko'rinishida qayd etiladi. Bularning hammasi kondensatlanish mahsuloti trifloratsetil 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 halqasi-ning 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 trifloratsetil karbonili bo'yicha amalga oshganini isbotlaydi.

Shunday qilib, aroiltrifloratsetilmetan kabi β -dikarbonil birikmalarning atsilgidrazidlar 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 trifloratsetil karbonili tomonidan boradi. 1-(2-tenoil)-3,3,3-trifloraseton-ning bunday reakstion qobiliyati kuchli elektrondonor oltingugurt atomining qo'shni karbonil guruhi bilan tutash tizim hosil qilib, uning nukleofil zarrachalar ta'siriga reakstion qobiliyatini pasayishi bilan izohlanadi.

1.6. Aroiltrifloratsetilmetanlar atsilgidrazonlarining vanadilli kompleks birikmalari

Vanadilli kompleks birikmalar sintez qilish uchun erkin aroilperftoratsilmetanlar hosilalari va piridinning spirtidagi eritmasi bilan vanadil(II) sulfat ($\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) va natriy atsetati tuzining ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) suvli eritmalari 1:1:1:2 nisbatda o'zaro aralashtirildi. VOL^1Py – VOL^5Py tarkibli kompleks birikmalar bir sutkadan keyin ajratib olindi. Vanadil(II) kompleks birikmalarining IQ spektrlarida erkin ligandlar – aroilperftoratsilmetanlar benzoilgidrazonlari uchun xos bo'lgan tebranish chastotalarining yo'qligi kompleks birikmalar hosil bo'lganidan dalolat beradi. Vanadil(II) koordinatsion birikmalari namunalaridan olingan IQ spektrlarining tahlili va ulardagi xarakteristik tebranish chastotalarining nikel(II), rux(II) va mis(II) kompleks birikmalari uchun qayd qilingan ma'lumotlarga mos kelishi ularning quyidagi kvadrat-piramidali koordinatsion qurshovli tuzilishini isbotlaydi:



X = H (VOL^1Py); CH_3 (VOL^2Py); OCH_3 (VOL^3Py); Cl (VOL^4Py); Br (VOL^5Py); NO_2 (VOL^6Py).

IQ spektrlarda ligandlar spektridan farq qiladigan yangi valent va valent-deformatsion tebranish chastotalari kompleks birikma molekulasida tarkibidagi besh va olti a'zoli metallhalqa tizimi fragmentidagi $\text{C}=\text{N}$, $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$, $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ va $\text{N}-\text{N}$ bog'lariga xos bo'lgan tegishli ravishda 1580-1585, 1530-1540, 1470-1480, 1420-1430, 1395-1400 cm^{-1} sohalarida qayd qilindi. Bulardan tashqari 1000-1020 cm^{-1} sohasidagi singlet xarakteristik yutilish vanadil(II) ionining "il" kislorodi bilan bog'iga xos bo'lgan $\nu_{(\text{V}=\text{O})}$ tebranish chastotasidir. Bu barcha qiymatlar odatda kristall holdagi vanadil(II) kompleks birikmalarida uchraydigan molekulalararo $\text{V}=\text{O} \cdots \text{V}=\text{O} \cdots \text{V}=\text{O}$ assotsiatlar hosil bo'lmaganini ko'rsatadi [5,

12, 34-40]. Agar hosil bo'lishi kutilgan polimer zanjirli kompleks birikma hosil bo'lganda yoki "il" kislorodining trans-holatiga donor asosli xossalari qutbli erituvchilar qo'shimcha koordinatsion bog' hosil qilganida bu valent tebranish chastotalari 20-40 sm^{-1} miqdorda quyi chastotali sohaga siljishi kuzatilishi, polimer kompleks zanjiri hosil bo'lganda siljish 70-90 sm^{-1} gacha o'zgaradi [5, 12, 41-47]. IQ spektrlaridagi 580-585 sm^{-1} va 445-460 sm^{-1} sohalaridagi o'rtacha intensivlikka ega $\nu_{(\text{V-N})}$ va $\nu_{(\text{V-O})}$ yutilish chastotalari tridentat ikki karra deprotonlangan ligand qoldig'i va piridin donor molekulasining $\text{V}[\text{N}_2, \text{O}_2]$ -*trans* koordinatsion qurshov hosil qilganini ifodalaydi.

Elektron konfiguratsiyasi d^1 bo'lgan oraliq metallar Ti^{3+} , V^{4+} , Cr^{5+} , Mo^{5+} , W^{5+} ionlari ichida VO(II) kompleks birikmalarini EPR usuli bilan o'rganish ancha oson va qulaydir. VO^{2+} ionining tashqi elektron qavatida bitta juftlashmagan elektron d_{xy} orbitalida joylashgan. V=O qo'sh bog'i qisqaligi tufayli VO^{2+} kompleks birikmalar oktaedrik tuzilishdagi kuchli kristall maydoni aksial komponentasi ta'siri natijasida uning asosiy holati (C_{4v}) va qo'zg'algan holati orasidagi o'tish energiyasi (ΔE) katta qiymatga ega bo'ladi. VO^{2+} komplekslarining boshqa d^1 -elektron konfiguratsiyali ionlar komplekslaridan yana bir afzalligi shundaki vanadiy atomlari yadrosi tarkibini 100 % ^{51}V izotopi tashkil etadi. Bu izotop yadrosining spin soni ($I_V=7/2$) va magnit momenti ($\mu_{\text{eff}}= 5,14$) ning katta ekanligi, EPR liniyalari O'NS konstantasi ≈ 100 e. atrofida bo'lishini ta'minlaydi. Bularning barchasi VO(II) komplekslarini EPR spektroskopik usuli bilan o'rganish uchun juda qulay imkoniyat yaratadi. Ammo EPR spektrida O'NT konstantalarining bu xildagi kattaligi VO^{2+} ionni atrofidagi ligandlarning donor atomlaridan qo'shimcha O'NS ajralishini qiyinlashtiradi [30, 48-54].

Vanadil(II) ionni kompleks birikmalarining toluol va xloroformdagi eritmalaridan yozib olingan EPR spektrlari simmetrik spin gamiltonian ko'rinishiga mos keladi va eritmalar uchun odatdagi izotrop spektr sakkizta o'ta nozik struktura (O'NS) liniyalaridan iborat. Bu liniyalar $3d^1$ -elektron konfiguratsiyali juftlashmagan elektronning ^{51}V atomi yadrosi ($I=7/2$) bilan o'zaro ta'sirlashuvidan paydo bo'ladi [5]. Sintez qilingan barcha kompleks birikmalarining

EPR spektrlari parametrlarining qiymati bir-biriga yaqin ulardagi VO(II) ionlari ekvatorial tekisligida *trans*-[N₂O] qurshovli metallxelat hosil qilganini tushuntiradi. Olingan EPR spektrlarining SG qiymatlari ilgari adabiyotlarda keltirilgan vanadil(II) kompleks birikmalari parametrlariga mos keladi. Vanadil(II) kompleks birikmalari EPR spektrlaridagi liniyalarning kengligi molekular orasida antiferromagnit ta'sirlashuvning yo'qligidan dalolat beradi. Eritmalarning azot qaynash haroratigacha (77 K) muzlatilgan shishalaridan olingan EPR spektri aksial-simmetrik SG ko'rinishli formulaga (1) mos tushadi.

$$H = g_{\parallel} \cdot \beta \cdot H_z \cdot S_z \cdot g_{\perp} \cdot \beta (H_x \cdot S_x + H_y \cdot S_y) + A \cdot S_z \cdot I_z + B(S_x \cdot I_x + S_y \cdot I_y) \quad (1)$$

Bunda, $g_{\parallel}$ va $g_{\perp}$ – anizotrop parallel va perpendikulyar orientatsiyadagi g-tenzorning asosiy qiymatlari, A va V – parallel va perpendikulyar yo'nalishlar bo'yicha vanadiy atomi yadrosidan olingan O'NT konstantasi qiymati. Spektrlarning shakli va uning SG parametrlari qiymatlari ($g_{\parallel} < g_{\perp}$ va $A > B$) markaziy ionning d¹-elektron konfiguratsiyasini va juftlashmagan elektronning asosan d_{xy}-orbitalda mavjud bo'lishini anglatadi [44-56]. Vanadil(II) ion kompleks birikmalarining muzlatilgan shishadan olingan spektrlarining parametrlari ham xona haroratida (293 K) olingan eritmalar izotrop spektrlaridek ularning ekvatorial tekisligida *trans*-[N₂O₂] koordinatsion qurshovga ega ekanligini isbotlaydi [57-60]. EPR spektr parametrlarining tahlili shuni ko'rsatadiki, organik ligandlardagi molekulaning β-diketon fragmenti o'rinbosarlarining o'zgarishi spektr ko'rinishi va parametrlariga sezilarli ta'sir etmaydi. Demak bunda vanadil(II) kompleks birikmalari oktaedrik koordinatsion qurshov hosil qilmaydi va koordinatsion sfera tuzilishi kvadrat-piramidal geometriyasini saqlab qolgan [5, 12, 60-66].

EKSPERIMENTAL QISM

2.1. Sintezda qo'llanilgan reaktivlar va tadqiqot usullari

Bitiruv malakaviy ishini bajarish uchun foydalanilgan organik erituvchilar, ftorli organik birikmalar, atsil- va aroilgidrazinlar, shuningdek boshqa reagentlar ilgari ma'lum bo'lgan usullar bilan tozalandi[30], qattiq moddalar spirtidagi eritmasidan qayta kristallash, suyuqliklar haydash usuli bilan tozalandi va quritildi. Azotni Dyuma usulida, uglerod va vodorod kislorod ishtirokida yondirilib, Karlo-Erba 1106 element analizatori asbobida o'rganildi.

IQ spektrlar O'zRFA O'simlik moddalar kimyosi institutining Spekord-75 IR spektroskopida $400-4000\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida presslangan KBr tabletkalarida yozib olindi va tahlil qilindi.

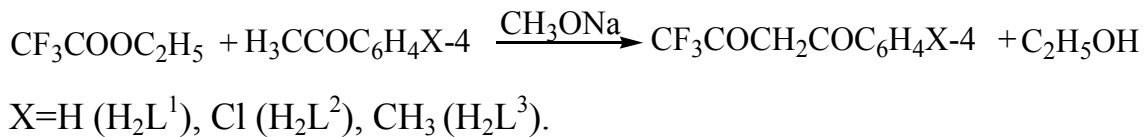
Ligandlarning 5-10% li deteriylangan xloroformdagi eritmasining PMR spektri O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti laboratoriyasidagi Bruker DPX-300 (300,13 MGst) spektrometrida olingan. Ligandlarni sintez qilishda ishlatiladigan organik birikmalar etanolda qayta kristallash bilan tozalangan va tozaligi adabiyotlarda keltirilgan natijalar, element analizi, ayrim hollarda yupqa qatlamli xromatografiya (YQX) usulida tekshirib turildi. Ftorli diketonlar benzoilgidrazidlari [5, 12, 30] adabiyotlarda keltiril-gan usullar asosida tegishli ftor saqlagan β -diketonlar bilan aromatik kislota gidrazidlarining o'zaro ta'siri natijasida sintez qilindi.

Olingan ligandlarning monokristallarining RSA tadqiqotlari O'zRFA Bioorganik kimyo institutining "Fizikaviy tadqiqot usullari" laboratoriyasida avtomatik difraktometr "*Xcalibur, Oxford Diffraction*" qurilmasida hisoblashlar o'tkazildi.

2.2. Ftorli β -diketonlar sintezi

Rejalashtirilgan ishlarni amalga oshirish uchun dastlab Klyayzen kondensatlanish reaksiyasiga ko'ra aroiltrifloratsetilmetanlar $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$ -4 ($\text{X} = \text{H}, \text{Br}, \text{CH}_3$) sintez qilindi (6-sxema). Biz β -dikarbonil birikmalar sintezi uchun Klyayzen kondensatlanish reaksiyasini natriy metilati ishtirokida dietil efiri

muhitida olib borishning turli shakllaridan foydalandik. Bir qator tadqiqotlarda bu reaksiyaning borishi uchun natriy alkogolyatlari yoki amidlari ishlatilgan.



