

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

КИМЁ-БИОЛОГИЯ ФАКУЛЬТЕТИ

ОРГАНИК ВА ФИЗКОЛЛОИД КИМЁ КАФЕДРАСИ

5440400-кимё таълим йўналиши

Ҳусайинов Руслан Тўқсонович

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

**Мавзу: Монокарбонил бирикмалар тиацилгидразонлар
комплекс бирикмаларининг тузилиши**

Илмий раҳбар

проф. Б.Б.Умаров

Такризчи

проф. Х.Б.Дўстов

Ҳимоя қилишга
рухсат этилди

“_____” _____2011 йил

Кафедра мудири

к.ф.д. проф. Б.Б.Умаров

Бухоро – 2011

М У Н Д А Р И Ж А

К И Р И Ш

I. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ.....

- 1.1 Монокарбонил бирикмалар ацил–ва тиаацилгидразонлари ва уларнинг таутомерлари билан оралиқ металлларнинг ҳосил қилган комплекс бирикмалари.....
 - 1.1.1. Дастлабки лигандларнинг тузилиши.....
 - 1.1.2. Ацил-ва тиаацилгидразонларнинг металллар билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари.....
 - 1.1.3. Ацилгидразонларнинг комплекслари.....
 - 1.1.4. Тиаацилгидразонларнинг комплекс бирикмалари.....
- 1.2. Никелнинг S – метилизотиосемикарбазид ва орто – меркаптобензальдегид асосидаги N_2S_2 , N_2OS донор атомли лигандлари билан координацион бирикмалари.....
- 1.3. Салицил альдегиди цианацетилгидразонилари билан мис (II), кобальт (II) ва никель (II) ионларининг комплекс бирикмалари.
- 1.4. 2,4-диоксибензальдегид тиокарбамиди билан Cu(II), Zn(II) ва Ni(II) комплексларининг олиниши ва биологик фаоллиги.....
- 1.5. Мис(II) нинг N,N-диэтилбензгидразиди билан ҳосил қилган иккита комплексининг кристаллик тузилиши.....
- 1.6. Мис(II) нинг 8-хинолинальдегид семикарбазони билан координацион бирикмаларининг олиниши ва тузилиши.....

II. ЭКСПЕРЕМЕНТАЛ ҚИСМ.....

- 2.1. Реактивлар, таҳлил ва тадқиқот усуллари

2.2. Монокарбонил бирикмалар тιοацилгидразонлари ва комплекс бирикмаларининг синтези.....

2.2.1. Монокарбонил бирикма тιοацилгидразонлари асосида комплекс бирикмалари синтези.....

III. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ.....

3.1. Лигандларнинг тузилиши.....

3.2. Монокарбонил бирикмалар тιοацилгидразонлари билан оралик металларнинг комплекс бирикмалари.....

3.2.1.Монокарбонил бирикмалар тιοсемикарбазонларининг Ni(II) ва Zn(II) ионлари билан комплекс бирикмалари.....

ХУЛОСАЛАР.....

Фойдаланилган адабиётлар.....

К И Р И Ш

Республикамизда соғлом ва баркамол авлодни тарбиялаш, ёшларни ўз ижодий ва интеллектуал салоҳиятини рўёбга чиқариш, мамлакатимиз йигит-қизларини ХХІ аср талабларига жавоб берадиган ҳар тамонлама ривожланган шахслар этиб вояга етказиш учун зарур шарт-шароитлар яратиш бўйича кенг кўламда аниқ йўналтирилган чора тадбирларни амалга ошириш мақсадида муҳтарам Президентимиз И.А. Каримов 2010 йилни “Баркамол авлод йили” деб эълон қилдилар.

Ўзбекистон Республикаси Президенти И.А. Каримовнинг 2010 йил 28 январдаги “Баркамол авлод йили” тўғрисидаги қарорида илм-фанни янада ривожлантириш, иқтидорли ва қобилиятли ёшларни илмий фаолиятга кенг жалб этиш, уларни ўз ижодий ва интеллектуал салоҳиятини рўёбга чиқариш учун шароит яратишга доир комплекс чора тадбирларни ишлаб чиқиш “Баркамол авлод йили” давлат дастурида асосий вазифалардан бири этиб белгиланган.

Ўзбекистон Республикаси Президенти И.А.Каримовнинг Тошкентда 2010 йил 27 январ куни Ўзбекистон Олий мажлиси Қонунчилик палатаси ва Сенатининг қўшма мажлисида “Мамлакатимизни модернизация қилиш ва кучли фуқаролик жамиятини барпо этиш – устувор мақсадимиздир” мавзусидаги ҳамда 2010 йил 28 январда 2009 йилнинг асосий якунлари ва 2010 йилда Ўзбекистон ижтимоий- иқтисодий ривожлантиришнинг устивор йўналишларига бағишланган Вазирлар маҳкамасининг мажлисидаги “Асосий вазифамиз ватанимиз тараққиёти ва халқимиз фаравонлигини янада юксалтиришдир” мавзусидаги сермазмун, таҳлилларга бой маърузалари биз ёшларни руҳлантириб юборди.