6-sxema

2.2.1. Aroiltrifloratsitilmetan (1,1,1-triflormetil-4-fenilbutandion-2,4) sintezi

8 g (1 mol) litiy gidridining 300 ml geksandagi suspenziyasi ustiga tomizgich voronka orqali 1 moldan triflorsirka kislota etil efiri va atsetofenon aralashmasi asta-sekin qo'shildi. Katalizator sifatida litiy gidridi ishlatilganda reaksiya xona haroratida konussimon kolbada olib boriladi. Reaktstion aralashma magnit aralashtirgich yordamida xona haroratida 10 soat davomida aralashtirib turiladi. Reaksiya boshlangandan keyin 3-3,5 soat o'tgach aralashma qaynay boshlaydi, bu holda aralashtirish sekinlashtiriladi va kolba 35-40°C haroratigacha sovutiladi. Hosil bo'lgan cho'kma Shott voronkasida filtrlab olinadi va *n*-geksan bilan 2-3 marta yuviladi. Olingan β-diketonning litiyli tuzi *n*-geksan va atseton aralashmasidan qayta kristallanadi.

2.2.2. *para*-xloraroiltriflorasitilmetan (1,1,1-triflormetil-4(4-xlorfenil)-butandion-2,4) sintezi

0,5 litrli kolbadagi 0,1 mol yangi tayyorlangan natriy metilati ustiga 150 ml suvsizlantirilgan dietil efiri qo'shiladi. Alohida stakanda 13 ml *para*-xloratsetofenon va 12 ml yuqorida sintez qilingan murakkab efir aralashtiriladi va tomizgich voronka orqali reaktstion kolbadagi dietil efiri va natriy metilati ustiga 1 soat davomida asta-sekin aralashtirib qo'shiladi. Kolba 10 soat davomida suv hammodida (50-60°C) qaytarma sovutgich ulangan kolbada qaynatiladi.

Reaksiya boshlangandan keyin 2-2,5 soat o'tgach aralashma isiy boshlaydi, bu holda aralashtirish sekinlashtiriladi va kolba 35-40°C haroratigacha sovutiladi. Hosil bo'lgan cho'kma Shott voronkasida filtrlab olinadi va *n*-geksan bilan 2-3

marta yuviladi. Olingan β -diketonning litiyli tuzi *n*-geksan va atseton aralashmasidan qayta kristallanadi. Sintez natijalari 3-jadvalda keltirilgan.

2.2.3. *para*-metilaroiltriflorasetilmetan (1,1,1-triflormetil-4(4-metilfenil)-butandion-2,4) sintezi

1,1,1-triflormetil-4(4-metilfenil)-butandion-2,4 ning olinishi yuqoridagi usuldan farq qiladi: natriy metilati ustiga 9 ml triflorsirka kislotaning etil efiri quyildi, so'ngra uning ustiga 450 ml absolyut dietil efirida eritilgan 8,25 g 4-metilasetofenon eritmasi aralashtirib turgan holda tomchilab qo'shildi. Reaktsion aralashma 6 soat davomida 40-45°C haroratda qaynatildi. Reaktsion aralashmadan 1,3-diketonning ajratib olinishi yuqoridagidek amalga oshirildi.

Sintez natijalari 6-jadvalda keltirilgan. Sintez qilingan β -diketonni erkin holda ajratib olish uchun, yuqoridagidek, litiyli tuz konsentrlangan sulfat kislota ta'sirida parchalanadi, yuvib quritiladi va fraktsiyalash usuli bilan tozalandi.

Olingan aroiltriflorasetilmetanlar $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$ -4 sintezining natijalari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

Aroiltriflorasetilmetanlar $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$ -4 sintezi natijalari

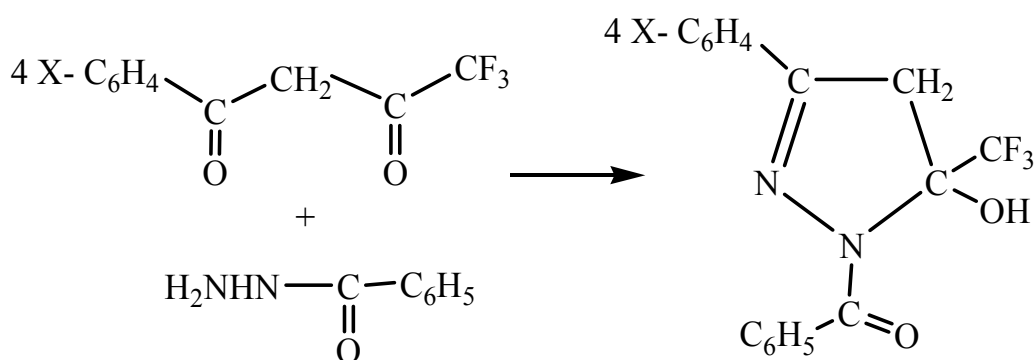
X – 4	Brutto-formulasi	Unum, %	T _{suyuq.} , °C
H	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{F}_3$	85	39
Cl	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{ClF}_3$	81	64
CH ₃	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3$	66	129

2.3. Ftorli oddiy β -diketonlar aroilgidrazonlari sintezi

Chiziqli tuzilishdagi oddiy ftorli β -diketonlar gidrazonlari asosidagi ligandlar (H_2L^1 – H_2L^3) benzoilgidrazidlar va β -diketonlarning ekvimolyar nisbatdagi absolyut spirtli eritmalarini aralashtirish orqali sintez qilindi[5, 12, 39].

2.3.1. Aroiltrifloratsetilmetan benzoilgidrazoni (H_2L^1) sintezi

8,64 g (0,04 mol) aroiltrifloratsetilmetan 50 ml absolyut metanolda eritildi va uning ustiga 5,44 g (0,04 mol) benzoy kislota gidrazidining 100 ml absolyut metanoldagi eritmasi asta-sekin quyildi va reaksiyon aralashma solingan tubi dumaloq kolba 3 soat davomida teskari sovutgich ulab, suv hammomida qaynatildi. Bir sutkadan keyin erituvchining 2/3 qismi past bosimda haydaldi va reaksiyon aralashma 2 sutkaga qoldirildi. Cho'kmaga tushgan reaksiya mahsuloti Shott voronkasi yordamida filtrlandi, metil spirti bilan yuvib, vakuum-eksikatorida quritildi. Reaksiya unumi – 5 g (67 %). $T_{suyuq.} = 54-55^{\circ}C$.



$X=H$ (H_2L^1), Cl (H_2L^2), CH_3 (H_2L^3).

7-sxema

$H_2L^2-H_2L^3$ ligandlari ham shu usulda tegishli β -diketonlar bilan atsilgidrazidlarning spirtli eritmalari o'zaro reaksiyasidan olindi. Ularning unumi va element analiz natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

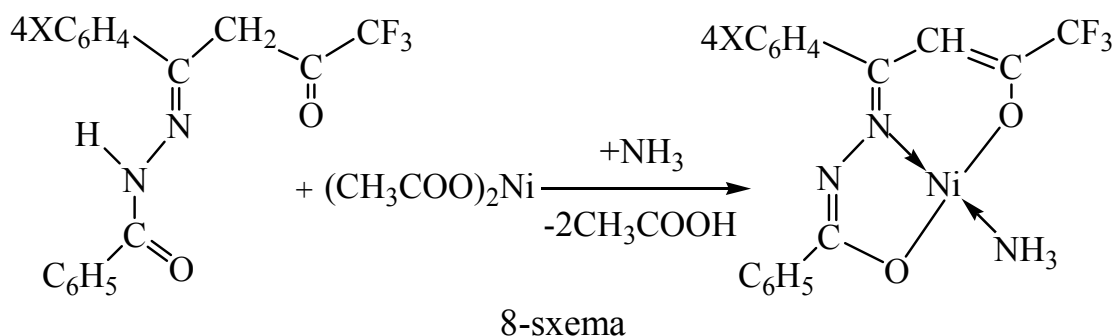
4 -jadval.

Ftortutgan chiziqli oddiy β -diketonlar asosida olingan $H_2L^1-H_2L^3$ ligandlarning unumi va element analiz natijalari

Birik- ma	Unum, %	$T_{suyuq.},$ $^{\circ}C$	Aniqlandi, %		Brutto- formulasi	Hisoblendi, %	
			C	H		C	H
H_2L^1	67	54-55	61,28	3,91	$C_{17}H_{13}N_2O_2F_3$	61,08	3,89
H_2L^2	81	147-148	49,48	2,97	$C_{17}H_{12}N_2O_2F_3Cl$	49,39	2,90
H_2L^3	74	82-83	62,14	4,39	$C_{18}H_{15}N_2O_2F_3$	62,07	4,31

2.4. Ftortutgan chiziqli β -diketonlar aroilgidrazonining nikelli kompleks birikmalar sintezi

Nikel(II) ionining ($H_2L^2-H_2L^2$) tridentat organik ligandlar bilan kompleksini olish uchun tegishli H_2L ligandning spirtli eritmasi Ni(II) atsetatning suv-ammiak eritmasi bilan o'zaro ta'sirlashishidan quyidagi tuzilishga ega kompleks birikma olindi.



NiL¹·NH₃. 16,7 g (0,05 mol) aroiltrifloratsetilmetan benzoilgidrazonining (H_2L^1) 25 ml metanoldagi eritmasiga 12,5 g (0,05 mol) nikel(II) atsetatning suv-ammiak eritmasi qo'shildi. 10-5 minutdan so'ng qizil rangli cho'kma tushdi. Bir sutkadan keyin cho'kma filtrlab, suv, metanol, dietil efir bilan yuvildi va havoda quritildi. Olingan $NiC_{17}H_{14}N_3O_2F_3$ tarkibli kompleks birikma miqdori— 16,32 g. Reaksiya unumi va element analiz natijalari 5-jadvalda keltirilgan.

Nikel(II) ning $H_2L^2-H_2L^3$ ligandlar bilan kompleks birikmalari yuqoridagi usul bilan olindi. $NiL^2 \cdot NH_3$ va $NiL^3 \cdot NH_3$ birikmalarning reaksiya unumi va element tahlil natijalari 5-jadvalda berilgan.

5-jadval.

Aroiltrifloratsetilmetan aroilgidrazonlarini nikel(II) ion bilan olingan kompleks birikmalarining reaksiya unumi, element analiz natijalari

Birikma-lar	Unum, %	Brutto-formula	Topilgan/Hisoblangan, %			
			Ni	C	H	N
$NiL^1 \cdot NH_3$	80	$NiC_{17}H_{14}N_3O_2F_3$	14,38/14,46	49,88/50,00	3,35/3,43	10,37/10,29
$NiL^2 \cdot NH_3$	76	$NiC_{17}H_{13}N_3O_2F_3Cl$	13,25/13,33	46,07/46,10	2,87/2,94	9,57/9,49
$NiL^3 \cdot NH_3$	82	$NiC_{18}H_{16}N_3O_2F_3$	13,27/13,35	48,81/48,87	3,54/3,62	9,58/9,50

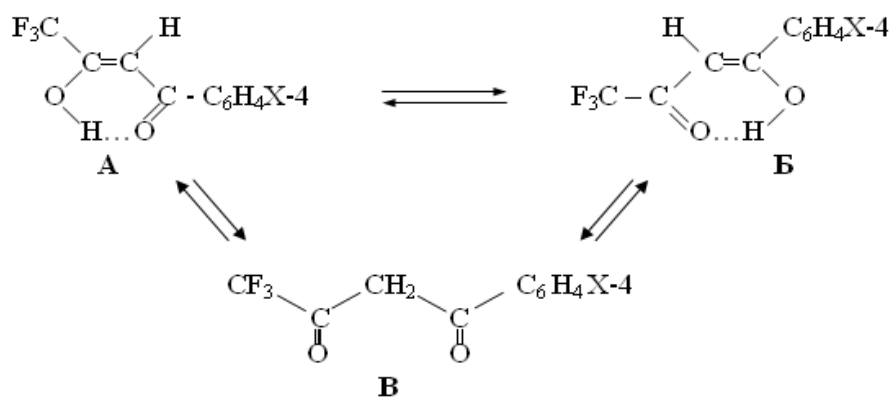
OLINGAN NATIJALARNING MUHOKAMASI

3.1. Aroiltrifloratsetilmetanlar aroilgidrazonlari sintezi va tuzilishi

Ma'lumki, 1,3-dikarbonil birikmalar organik sintezda atsiklik, karbo- va geterostiklik tuzilishdagi moddalar olish uchun qo'llaniladi. Bu ishda ham ftortutgan β -diketonlarning kislota gidrazdlari bilan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari o'rganildi. Triflormetil o'rinbosari tutgan 1,3-diketonlardan aroiltrifloratsetilmetan eng sodda tuzilishdagi oddiy vakili bo'lib, atsilgidrazidlar bilan alkil o'rinbosariga qo'shni karbonil guruhi hisobidan kondensatlanish reaksiyasiga kirishadi. Ilgari aniqlanganidek, ftorlangan atsetilatseton benzoilgidrazin bilan trifloratsetil karbonili orqali reaksiyaga kirishib, kristall holda va CDCl_3 eritmasida 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega bo'ladi. DMSO-d_6 kabi qutbli erituvchilarda tautomer muvozanat murakkablashib, yangi chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo'ladi, ammo miqdor jihatdan bu tautomer shakllar yig'indisi spektrdagi integral chiziqlar tahliliga ko'ra 7 % dan oshmaydi va eritmada halqa-chiziqli tautomer muvozanat vujudga keladi [5, 12, 30].

3.2. Aroiltrifloratsetilmetanlarning tuzilishi

Aroiltrifloratsetilmetanlar Klyayzen kondensatlanish reaksiyasi bo'yicha natriy metilati ishtirokida absolyut dietil efiri muhitida sintez qilindi. Olingan trifloratsetilmetanlar eritmada tutash tizimga ega bo'lgan va ichki molekulyar vodorod bog' hosil qilgan keto-yenol tautomer shaklda bo'ladi.



$\text{X}=\text{H} (\text{H}_2\text{L}^1), \text{Cl} (\text{H}_2\text{L}^2), \text{CH}_3 (\text{H}_2\text{L}^3).$

9-sxema

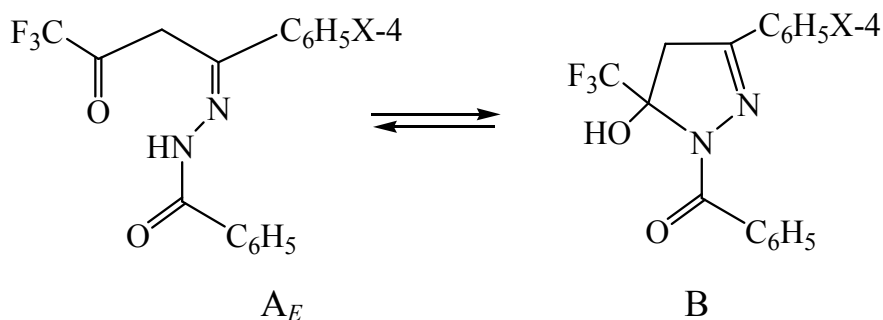
Amalga oshirilgan ishlarning ijobiy natijasiga qaramasdan biz Klyayzenning kondensatlanish reaksiyasi uchun yangi sharoit yaratishga erishdik.

Katalizator sifatida litiy gidridi va erituvchi sifatida alkanlar (C_5 - C_7) dan foydalanilganda β -diketonlar sintezi osonlashadi, reaksiya selektivligi 100 martaga ortdi va β -dikarbonillarning ajratib olish bosqichlari kamayib vaqt samaradorligi ikki martaga qisqardi. Olingan aroiltrifloratsetilmetanlar $CDCl_3$ dagi eritmasining PMR spektri olinganda, ular eritmada diketon tautomer shaklda bo'lmagan, asosan yenollangan holda mavjud bo'lishi isbotlandi. Adabiyotlar tahlili va olib borilgan ishlar shuni ko'rsatadiki, asosan olingan β -diketonlar bir-biriga o'tib turuvchi ikkita *sis*-yenollar (A va B) shaklida bo'ladi. Yenollar bir-biriga faqatgina β -diketon shakl (B) orqali o'tib turishini e'tiborga olsakda, YaMR shkalasining qayd qilish qobiliyati vaqt birligi jihatdan cheklangan bo'lgani uchun metilen guruhi protonining ichki xelat migrastiyalanishi va oralatma π -bog' elektron orbitallarining qayta taqsimlanishi juda tez amalga oshadi va erkin β -diketon (B) shaklga xos signallar spektroskop tomonidan qayd qilinmaydi.

3.2.1. Aroiltrifloratsetilmetan hosilalar tautomeriyasi

A) gidrazon - 5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi

Aroiltrifloratsetilmetanlarning aromatik kislota gidrazonlari bilan kondensatlanishi aroilkarbonili hisobidan borishi va mahsulotlari kristall holda gidrazon (A_E) yoki 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tuzilishga ega bo'lib chiqdi. Bu tautomerlar (A_E va B) ning $CDCl_3$ dagi eritmaları o'rganilganda, ular orasida halqa-chiziqli muvozanat hosil bo'lgani aniqlandi:



$X=H$ (H_2L^1), Cl (H_2L^2), CH_3 (H_2L^3).

10-sxema

Olingan ligandlarning xona haroratidagi (20-25°C) va CDCl_3 eritmasidan olingan PMR spektr bo'yicha aniqlangan tautomer tarkibi

Birikmalar	A_E , %	B, %
H_2L^1	17	83
H_2L^2	6	94
H_2L^3	18	82

Bu birikmalarning tautomer shakllar orasidagi muvozanat nisbatlari qiymatlari PMR spektrlaridagi signallarning integral intensivliklarini hisoblash bilan isbotlandi. 6-jadval qiymatlaridan ko'rinadiki tautomer shakllar orasidagi muvozanat qiymatlari $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4$ o'rinbosarlari elektron tabiatiga katta moyilligini ko'rsatmoqda.

B) Yengidrazin 5-gidroksi-2-pirazolin tautomeriyasi

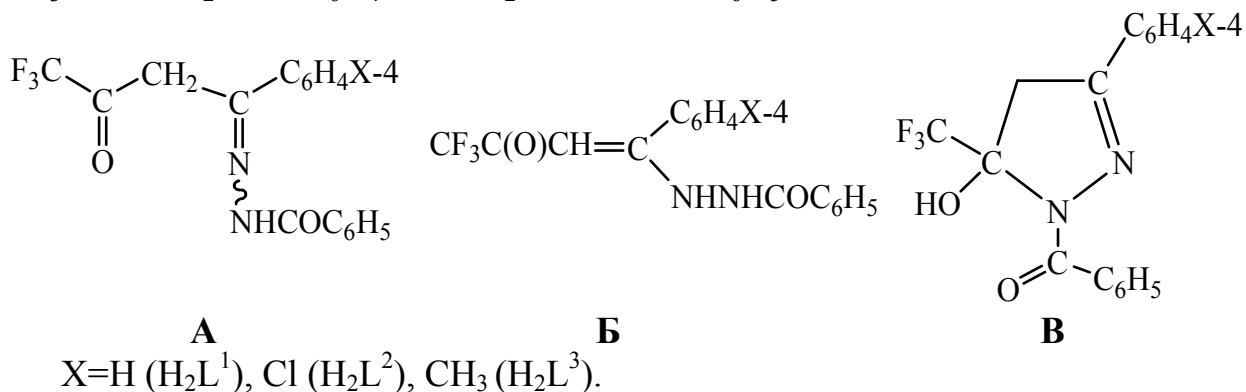
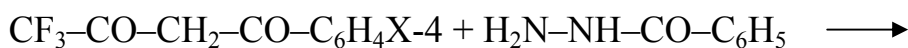
Trifloralkil o'rinbosarga nisbatan uzoqdagi karbonil guruhi (aroil karbonili) hisobidan kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlari, odatda, chiziqli yengidrazin B yoki halqali 5-gidroksi-2-pirazolin B tuzilishga ega bo'ladi. Ularning eritmasida bu ikki tautomer shakl orasida muvozanat vujudga kelishi mumkin. Bunga misol tariqasida formiltrifloratseton analogi bo'lgan 1,3-yenonning bir qator gidrazidlar bilan olingan hosilalarini misol qilib keltiramiz.

Bu turkum birikmalarning CDCl_3 eritmalarida halqali B 5-gidroksi-2-pirazolin shakl saqlanib qoladi, $\text{DMSO}-d_6$ eritmaları uchun ikki tautomer B va B shakl orasida muvozanat vujudga keladi.

Ma'lumki, aroiltrifloratsetilmetanlar eritmada tutash tizim hosil qilgan yenollar shaklida bo'ladi [30], uning PMR spektrida diketon tautomer shaklga xos signallar kuzatilmaydi. Ammo, shu bilan birga shuni alohida qayd qilamizki, nukleofil agentlar ta'sirida aroiltrifloratsetilmetanlar faqatgina diketon shaklda reaksiyaga kirshishi mumkin. Juda oz miqdorda uchraydigan diketon shaklning konstentrastiyasi reaksiya unumiga ta'sir etmaydi, chunki *sis*-yenolga nisbatan uning yuqori reaksion qobiliyati nukleofil o'rin olish jarayonini to'liq amalga oshirishini ta'minlaydi. 1,3-dikarbonil birikmalarning bunday reaksion qobiliyati

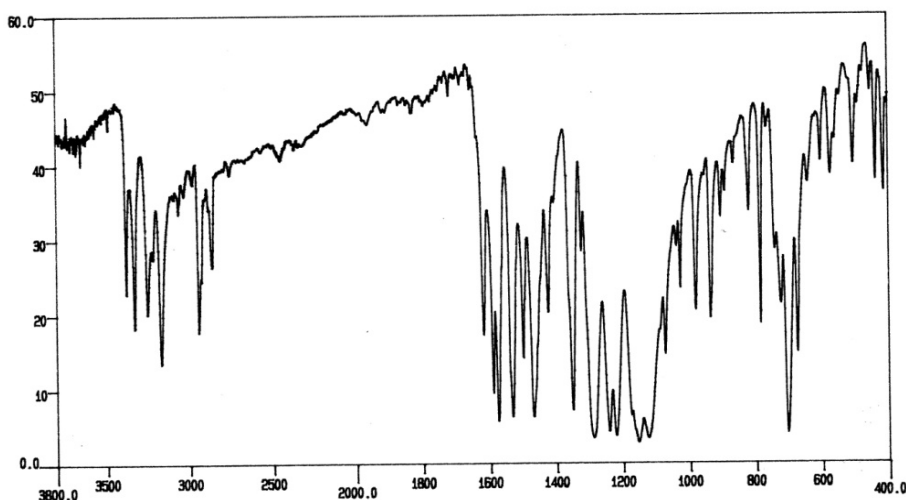
alohida o'rganilmangani uchun biz e'tiborimizni shu reaksiyalarning borish shart-sharoitlarini o'rganishga qaratdik.

Ftorlangan β -diketonlar bilan benzoilgidrazidlarning ekvimolyar nisbatdagi reaksiyasi xona harorati va etanol muhitida olib borilganda, kondensatlanish aroiltrifloratsetilmetan turkumidagi β -dikarbonil birikma molekulasining aroil fragmentiga qo'shni bo'lgan karbonil guruhi hisobidan borishi isbotlandi:



11-sxema

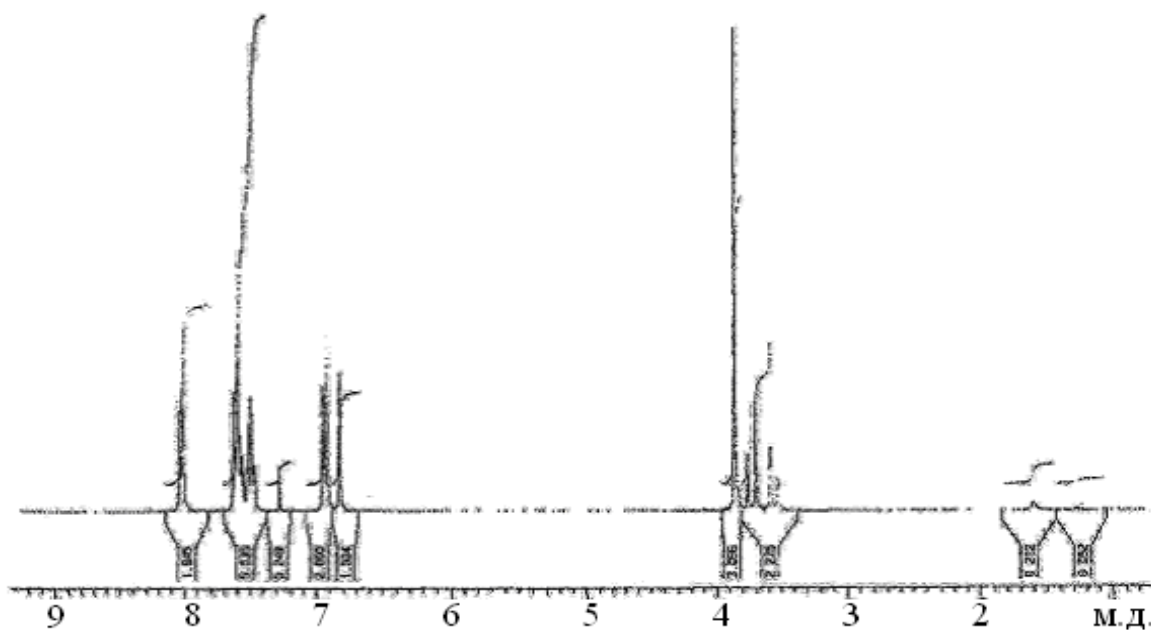
IQ- va YaMR spektroskopik tadqiqotlar yordamida reaksiya mahsulotlari asosan halqali oksipirazolin tuzilishga ega ekanligi isbotlandi. H_2L^1 ligandining KBr bilan presslangan tabletkasidan olingan IQ- spektri o'rganilganda karrali bog'lar valent tebranishlari chegarasida, shu jumladan 1730 cm^{-1} sohasida ham tebranish chastotalari kuzatiladi (3-rasm).