Юртбошимиз ўзининг доно ички ва ташқи сиёсати, ёш авлодни қўллаб-қувватлаш, фан чўққиларини эгаллаш учун яратган қулай шароитлари, доимий ғамхўрлигига жавобан бизлар мўъжизакор “Кимё” фани сирларини,

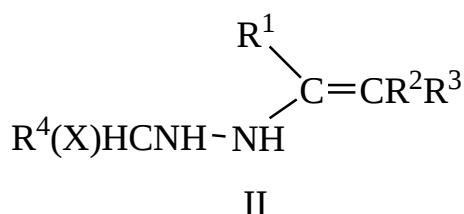
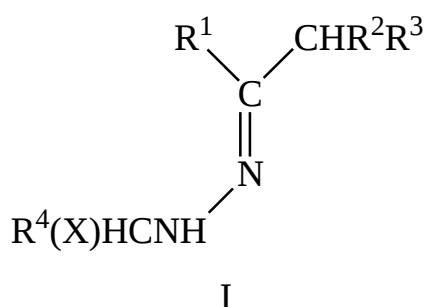
илғор замонавий педагогик ва ахборат технологияларини чуқур ўзлаштиришимиз, жонажон Ўзбекистонимиз, халқимиз ва Президентимизга содиқ, маънавий бой ва баркамол мутахассислар бўлиб етишишимиз лозим.

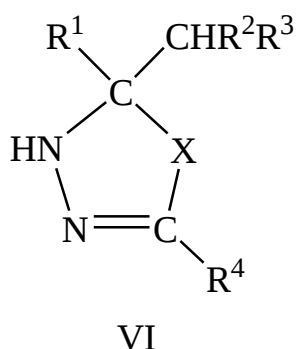
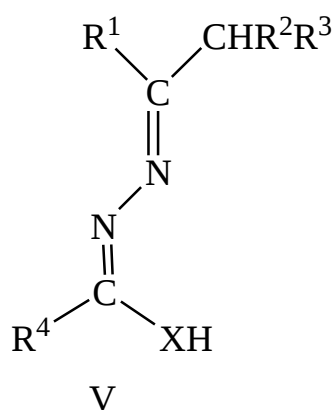
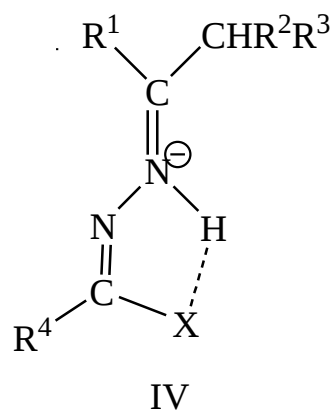
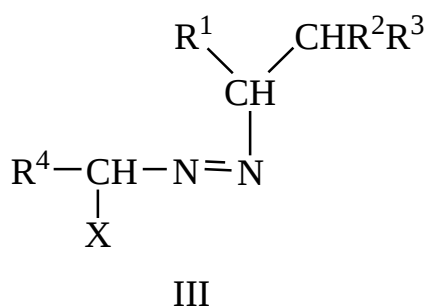
I. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ

1.1. Монокарбонилбирикмалар ацил-ва тиацилгидразонлар ва уларнинг таутамерлари билан оралиқ металларнинг ҳосил қилган комплекс бирикмалари

1.1.1. Дастлаки лигандларнинг тузилиши

Ацил- ва тиацилгидразонларнинг монокарбонил биримкалар (альдегидлар ва кетонлар) билан конденсатланиш маҳсулотлари шартли равишда азометин ҳосилалари деб, >C=N-R қараш мумкин. Бирикмаларда R-ўринбосар сифатида амид (NHCOR^4) ёки тиаамид (NHCSR^4) фрагменти иштирок этади. Эркин R-ўринбосари сифатида азометин фрагментидаги азот атоми билан бирга қўшни карбонил (C=O) ёки тион (C=S) гуруҳининг киритилиши олинган лигандларнинг потенциал жиҳатдан мавжуд бўладиган таутомер ва геометрик изомерлар сонини кескин оширади [1-6]. Масалан, агар монокарбонил бирикмаларнинг азометинлари учун атиги иккита таутомер шакллар имин ($\text{CH(R}^1\text{R}^2\text{)C=N}$) ва амин $\text{C(R}^1\text{R}^2\text{)C-NH}$) мавжуд бўлса [7-8], уларнинг ацил- ва тиацилгидразонлари учун эҳтимоллиги мумкин бўлган таутомер шакллариининг сони олтига етади:



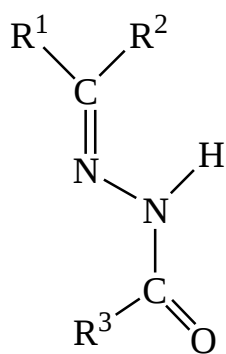


Биз кейинчалик таутомерларнинг II ва III формаларига бошқа тўхталмаймиз, чунки одатда улар эркин лигандларда ва металл ионларининг комплекс бирикмалари таркибида учрамайди. VI ҳалқали таутомер ҳисобга олинмаганда қолган таутомер шаклларнинг барчаси хелат ҳосил қилувчанлиги билан ажралиб туради. Шу сабабли ҳам комплекс бирикмаларнинг тузилишини ўрганишда ацил- ва тιοацилгидразонлар қайси таутомер шаклда эканлигини аниқлаш лозим.