3-rasm. 1-benzoil-3-fenil-5-gidroksi-5-triftoimetil-2-pirazolin (H_2L^1) ligandining IQ spektri.

Bu natijalar olingan H_2L^1 organik birikmaning kristall holatda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda ekanligini va kondensatlanish yo'nalishi aroil karbonili hisobidan kechganini anglatadi. Bu xulosalarning to'g'riligini molekulaning IQ- spektrdagi amid fragmentining $\nu_{(C=O)}$ valent tebranish chastotasi (1660 cm^{-1}) va oksipirazolin halqa 5-uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhining $\sim 3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ bo'lgan sohadagi valent tebranishlari ham tasdiqlaydi. Biz ko'rib chiqayotgan H_2L^1 ligandlarning IQ- spektridagi bir qator valent tebranish chastotalari ($1633, 1594, 1574, 1558$ va 1490 cm^{-1}) karrali bog'larga xos kattaliklardir. 1633 cm^{-1} sohasidagi katta intensivlikdagi yutilish $C=N$ guruh mavjudligini anglatadi, qolgan tebranish chastotalari benzol halqasidagi aromatik xarakterdagi yaxlit π -bog' va $N-H$ bog'iniing deformation tebranishlariga tegishlidir. Bu spektrda (4-rasm) $C-F$ -bog'lariga xos bo'lgan yutilishlar ham bor. $1238\text{--}1277, 1119\text{--}1131$ va $1039\text{--}1059\text{ cm}^{-1}$ sohalarida qayd qilingan o'rta va kuchli intensivlikdagi yutilish maksimumlari bizning fikrimizcha, $C-F$ -bog'ining simmetrik va antisimmetrik tebranish chastotalariga mos keladi. O'rtacha intensiv-likdagi 755 cm^{-1} sohasida tebranish chastotasi yelpig'ichsimon, 528 cm^{-1} sohasida-gi tebranish – deformation va nihoyat, 541 cm^{-1} atrofidagi tebranish esa aylanma tebranish chastotalariga taalluqlidir. Qolgan organik ligandlarning IQ-spektrlari muhokama qilingan ligandning spektriga o'xshash bo'lib, adabiyotlardagi ma'lumotlardan uncha katta farq qilmaydi. Ammo IQ-spektroskopik ma'lumotlar va tadqiqot natijalarining xulosasi kondensatlanish reaksiyasining CF_3CO- yoki $-OCC_6H_4X-4$ o'rinbosarlari karbonillar hisobidan amalga oshganligini to'liq tasdiqlash uchun yetarli emas, chunki bu ma'lumotlar bir-birini inkor etuvchi ayrim noto'g'ri xulosalarga ham olib kelishi mumkin.

Bunday mavhumliklarni yo'qotish va olingan ligandlarning qattiq holdagi va eritmada tuzilishini tasdiqlash uchun sintez qilingan organik fluorutgan birikmalarning bevosita yangi tayyorlangan eritmalarining PMR spektrlarini va ma'lum vaqt o'tgandan keyin olingan PMR spektrlari tahlil qilindi. Masalan, H_2L^2 ligandining kristall holidagi tuzilishini ifodalovchi yangi tayyorlangan deyteriylangan bromoformdagi eritmasidan olingan PMR spektrida (4-rasm)



4-rasm. 1-benzoil-3-(4-xlorfenil)-5-gidroksi-5-triftormetil-2-pirazolin (H_2L^2) ligandning $CDCl_3$ eritmasidan olingan PMR spektri.

5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklga xos bo'lgan signallar majmuasi kuzatiladi. Umumiy intensivligi ikkita protonga mos keluvchi spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) 20 Gst bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AB-sistema ko'rinishidagi δ 3,57 va 3,73 m.h. da qayd etilgan signallar 5-gidroksi-2-pirazolin halqasining metilen guruhi protonlariga, intensivligi uchta protonga teng bo'lgan δ 3.87 m.h. dagi singlet signal molekulaning β -dikarbonil qismidagi aromatik halqa bilan bog'langan CH_3 -guruhi protonlariga, δ 6,82 m.h. sohadagi intensivligi bitta protonga teng bo'lgan signal OH-guruhiga, δ 6.91-8.03 m.h. dagi signallar esa aromatik halqalarning 9 ta protoniga tegishlidir (4-rasm, 7-jadval).

Vaqt o'tishi bilan eritmadan olingan PMR spektri ko'rinishi o'zgarmaydi, mumkin bo'lgan gidrazon A yoki yengidrazin B tautomer shakllarga o'tishlar kuzatilmaydi. Bu ma'lumotlar, albatta, kondensatlanish mahsuloti aroil karbonili tomonidan borganligi to'g'risida xulosa chiqarish uchun yetarli hisoblanmaydi.

Aroiltrifloratsetilmetanning benzoilgidrazin bilan kondensatlanish mahsulotining rentgenstruktur tahlili o'rganilgan ilmiy izlanishlar bizning xulosalarimiz to'g'riligini isbotlaydi.

Aroiltrifloratsetilmetan hosilalarining CDCl_3 eritmasida olingan
PMR spektri parametrlari (δ , m.h.)

Birikma	X	CH_2^*	OH	C_6H_5
H_2L^1	H	3,59; 3,73	6,72	7,45 m; 7,55 m; 7,96 m
H_2L^2	Cl	3,58; 3,76	6,72	7,45 m; 8,01 m
H_2L^3	CH_3	3,61; 3,80	6,60	7,48 m; 7,63 m; 8,05 m
IZOH: * $-\text{J}_{\text{AB}} = 20-22$ GTS				

Bu usul keltirilgan birikmalarning kondensatlanish reaksiyasi benzoil karbonilidan borganligini va 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishida ekanligini ko'rsatadi. Kondensatlanish mahsulotining PMR spektri chiqarilgan xulosaga to'liq mos keladi (CH_3 -guruhi protonlari signali δ 2,06 m.h. da, metilen guruhi protonlarining SSTK 19 Gts bo'lgan ikkita nosimmetrik dublet AB-sistema shaklidagi signali δ 3,09 va 3,25 m.h. da, pirazolin halqasining 5-uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhi protoni signali δ 6,70 m.h. sohada qayd etiladi) Bu birikmaning deyteriylangan bromoformdagi eritmasidan olingan YaMR- ^1H spektrlari uning 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishga ega ekanligini isbotladi. PMR spektrida oksipirazolin halqasidagi 4-C atomi bilan bog'langan diastereotop protonlardan SSTK 20 Gts dan iborat AB-sistema shaklidagi signallar δ 3,37 va 3,65 m.h. maydonida qayd etildi, 5-uglerod bilan bog'langan OH-guruh protoni δ 6,43 m.h. maydonida rezonanslashadi. Demak, aroiltrifloratsetilmetanlar benzoilgidrazonlari, RSA usuli bilan kondensatlanish yo'nalishi aroil karbonili bo'yicha kechgani va ular 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tuzilishga ega.

Boshqa aroiltrifloratsetilmetanlarning kondensatlanish natijasida olingan mahsuloti (H_2L^3 birikma) uchun ham shunga o'xshash kattaliklar qayd qilingan. β -diketonning aroil qismidagi aromatik halqaning *para*-holatida joylashgan brom atomi tutgan birikmaning PMR spektrida halqali shakl hisobiga signallarning kuchsiz maydon sohasiga siljishi kuzatiladi, signallar intensivligi 95 % dan ortadi. Bu ligandning CDCl_3 dagi eritmasidan vaqt o'tishi bilan olingan PMR spektrida

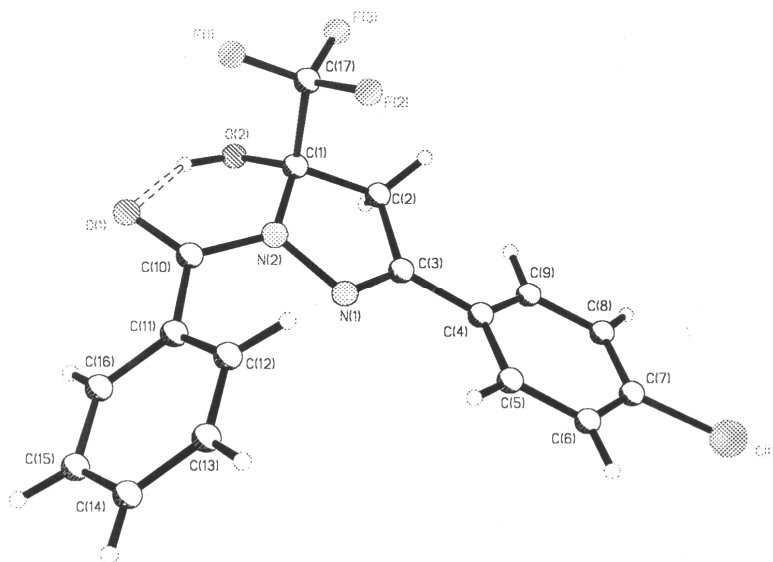
yengidrazin shaklga tegishli bo'lgan signallarning ikkinchi to'plami namoyon bo'ladi.

Shunday qilib, aroiltrifloratsetilmetanlarning benzoilgidrazin bilan yumshoq sharoitda o'tkazilgan reaksiyasi aroil karbonili kondensatlanish mahsuloti hosil bo'lishi bilan boradi va ular kristall holatda 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilish B ga ega bo'ladi ($H_2L^1-H_2L^3$ birikmalar).

$H_2L^1-H_2L^3$ birikmalarning DMSO- d_6 dagi eritmasida olingan PMR spektrida ilgari o'tkazilgan tadqiqotlarga mos ravishda gidrazon va yengidrazin tautomer shakllarga xos signallar kuzatiladi, lekin A va B shakllarga xos signallarning rezonanslashuvi qayd qilinmagan.

Benzoilgidrazin bilan aroiltrifloratsetilmetanlarning kondensatlanish reaksiyalari qaynoq izopropil spirtida, ya'ni birmuncha qattiq sharoit (yuqori harorat)da o'tkazilganda esa butunlay boshqacha natijalar olindi.

Aroiltriftoatsetilmetan sifatida olingan 1,1,1-triflor-4-(4-xlor)-fenilbutandion-2,4 bilan benzoy kislota gidrazidining o'zaro kondensatlanishidan olingan mahsulotning spektral tadqiqot natijalariga ko'ra reaksiya β -diketonning aroil guruh tomonidagi karbonil hisobidan amalga oshganligi aniqlangan edi.



5-rasm. 1,1,1-triflor-4-(4-xlor)-fenilbutandion-2,4 benzoilgidrazoni (H_2L^2) $C_{17}H_{12}ClF_3N_2O_2$ kristall strukturasiining umumiy ko'rinishi.

Qayta kristallash natijasida ajratib olingan (H_2L^2) monokristallari RSA bilan o'rganilganda (5-rasm) uning ortorombik singoniyali kristallari $C_{17}H_{12}ClF_3N_2O_2$ elementar yacheykasi parametrlari aniqlandi [22-25]: $a = 12,249(3)$, $b = 20,650(5)$, $c = 26,073(7)$ Å, $V = 6595(3)$ Å³, $Z = 16$, $d_{naz.} = 1,486$ g/sm³.

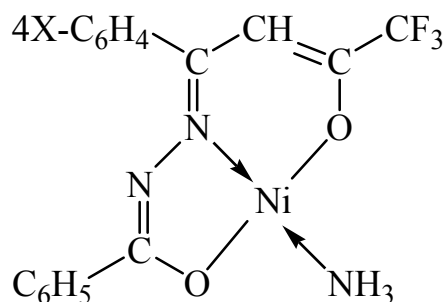
Erkin H_2L^2 ligand molekulasining kristallari rentgenstruktur analiz usuli bilan o'rganilganda boshqa tahlil qilingan molekulyar strukturalardek, uning tarkibida ikkita aromatik halqalarda yaxlit π -bog' orbitallari mavjudligi va β -dikarbonil birikma fragmentidagi fenil halqasining *para*-holatida xlor atomi borligi isbotlandi. Benzol halqalarining molekulardagi o'rni va holatidan qat'iy nazar ular Xyukkelning aromatiklik qoidasiga muvofiq yaxlit π -bog'ga ega ekanligini ko'rsatdi. 5-gidroksi-2-pirazolin halqasidagi C(3)–H(1) 1,265(4) va C(10)–O(1) 1,229(4) Å bog'lari karrali bog' xarakteriga ega.

Ilgari o'rganilgan organik ligandlar kristall tuzilishidagidek, molekuladagi atomlar va atom guruhlar bir-biriga bevosita ta'sirlashib, ayrim oddiy bog'larning kattaligini o'zgartirgan. C(3)–H(1) 1,265(4) va C(10)–O(1) 1,229(4) Å qo'sh bog'lar ta'siri natijasida N(2) atomining erkin p-elektron jufti ham tutash tizim hosil qiladi va oddiy bog'lar qisman o'zgaradi, masalan kabi oddiy bog'lar birmuncha qisqargan: C(10)–N(2) 1,355(5) Å va O(2)–C(1) 1,392(5) Å.

Molekulaning atsilgidrazon fragmentidagi C=O- va OH- guruhlar borligi ularning ichki molekulyar vodorod bog' O(2)–H(2)···O(1) hosil qilishiga olib keladi. O(2)–H(2) 0,900 Å, H(2)···O(1) 1,858 Å va O(2)–H(2)···O(1) masofasi 2,651 Å qiymatga, O(2)H(2)O(1) valent burchagi esa 145,70° ga teng.

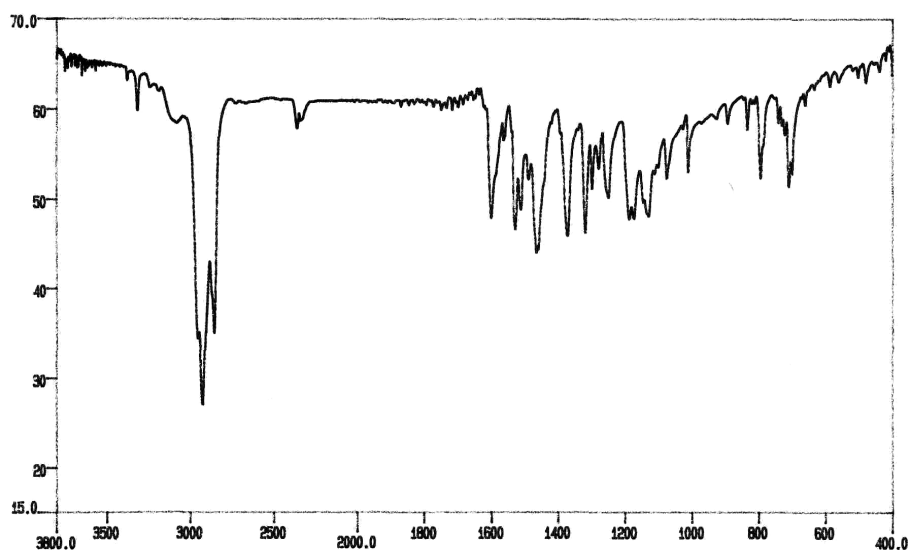
3.3. Aroiltrifloratsetilmetanlar aroilgidrazonlar nikel(II) kompleks birikmalari tuzilishi

Nikel(II) atsetatning ammiakli eritmasi va $N_2L^1-H_2L^3$ ligandlar spirtli eritmalarining ekvimolyar nisbatdagi ta'sirlashuvidan $NiL^1 \cdot NH_3-NiL^3 \cdot NH_3$ tarkibli kompleks birikmalar olindi. Bu birikmalarning element analiz IQ-, PMR spektroskopiyasi natijalari kompleks birikmalarning tuzilishi quyidagicha bo'lishi mumkinligini isbotladi:



$X = \text{H} (\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3); \text{Cl} (\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3); \text{CH}_3 (\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3).$

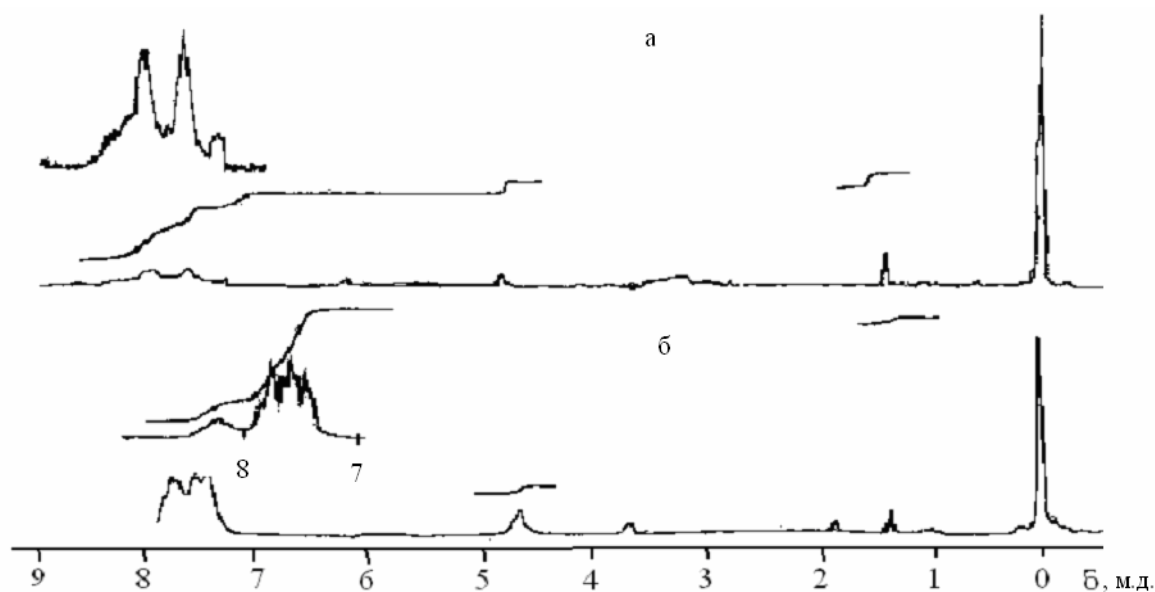
Kompleks birikmalarning IQ spektrida erkin ligandlarning IQ spektrida qayd qilingan $1660\text{--}1670$ va 3400 cm^{-1} sohadagi yutilish chiziqlarining yoʻqligi ligandning kompleks hosil qilishda deprotonlanganligini bildiradi [5]. $\text{NiL} \cdot \text{NH}_3$ tarkibli kompleks birikmalarning IQ spektrida $1595\text{--}1606 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$) va $1520\text{--}1530 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{N}=\text{C}-\text{O}^-}$) sohalarida valent tebranishlar xarakterlidir. Masalan, $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasining IQ spektrida 1073 cm^{-1} da kuchsiz intensivlikdagi $\nu_{(\text{N}-\text{N})}$ bogʻiga tegishli tebranishlar boʻlib, bu erkin ligand spektriga nisbatan $8\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ yuqori chastotaga siljiganligini koʻrsatadi (6-rasm) [5,12 30].



6-rasm. 1-benzoil-3-(4-xlorfenil)-5-oksi-5-triflormetil-2-pirazolin asosida olingan $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasining IQ spektri.

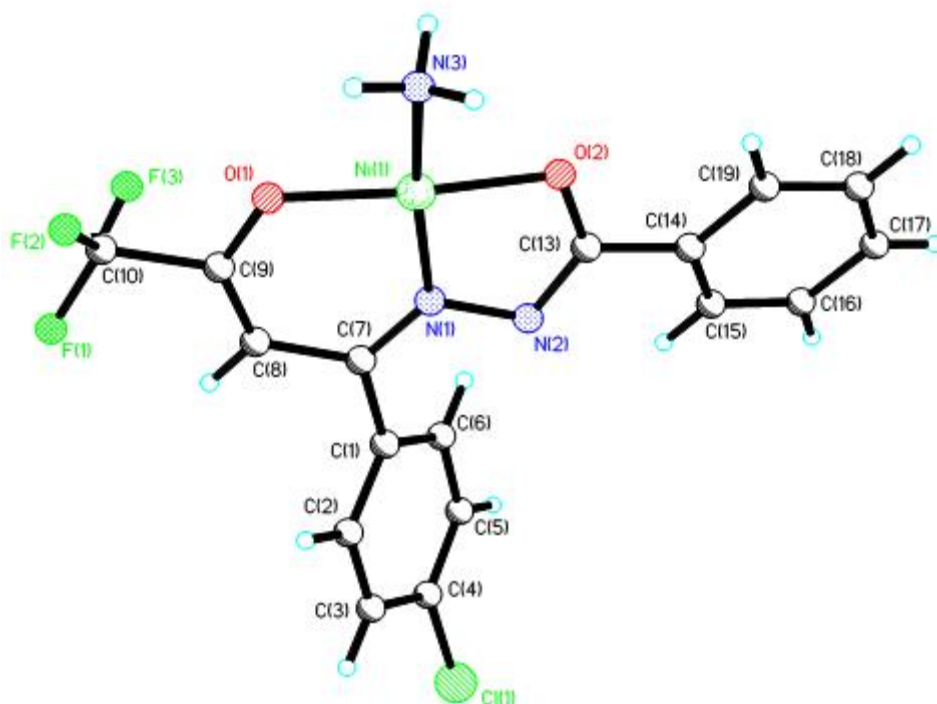
Olingan nikel(II) kompleks birikmalari turli erituvchilardagi eritmalarida ham diamagnit xususiyatga ega ekan. PMR spektri natijalarini oʻrganish va diamagnitlik xususiyatlari olingan nikel(II) ioni kompleks birikmalarining tekis-kvadrat tuzilishli ekanligini yana bir karra isbotlaydi. $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ kompleks

birikmasining DMSO-d₆ dagi PMR spektrida δ 4,68 m.h. da bitta vinil protoniga tegishli signal kuzatiladi (7, a-rasm). δ 7,37; 7,71 va 8,05 m.h.dagi multiplet signallar molekulaning gidrazon va β -diketon fragmentidagi aromatik yadro protonlariga tegishli. Signallarning o‘zaro qoplanishi tufayli ularning ko‘rinishi birmuncha murakkablashgan. Koordinatsion bog‘langan ammiak molekulasi protonlari δ 1,38 m.h.da integral intensivligi kutilganidan ko‘ra kichik shaklda qayd qilinadi, chunki qutbli erituvchi – DMSO-d₆ kompleks tarkibidagi bir qism ammiak molekulalari o‘rnini egallaydi. NiL¹·NH₃ PMR spektri NiL²·NH₃ ning PMR spektridan protonlar signallari-ning kuchsiz maydonga siljiganligi bilan farq qiladi. Molekulaning vinil qismiga tegishli proton δ 4,70 m.h. da rezonanslashadi. Aromatik halqa tutgan o‘rinbosarlar protonlarining signallari ancha murakkab ko‘rinishga ega, chunki molekularning β -diketon fragmentida benzol halqasining *para*-holatida brom atomining kiritilishi signallarni δ 7,44; 7,58; 7,75; 7,81; 8,19 m.h. chegarasidagi kuchsiz maydonga tomon siljitadi. Koordinatsion bog‘langan ammiak molekulasi protonlariga tegishli kuchsiz signallar δ 1,36 m.h.da qayd qilinadi (7, b-rasm). Vinil protoni signallarining kuchli maydonga siljiganligi nikel atomining d-elektronlari bilan besh- va olti a‘zoli metallhalqalarning π -orbitallari orasida d- π -dativ bog‘ hosil bo‘lishi bilan tushuntiriladi.



7-rasm. NiL¹·NH₃ (a) va NiL²·NH₃ (b) kompleks birikmalarining DMSO-d₆ eritmasidan olingan PMR spektrlari.

Komplekslarning qattiq holdagi tuzilishini o'rganishda shubhali savolga o'rin qolmasligi uchun $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ birikmasi qayta kristallandi va RSA usuli bilan talqin qilindi [30-33]. Bu kompleks birikmaning kristallari ($\text{NiC}_{17}\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_2$, $F(000)=544$) triklin bo'lib, quyidagi parametrlarga ega: $a = 7.586(5)$, $b = 11.214(9)$, $c = 13.891(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 70.96(6)$, $\beta = 81.19(6)$, $\gamma = 76.68(6)^\circ$, $V = 1083.1(6) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{(naz)}} = 1.669 \text{ g/sm}^3$, $Z=2$, faz.guruh. P1. Skanirlash θ intervali 1.56 dan 26.96° gacha, indekslar diapazoni $-9 \leq h \leq 3$, $-14 \leq k \leq 14$, $-17 \leq l \leq 17$, kristallar o'lchami $0.4 \times 0.3 \times 0.2 \text{ mm}$. Kompleksdagi nikel atomi H_2L^2 ligandi qoldig'ining gidrazon fragmentidagi donor bir azot va ikki kislorod atomlari hamda ammiak molekulasining azot atomi bilan bir-biriga trans-joylashgan ($\text{trans-N}_2\text{O}_2$) tekis-kvadrat koordinatsion qurshov hosil qiladi (8-rasm).



8-rasm. $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleksining kristall strukturasi

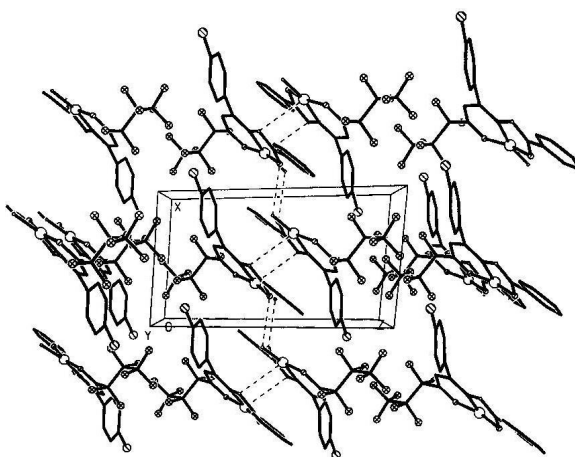
Kristaldagi bog'lar kattaliklari $\text{Ni}-\text{O}(1) 1.890(3)$, $\text{Ni}-\text{N}(1) 1.903(4)$, $\text{Ni}-\text{N}(3) 1.961(4) \text{ \AA}$ (32-jadval) shu kompleksga izostruktur bo'lgan 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota benzoilgidrazoni, trifloratsetilatseton benzoilgidrazoni asosidagi nikelli kompleks birikmalarining koordinatsion poliedr qiymatlariga mos keladi. $\text{O}(1)\text{NiN}(1)$ va $\text{N}(1)\text{NiO}(2)$ burchaklari tegishlicha 94.20° va 82.03° bo'lib, ular orasidagi katta farq tutash tizim hosil qilgan besh- va olti a'zoli metalhalqa-

$\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmasi kristali ($\text{NiC}_{17}\text{H}_{13}\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_2$) ning valent bogʻlari va burchaklari qiymatlari

Bogʻ	d, Å	Bogʻ	d, Å
Ni – O(1)	1,890(3)	Ni – N(1)	1,903(4)
Ni – O(2)	1,923(3)	Ni – N(3)	1,961(4)
Cl – C(4)	1,728(5)	F(1) – C(10)	1,344(6)
F(2) – C(10)	1,344(5)	F(3) – C(11)	1,344(6)
O(1) – C(9)	1,294(5)	O(2) – C(13)	1,293(5)
N(1) – C(7)	1,314(6)	N(1) – N(2)	1,395(4)
N(2) – C(13)	1,307(5)	C(1) – C(2)	1,387(6)
C(1) – C(6)	1,397(6)	C(1) – C(7)	1,486(6)
C(2) – C(3)	1,369(7)	C(3) – C(4)	1,369(7)
C(4) – C(5)	1,373(7)	C(5) – C(6)	1,376(6)
C(7) – C(8)	1,455(5)	C(8) – C(9)	1,344(6)
C(9) – C(10)	1,532(6)	C(10) – C(11)	1,536(7)
C(11) – C(12)	1,515(8)	C(13) – C(14)	1,489(5)
C(14) – C(15)	1,374(6)	C(14) – C(19)	1,377(6)
C(15) – C(16)	1,381(6)	C(16) – C(17)	1,386(7)
C(17) – C(18)	1,357(7)	C(18) – C(19)	1,382(6)
burchak	ω , grad.	burchak	ω , grad.
O(1)Ni(1)N(1)	94,90(15)	O(1) Ni(1)O(2)	167,73(13)
N(1)Ni(1)O(2)	82,03(14)	O(1)Ni(1)N(3)	90,70(14)
N(1)Ni(1)N(3)	168,58(15)	O(2)Ni(1)N(3)	94,48(14)
C(9)O(1)Ni(1)	122,3(3)	C(13)O(2)Ni(1)	109,5(3)
C(7)N(1)N(2)	117,6(3)	C(7)N(1)Ni(1)	128,2(3)
N(2)N(1)Ni(1)	114,0(3)	C(13)N(2)N(1)	108,8(3)
N(1)C(7)C(8)	119,5(4)	N(1)C(7)C(1)	122,6(4)
O(1)C(9)C(8)	130,1(4)	O(1)C(9)C(10)	110,6(4)
C(8)C(9)C(10)	119,2(4)	O(2)C(13)N(2)	124,8(4)
O(2)C(13)C(14)	118,1(4)	N(2)C(13)C(14)	117,1(4)
F(1)C(10)F(2)	107,2(4)	F(1)C(10)C(9)	111,2(4)
F(2)C(10)C(9)	110,2(4)	F(1)C(10)C(11)	108,0(4)
F(2)C(10)C(11)	106,9(4)	C(9)C(10)C(11)	113,0(4)
F(3)C(11)C(12)	106,1(5)		

lardagi oʻrinbosarlarning elektron tabiati bilan izohlanadi. Koordinatsion poliedrning NiO(1)O(2)N(1)N(3) atomlari oʻrtacha $\pm 0,2$ Å chegarasidagi aniqlikda

bir tekislikda joylashgan. Besh a'zoli ($\text{NiO}(2)\text{N}(1)\text{N}(2)\text{C}(13)$) va olti a'zoli ($\text{NiO}(1)\text{N}(1)\text{C}(7)\text{C}(8)\text{C}(9)$) metall-halqalar tarkibidagi atomlar hosil qilgan "o'rtacha" tekislikdan og'ish kattaligi $\pm 0,001-0,06 \text{ \AA}$ oralig'ida (8-jadval). Bu ikki metalhalqa tekisliklari orasidagi fazoviy diedral burchak $8,3^\circ$ ga teng. Molekula tarkibidagi besh a'zoli metalhalqaning $\text{N}(1)-\text{N}(2)$, $\text{N}(2)=\text{C}(13)$, $\text{C}(13)-\text{O}(2)$ va olti a'zoli metalhalqaning $\text{C}(7)=\text{N}(1)$, $\text{C}(7)-\text{C}(8)$, $\text{C}(8)=\text{C}(9)$, $\text{C}(9)-\text{O}(1)$ qo'sh bog' va oddiy bog'lari orasidagi orolatma holatining mavjudligi hamda d- π -dativ bog'ining imkoniyatlari poliedrdagi qisman psevdoaromatik tizim hosil bo'lishini belgilaydi va ikki metalhalqaning fazodagi koplanarligini saqlab qolishga yordam beradi (8-rasm, 8-jadval). $\text{C}(1)-\text{C}(7)$ $1,486$ va $\text{C}(13)-\text{C}(14)$ $1,849 \text{ \AA}$ bog'lari odatdagi oddiy bog'lardan ($1,54 \text{ \AA}$) birmuncha farq qiladi. *Para*-holatida xlor atomi tutgan β -diketon qismining benzol halqasi olti a'zoli metalhalqa tekisligiga nisbatan fazoda $54,09^\circ$ burchak ostida og'gan. Bu hodisa $\text{C}(1)-\text{C}(7)$ bog' bo'yicha o'tkazilgan o'q atrofida bu tekisliklarning qulay joylashishi uchun orientatsion qulay bo'lgan holatni qabul qilganligini bildiradi (8-rasm, 8- va 9-jadvallar). Molekulaning benzoil fragmentidagi aromatik halqaning yaxlit π -orbitali $\text{N}(2)=\text{C}(13)$ qo'sh bog'ining π -elektronlari, besh a'zoli metalhalqadagi azot va kislorod atomlarining erkin elektronlari orasida yaxlit tutash tizim hosil bo'ladi va molekuladagi metalhalqalar koplanarligi saqlab qolinadi.



9-rasm. $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleksining kristall yacheykadagi xz -o'qlari bo'yicha joylashuvi.

$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$ kompleks birikmasining kristall yacheykasidagi struktur birliklarning joylashuvi 9-rasmda ko'rsatilgan. Koordinatsion bog'langan ammiak molekulasi vodorodlari $\text{N(3)}-\text{H(1)}\cdots\text{O(2)}$ ($-x,-y+1,-z+1$) va $\text{N(3)}-\text{H(2)}\cdots\text{N(2)}$ ($-x+1,-y+1,-z+1$) molekulalararo vodorod bog' hosil qilishda ishtirok etadi va markaziy simmetriyali dimer hosil qiladi. Vodorod bog'lar $\text{N(3)}-\text{H(1)}$ 0,89, $\text{H(1)}\cdots\text{O(2)}$ 2,02, $\text{N(3)}-\text{O(2)}$ 2,919(4) Å bo'lsa, N(3)H(1)O(2) burchagi 177° , $\text{N(3)}-\text{H(2)}$ 0,89, $\text{H(2)}\cdots\text{N(2)}$ 2,73, $\text{N(3)}-\text{N(2)}$ 2,919(4) Å, N(3)H(2)N(2) burchagi 177° ga teng. Kristall yacheykadagi molekula markazlashgan simmetriyali holda

9-jadval.

$\text{NiL}^2\cdot\text{NH}_3$ kompleks birikma kristall strukturasi atomlarning o'rtacha tekislikdan og'ishi (Å)

Atomlar va ularning og'ishi, Å							
O(1)	O(2)	N(1)	N(3)	N(1)*	N(2)*	C(9)*	C(13)*
0,1769	0,1899	-0,1936	-0,1732	-0,0078	-0,2869	0,0803	-0,0128
Ni	O(1)	N(1)	C(7)	C(8)	C(9)	O(2)*	N(2)*
-0,0386	0,0113	0,0558	-0,0303	-0,0179	0,0196	0,3111	0,1218
Ni	O(2)	N(1)	N(2)	C(13)	O(1)*	C(8)*	C(14)*
-0,0445	0,0330	0,0622	-0,0522	0,0015	0,2750	0,3336	0,0485
C(1)	C(2)	C(2)	C(4)	C(5)	C(6)		
-0,0124	0,0121	0,0009	-0,0137	0,0131	-0,0001		
C(14)	C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)		
-0,0032	-0,0039	0,0074	-0,0039	-0,0031	0,0067		
Izoh: * – ushbu atomlar hisoblangan tekislik tarkibiga kirmaydi.							

shunday joylashganki, ularning besh- va olti a'zoli metalhalqalari bir-biri bilan x o'qi bo'yicha "dastalar" hosil qiladi (9-rasm).

Demak, olib borilgan IQ-, YaMR-spektroskopik va RSA tadqiqot natijalariga ko'ra, sintez qilingan $\text{H}_2\text{L}^6-\text{H}_2\text{L}^{14}$ ligandlari kristall holda va eritmada asosan 5-gidroksi-2-pirazolin shaklda bo'lib, kompleks birikma hosil qilish jarayonida halqa-chiziqli qayta guruhlanishi natijasida ikkita protonini yo'qotadi va chiziqli dianion shaklda $\text{trans-[N}_2\text{O}_2]$ geometrik qurshovli tekis-kvadrat tuzilishdagi koordinatsion birikma hosil qiladi.

XULOSA

1. Aroiltrifloratsetilmetanlarning aroilgidrazidlar bilan o'zaro reaksiyasi "yumshoq" sharoitda olib borilsa, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil o'rinbosari tutgan karbonil guruhi hisobidan, "qattiq" sharoitda esa asosan trifloratsetil karbonilidan kondensatlanish ketishi aniqlandi. Natijada 3 ta organik ligand va 3 ta kompleks birikma sintez qilinib, tarkibi hamda tuzilishi o'rganildi.

2. Olingan organik ligandlar eritmada gidrazon, yengidrazin va 5-gidroksi-2-pirazolin shakllarda bo'lib, ularning halqa-chiziqli tautomer muvozanat holatidagi miqdori o'rinbosarlarning elektron va erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda o'zgarishi PMR spektroskopiya usuli bilan isbotlandi. H_2L^2 monokristallari rentgenstruktur analiz (RSA) usuli bilan o'rganildi. Tadqiqot natijalariga ko'ra reaksiya β -diketonning aroil guruh tomonidagi karbonil hisobidan amalga oshganligi tasdiqlandi.

4. Kompleks hosil bo'lish jarayonida ligand halqa-zanjirli tautomerlanib, tutash besh- va olti a'zoli metallhalqaning elektron zichligi taqsimoti o'zgaradi hamda Ni(II) markaziy ion va ikki karra deprotonlangan ligandning besh- va olti a'zoli metallhalqalar hosil qilishi aniqlangan.

5. Ni(II) kompleks birikmalarining *trans*-[N₂O₂] donor atomlardan iborat tekis-kvadrat tuzilishi IQ-, YaMR-¹H spektroskopiya va RSA (NiL²·NH₃) usullari yordamida isbotlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Mirziyoev Sh.M. Tanqidiy tahlil, qat'iy tartib-intizom va shaxsiy javobgarlik – har bir rahbar faoliyatining kundalik qoidasi bo'lishi kerak. 2017 yil 14 yanvar. Sh.M. Mirziyoyev.- Toshkent: O'zbekiston. 2017. -104 b.
2. 2017-2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta ustuvor yo'nalishi bo'yicha Harakatlar strategiyasi. O'zbekiston Respublikasining Prezidenti Mirziyoyev Sh. M. Toshkent. 2017 yil 7 fevraldagi PF-4947-son.
3. Sevenard D.V., Vorobyev M., Sosnovskikh V.Ya., Wassel H., Kazakova O., Vogel V., Shevchenko N.E., Nenajdenko V.G., Lork E., Rösenthaller G-V. Halogenation of fluorinated cyclic 1,3-dicarbonyl compounds: new aspects of synthetic application // Tetrahedron.- 2009.- V. 65.- P. 7538-7552
4. Krasnykh O.P., Aleksandrov G.G., Karpenko N.S., Filyakova V.I., Charushin V.N. Formation of Fluoroalkyl-Containing Pyran-4-one in the Reaction of Lithium 4,4,4-Trifluoro-1-phenylbutane-1,3-dionate with Oxalyl Chloride. // Rus. Chem. Bull., Intern. Edit.-2007.- V. 56.- No. 1.- P. 178-180.
5. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Перфторалкилли β-дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари.- Тошкент.- “DIZAYN-PRESS” МЧЖ нашриёти.- 2013.- 340 б.
6. Алиев З.Г., Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д., Кривенько А.П. Конденсация 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона с бензальдегидом // Журн.орг. химии.- 2006.- Т. 42.- № 9.- С. 1425-1426.
7. Asiri A.M., Al-Youbi A.O., Faidallah H.M., Weng Ng. S. 5-Hydroxy-3-phenyl-5-trifluoromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazole // Acta Cryst.- 2011.- E67.- 2442.
8. Горбунова Т.И., Бажин Д.Н., Кодесс М.И., Маточкина Е.Г., Слепухин П.А., Запевалов А.Я., Салоутин В.И. Синтез и строение фторсодержащих 3-пиразолин-5-онов // Журн.орг.химии.- 2009.- Т. 45.- № 11.- С. 1677-1681.

9. Sevenard D.V., Khomutov O.G., Koryakova O.V., Sattarova V.V., Kodess M.I., Stelten J., Loop I., Lork E., Pashkevich K.I., Rösenthaller G.V. Syntheses of Novel 4-Polyfluoroalkyl-Substituted 5,6-Oligomethylene Pyrimidines // Synthesis.- 2000.- №. 12.- P. 1738-1748.

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

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

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

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

14. Луков В.В., Коган В.А., Туполова Ю.П., Попов Л.Д., Геворкян И.Э., Ткачев В.В., Шилов Г.В., Макитова Д.Д. Кристаллическая структура и магнитные свойства новых биядерных металлохелатов меди(II) с несимметричным обменным фрагментом // Журн. неорг. химии.- 2004.- Т. 49.- №12.- С. 1993-2000.

15. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Мардонов У.М., Авезов К.Г., Эргашева Н.М. Синтез, строение фторированного тетракарбонильного соединения и его бензоилгидразонов // ДАН РУз.- 2004.- № 1.- С. 69-73.

16. Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А., Мардонов У.М., Авезов К.Г., Кузиева З.Э., Кучкорова Р.Р. Синтез комплексных соединений никеля(II) и меди(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений // Узбекский химический журнал.- 2004.- № 3.- С. 32-37.

17. Chopin N., Médebielle M., Pilet G. Bidentate and Tetradentateβ-Aminovinyl Trifluoromethylated Ketones and Their Copper(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Redox Chemistry // *Eur. J. Inorg. Chem.*- 2012.- P. 1093-1103.
18. Zhilina E.F., Chizhov D.L., Sidorov A.A., Aleksandrov G.G., Kiskin M., Slepukhin P.A., Fedin M., Starichenko D.V., Korolev A.V., Shvachko Y.N., Eremenko I.L., Charushin V.N. Neutral tetranuclear Cu(II) complex of 2,6-di(5-trifluoromethylpyrazol-3-yl)pyridine: Synthesis, characterization and its transformation with selected aza-ligands // *Polyhedron*.- V. 53.- 2013.- P. 122-131.
19. Chizhov D. L., Khmara E. F., Slepukhin P. A., Filyakova V. I., Charushin V. N. Structures of Ni(II), Pd(II) and Cu(II) complexes with 1,2-bis(5,5,5-trifluoro-4-oxopent-2-en-2-amino)benzene // *Jour. of Struct. Chem.*- 2010.- V. 51.- No. 2.- P. 288-295.
20. Filyakova V.I., Chizhov D.L., Khmara E.F., Charushin V.N. Chelates of Fluoroalkyl Containing Enaminoketones // *Russian Jour. of Gen. Chem.*- 2010.- V. 80.- No. 1.- P. 190-201.
21. Germain M.E., Vargo T.R., Khalifah P.G., Knapp M.J. Fluorescent detection of nitroaromatics and 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane (DMNB) by a zinc complex:(salophen) Zn // *Inorganic chemistry*.- 2007.- T. 46.- №. 11.- C. 4422-4429.
22. CrysAlisPro. Oxford Diffraction.- 2007.-Version 1.171.33.40.
23. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. // *Acta Crystallogr.*- 2008.- V. A64.- P. 112-122.
24. 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.
25. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis programm // *J. Appl. Cryst.*- 2009.- V. 42.- P. 339-341.

26. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиаацилгидразонов и их циклических таутомеров: Дис ... докт.хим.наук.- Т.: ИХ АН РУз.- 1991.- 407 с.

27. Кузиева О.Г. Фторсодержащие 2-замещенные 1,3-дикарбонильные соединения и их реакции гетероциклизации. Дисс. канд.хим.наук. Екатеринбург.- 2000.- Уральский ГТУ.- 194 с.

28. Перевалов С.Г. Производные пентафторбензоилпировиноградной кислоты в синтезах фторсодержащих гетероциклических соединений. Дисс. канд.хим.наук. Екатеринбург.- 2000.- Уральский ГТУ.- 151 с.

29. 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.

30. Авезов К.Г. Синтез, строение и свойства комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) на основе производных фторированных β-дикетонов: Дис. ... докт. хим. наук.- Т.: ИУ АН РУз, 1996.- 350 с.

31. Кучкорова Р.Р. Комплексные соединения никеля, меди и цинка с производными фторированных β-дикетонов: Дис ... на соискание доктора философии (PhD) по химическим наукам.- Т.: НУУз.- 2018.- 120 с.

32. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И. Взаимодействие ароил- и гетароилтрифторацетонов с ацилгидразинами: регионаправленность и таутомерия продуктов конденсации // Журн.общ.химии.- 2007.- Т.77.- №10.- С. 1665-1676.

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

34. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Адизов Н.Н. Синтез и таутомерия бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов. / Акад. С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган ёш

олимлар илмий анжуманининг дастури ва маърузаларининг қисқа мазмуни.-
Т.: ИХРВ АН РУз.- 2005 йил 18 март.- 19-бет

35. Умаров Б.Б., Минин В., Севинчов Н.Г., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Ароилтрифторацетилметан ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши. / Тез.докл. I Респ. конференции “Актуальные проблемы аналитической химии” .- 23-25-апреля 2002 .- Термез.- ТермГУ.- С. 183.

36. Умаров Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Александров Г.Г., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура бензоилгидразонов 2-полифторацилциклоалканонов // Материалы VII Межд. Симпозиума “Фундаментальные и прикладные проблемы науки”.- 11-13 сентября 2012.- Москва.- РАН.- 2012.- Т. 3.- С. 23-32.

37. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллохимия ацилгидразонов перфторацилциклоалканонов и их комплексов / “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” Респ. илмий-амалий конф. материаллари.-Т.: ЎЗМУ.- 2011 йил 13-14 сентябр, 23-26 бетлар.

38. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Мардонов У.М., Убайдуллаева М.А., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура ацилгидразонов фторированных β-дикарбонильных соединений // IV Национальная конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования материалов “РСНЭ-2003” ИК РАН: Тез. докл.- 17–22 ноября 2003.- Москва, С. 171.

39. Умаров Б.Б., Авезов К., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Комплексные соединения никеля(II) бензоилгидразонов 2-трифторацетил-производных циклических кетонов. // “Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси” Республика илмий-амалий конференцияси тезислари тўплами.- 2002. 28-29 ноябр.- Тошкент.- 156-157 бет.

40. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Мардонов У.М., Якимович С.И., Зерова И.В., Александров Г.Г., Парпиев Н.А. Синтез, ЯМР спектроскопия и РСА

комплексов никеля(II) с бензоилгидразонами 2-трифторацетилциклоалканонов. // Тезисы докл. XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии.- Кишинёв.- 20-24 июня 2005.- С. 200-201.

41. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Синтез, ИК и ЯМР спектроскопия комплексов никеля(II) на основе бензоилгидразонов 2-перфторацетилциклоалканонов // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2016. № 12(30).- С. 45-49

42. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A., Sevinchov N.G., Parpiev N.A., Aleksandrov G.G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) Complex Based on 2-Trifluoroacetylcycloalkanone Benzoylhydrazones // Russian J. of Coord. Chem.- 2014.- V. 40.- No 7.- P. 474-477.

43. Мардонов У.М., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Минин В.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и ЭПР спектроскопия комплексов меди(II) и ванадила (II) с бензоилгидразонами 2-трифторацетилциклоалканонов. / Тез. Докл. XXII Межд. Чугаевской конф. по координационной химии.- Кишинёв.- 20-24 июня 2005.- С. 426-427

44. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кучкарова Р.Р., Нарзиева С.О., Адизов Н.Н., Курбонова Ф., Кузиева М.Э. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифтор-ацетилметанов / Тез. докл. III Межд. конф. по молекулярной спектроскопии Самарканд.- СамГУ 29-31 мая 2006 .- С. 105-106.

45. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. ва бошқалар. Ҳалкали кетонлар бензоилгидразонлари билан Cu(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши. / “Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси” Респ. илмий-амалий конф. тезислари тўплами.- 2002 йил 28-29 ноябрь.- Т.: 61 б.

46. Avezov K.G., Umarov B.B. Synthesis and structure of copper (II) complexes based on benzoylhydrazones of 2-trifluoroacetylcycloalkanones / European Journal of Technical and Natural Sciences.- Vienna.- № 4.- 2016.- P. 51-56.

47. Мардонов У.М., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Минин В.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и ЭПР спектроскопия комплексов меди(II) и ванадила (II) с бензоилгидразонами 2-трифторацетилциклоалканонов. // Тезисы докладов XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии Кишинёв.- 20-24 июня 2005.- С. 426-427.

48. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А. Ароилтрифторацетилметанлар ацилгидразонларининг таутомерияси. / Тез.докл. I Респ. Конф. “Актуальные проблемы аналитической химии” .- 23-25-апреля 2002 .- Термез.- ТермГУ.- С. 78.

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

50. Умаров Б.Б., Кучкарова Р.Р., Авезов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Убайдуллаева М.А. Синтез и исследование строения ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // Материалы V Респ. конф. молодых химиков “Проблемы биоорганической химии”, посвященной 93 летию акад. А.С.Садикова.- Наманган.-НамГУ.- 24–25 ноября 2006.- С. 7–10.

51. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Ароилтрифторацетилметанлар ацилгидразонларининг кристалл тузилиши // “Кимёнинг долзарб муаммолари” Респ. илмий-амалий конф. матер.- Самарқанд, СамДУ, 2009 й. 6-7 ноябрь, 12-бет.

52. Avezov K.G., Umarov B.B., Talipov S.A., Kunafiev R.J., Ibragimov B.T. (5-Hydroxy-3-methyl-5-trifluoromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)(2-hydroxyphenyl)-methanone // IUCr Data (data reports).- 2016.- V. 1.- P. 1-8.

53. Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Якимович С.И., Авезов К.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Применение производных фторированных β– дикетонов в качестве экологически безвредных реагентов // Тезисы докладов IV Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхотронного

излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов РСНЭ-2003 .- Москва.- ИК РАН.- 17-22 декабря 2003.- С. 398-400.

54. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Фтортутган 1,3-дикетонларнинг ацилгидразонлари ва улар асосида олинган комплекс бирикмаларнинг кристалл тузилиши // “Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий конф. матер.- 1-қисм, Урганч, УрДУ, 2011 й. 6-7 апрель, 25–26 бетлар

55. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Эргашов М.Я., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-6-(пара-хлорфенил)-гександиона-4,6 // Тезисы докладов IV Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхотронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов РСНЭ-2003 .- Москва.- ИК РАН.- 17-22 декабря 2003.- С. 157.

56. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B. et al. Nickel(II) Complexes Based on Products of Condensation of Aroyl-(perfluoroacyl)methanes with Benzoylhydrazine//Rus. J. of Coord. Chem.- 2011.- Vol. 37.- N4.-P.275-280.

57. Авезов К.Г., Умаров Б.Б. Комплексы меди(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов: синтез, ИК, ЭПР спектроскопия и РСА // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2017.- №2 (32).- С. 39-43

58. Авезов К.Г., Кучкарова Р.Р., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Кузиева З.Э., Камолова З.К., Парпиев Н.А. Конденсация бензоилгидразидов и фторированного β-дикетона с пятичленным гетероциклом / Академик С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган ёш олимлар илмий анжуманининг дастури ва маърузаларининг қисқа мазмуни.- ЎзР ФА ЎМКИ.- 2004 йил 18-19 март.- Тошкент, 2004.- 18-бет.

59. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Комплексные соединения цинка на основе ацилгидразонов 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона // Материалы Республиканской научно-технической

конференции “ISTIQLOL” (с международным участием).- Навоий.- НавГГИ.- 25–27 сентября 2007.- С. 241.

60. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Турсунов М.А., Минин В.В., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплексов меди(II) на основе ароилгидразонов 2-теноилтрифторацетилметана. // Развитие науки и технологий.-БухИТИ.- 2015.- № 4.- С. 27-34.

61. Avezov K.G., Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V., Parpiev N.A. Copper(II) Complexes Based on 2-Thenoyltrifluoroacetone Aroyl Hydrazones: Synthesis, Spectroscopy, and X-ray Diffraction Analysis // Russian J. of Coord. Chem.- 2016.- Vol. 42.- No 7.- P. 470-475.

62. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Турсунов М.А., Парпиев Н.А. Синтез комплексных соединений меди(II) с ароилгидразонами фторсодержащих 1,3-дикетонов. // Тез.докл. IV Межд. Симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений “Петербургские встречи”.- ISPM – IV.- Санкт-Петер.- 2002.- С. 318.

63. 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 Journal of Coordination Chemistry, 2017, Vol. 43, No. 2, pp. 93–96.

64. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетозэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. – Бухара. – БухГУ. – 2019. – 120 с.

65. Tursunov M. A., Umarov B. B. and Avezov K. G. Synthesis and Crystal Structure of Ni(II) and Zn(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives // Moscow University Chemistry Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.

66. Tursunov M. A., Avezov K.G., and Umarov B. B. Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylactaldehyde Derivatives // Russian Journal of Coordination Chemistry, 2019, Vol. 45, No. 7, pp. 484-488.

Buxoro davlat universiteti Tabiiy fanlar fakulteti 5 140 500 – kimyo ta’limi yo’nalishi IV kurs talabasi To’qsonov Islom Pirimqul o’g’lining “Trifloratsitilmetan asilgidrazonlari bilan Ni(II) kompleks birikmalarining sintezi va tuzilishi” mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

Respublikamizda qishloq xo’jaligi ekinlarini himoyalash, ularning o’sishini tezlashtiruvchi preparatlarni ishlab chiqarish yetarli darajada rivojlanmagan. 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» ga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada milliy iqtisodiyotning yetakchi tarmoqlaridan, kimyo sanoatini rivojlantirishda, yo‘naltirilgan organik sintez asosida yangi ligandlar va ularning kompleks birikmalarini amaliyotda qo‘llash dolzarb vazifalardan bo‘lib, muhim ahamiyat kasb etadi.

IV kurs talabasi Islom To’qsonovning bitiruv malakaviy ishi organik va koordinatsion birikmalar kimyosining “Trifloratsetilmetan asilgidrazonlarining sintezi va tuzilishi” mavzusiga oid bo‘lib, yuqoridagi muammolarni hal qilishga bag‘ishlangan.

Ishining kirish qismida florli β -diketonlar va ularning kislota gidrazidlari bilan hosil qilgan ligandlar sintezi, ularning tuzilishi va xossalari mavzuga taalluqli ilmiy adabiyotlarni keng tahlil qilgan. Bitiruv malakaviy ishining ikkinchi qismi reaktivlar, erituvchilar, ularning tozalash va identifikastiyalash usullari haqida ma’lumotlar keltirgan, shuningdek aroiltrifloratsetilmetan asilgidrazonlar Ni(II) komplekslari sintezi va ularning fizik konstantalarini, element tahlil natijalarini aniqlashga bag‘ishlagan.

Bitiruvchi ishning uchinchi qismida ftor tutgan diketon aroilgidrazidlari va kompleks birikmalarining kristall holatda va eritmada tuzilishi spektral muhokama qilingan. Olingan organik birikmalarning kristall va eritmada tautomer shakllarini baholi qudrat muhokama qilgan.

Aroiltrifloratsetilmetanlarning atsilgidrazidlar bilan o'zaro reaksiyasi "yumshoq" sharoitda olib borilsa, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil o'rinbosari tutgan karbonil guruhi hisobidan, "qattiq" sharoitda esa asosan trifloratsetil karbonilidan kondensatlanish borishini aniqlagan. Olingan ligandlar eritmada gidrazon, yengidrazin va 5-gidrokso-2-pirazolin shakllarda bo'lib, ularning halqachiziqli tautomer muvozanat holatidagi miqdori o'rinbosarlarning elektron va erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda o'zgarishi PMR spektroskopiya usuli bilan isbotlangan. Shuningdek, qayta kristallash natijasida ajratib olingan ligand (H_2L^2) va uning Ni(II) kompleksini monokristallari rentgen struktur analiz (RSA) usuli bilan o'rganildi. Bitiruvchi ishni bajarishda o'z oldiga qo'ygan maqsadga erisha olganligi uning yutug'idir. Kompleks hosil bo'lish jarayonida ligand halqa-zanjirli tautomerlanib, tutash besh- va olti a'zoli metallhalqa hosil qilishi aniqlangan. Ni(II) kompleks birikmalarining *trans*-[N₂O₂] donor atomlardan iborat tekis-kvadrat tuzilishi IQ-, YaMR-¹H spektroskopiya va RSA usullari yordamida isbotlagan.

I. To'qsonov o'zining kimyo fanidan yetarlicha bilimga ega ekanligi, ish O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligining bitiruv malakaviy ishga qo'yilgan talablariga to'la mos kelishini inobatga olib bitiruv malakaviy ishini himoyaga tavsiya etaman.

Ilmiy rahbar:

k.f.d., prof. B.B. Umarov

**Buxoro davlat universiteti Tabiiy fanlar fakulteti 5 140 500 – kimyo
ta’limi yo’nalishi IV kurs talabasi To’qsonov Islom Pirimqul o’g’lining
“Trifloratsitilmetan asilgidrazonlari bilan Ni(II) kompleks birikmalarining
sintezi va tuzilishi” mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga**

T A Q R I Z

Respublikamizda so’ngi yillarda qishloq xo’jaligi va kundalik turmushning turli sohalarida ishlatilib kelayotgan ftorli organik birikmalarining sintezi hamda har xil ftortutgan polifunkstional birikmalarining reaksiya qobiliyatini o’rganish va qo’llash uchun qulay bo’lgan murakkab tuzilishdagi molekulalarli yirik bloklarni yaratish usullariga e’tibor kuchayib bormoqda. Ko’zlangan maqsadlarni amalga oshirish uchun qo’llaniladigan ftortutgan sintonlarning soni chegaralanganligi, ularning turli-tuman hosilalari sintezi kimyogar olimlarning diqqat-e’tiborlari ana shunday muammolarni hal etishga qaratganlar.

Tarkibida karbonil guruhi saqlagan diketonlar aromatik kislota gidrazidlari bilan o’zaro kondensatlanish reaksiyasiga kirishishi va ularning kristall va eritmadagi tautomer shakllarini o’rganish natijasida kompleks hosil qilish imkoniyatlarini oldindan aytishga imkon yaratadi. Kompleks birikmalar kimyosida hozirgi kunda bajarilayotgan ilmiy izlanishlarning asosiy qismini ana shunday yangi ko’pfunksional tridentat organik ligandlarning ”tarkib-tuzilish-xossa” o’rganishni taqozo etadi. Ular tarkibidagi o’rinbosarlarni o’zgartirish tautomer izomerlari muvozanatiga va holatiga, kompleks birikmalarining tuzilishi va xossalarga sezilarli ta’sir ko’rsatadi. Shunga asoslangan holda maqsadli yo’naltirilgan sintezlar natijasida muhim xossalarga ega bo’lgan birikmalarni sintez qilish mumkin.

To’qsonov Islom Pirimqul o’g’lining bitiruv malakaviy ishi Trifloratsitilmetan asilgidrazonlari bilan Ni(II) kompleks birikmalarining sintezi va tuzilishi o’rganish mavzusiga bag’ishlangan.

Aroiltrifloratsetilmetanlarning asilgidrazidlar bilan o’zaro reaksiyasi “yumshoq” sharoitda olib borilsa, kondensatlanish 1,3-diketonning aroil o’rinbosari tutgan karbonil guruhi hisobidan, “qattiq” sharoitda esa asosan trifloratsetil

karbonilidan kondensatlanish borishini aniqlagan. Olingan ligandlar eritmada gidrazon, yengidrazin va 5-gidroksi-2-pirazolin shakllarda bo'lib, ularning halqa-chiziqli tautomer muvozanat holatidagi miqdori o'rinbosarlarning elektron va erituvchi tabiatiga bog'liq ravishda o'zgarishi PMR spektroskopiya usuli bilan isbotlangan. Shuningdek, qayta kristallash natijasida ajratib olingan ligand (H_2L^2) va uning Ni(II) kompleksini monokristallari rentgen struktur analiz (RSA) usuli bilan o'rganildi. Bitiruvchi ishni bajarishda o'z oldiga qo'ygan maqsadga erisha olganligi uning yutug'idir. Kompleks hosil bo'lish jarayonida ligand halqa-zanjirli tautomerlanib, tutash besh- va olti a'zoli metallhalqa hosil qilishi aniqlangan. Ni(II) kompleks birikmalarining *trans*-[N₂O₂] donor atomlardan iborat tekis-kvadrat tuzilishi IQ-, YaMR-¹H spektroskopiya va RSA usullari yordamida isbotlagan. Ishda olingan kompleks birikmalarning barqarorlik konstantalari o'rganilsa ishning qiymati yanada yuqori bo'lar edi.

Ishni yozishda ayrim kamchiliklar uchraydi:

- ishda kimyoviy birikmalar to'liq raqamlanmagan,
- ishda imloviy xatolar va formulalarni yozishda ba'zi kamchiliklar mavjud.

Ushbu kamchilik ishning mazmuniga salbiy ta'sir ko'rsatmaydi. Ishning strukturasi, hamda ish oxirida qilingan xulosalar bitiruv malakaviy ishining maqsadi, vazifalari va mazmuniga to'la mos keladi.

Bitiruv malakaviy ishi 61 betdan iborat bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan. Ishda 11 ta sxema, 9 ta jadval va 9 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 66 nomdagi ilmiy adabiyotlardan foydalangan.

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, I. To'qsonov o'z oldiga qo'yilgan vazifani to'g'ri anglab, bitiruv malakaviy ishini talab darajasida ilmiy–uslubiy jihatdan yozgan va ishni yuqori ball bilan baholash lozim deb hisoblayman.

Taqrizch:

PhD., dots. M.A.Tursunov