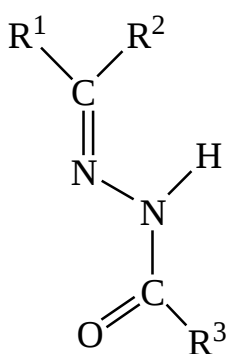
Дастлаб ацилгидразонлар ($\text{X}=\text{O}$) альдегидларнинг ($\text{R}^2=\text{H}$) ва кетонларнинг ($\text{R}^1=\text{Alk}$) ҳосилалари тузилиши ҳақидаги маълумотларни кўриб чиқамиз.

Эркин лигандлар учун оксазин (V) шаклидаги таутомерлар мавжуд бўлмаса ҳам металлларнинг ацилгидразонлар билан олинган ички комплекс бирикмаларида лигандларнинг депротонланган қолдиғи бу ҳолда мавжуд бўлади [1, 5, 6, 9].

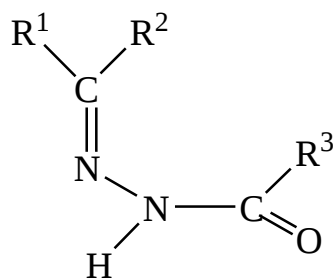
Конденсатланиш маҳсулотларининг [I] гидразон шакли учун спектроскопик ва назарий ҳисоблаш усулларининг натижаларига кўра [1, 10, 11], $C=N$ ва $C=O$ функционал гуруҳларини ўз ичига олган туташ тизим ҳосил бўлади, бунда азот атоми ҳам эркин электрон жуфти билан иштирок этиб, π - p - π туташини ҳосил қилади. Бу тизим ўз навбатида ацилгидразон фрагментидаги $>C=N-NH-C=O$ иштирокчи электронларнинг бир текисликда жойлашувини таъминлайди, оқибатда азот-азот ва амид гуруҳидаги азот-углерод боғларининг қисман қўшбоғ бўлишига олиб келади. Шунинг учун ҳам бу хилдаги ацилгидразонлар учун фазовий жиҳатдан бир текисликда жойлашган турли хилдаги саккизта изомерлар бўлади; улар бир-биридан $C=N$ қўшбоғига нисбатан ўринбосарларнинг турлича оқибатидаги геометрик Z, E-изомерия ва формал жиҳатдан оддий боғ ҳисобланган $N^{sp^2}-N$ ва амид гуруҳидаги $C^{sp^2}-N$ боғларга нисбатан Z', E', Z'', E''-изомерия намуналаридир:



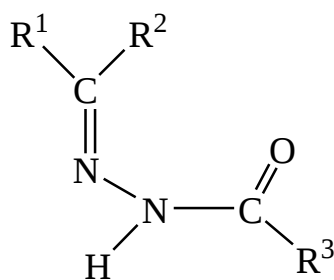
E E' E''



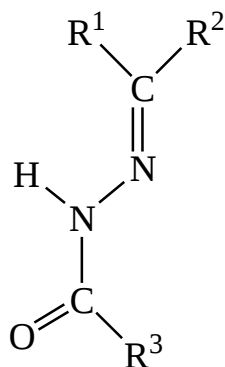
E E' Z''



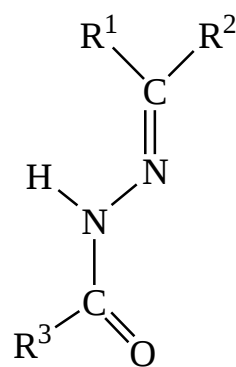
E Z' E''



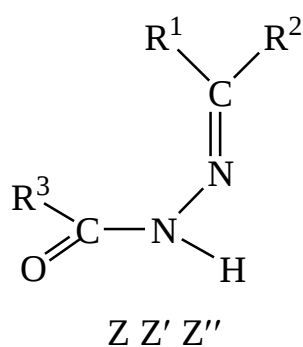
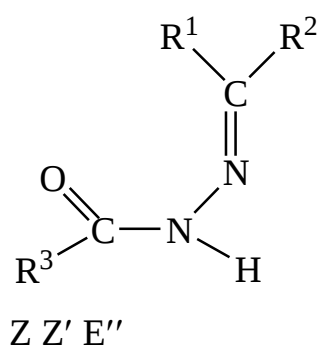
E E' Z''



Z E' E''



Z E' Z''

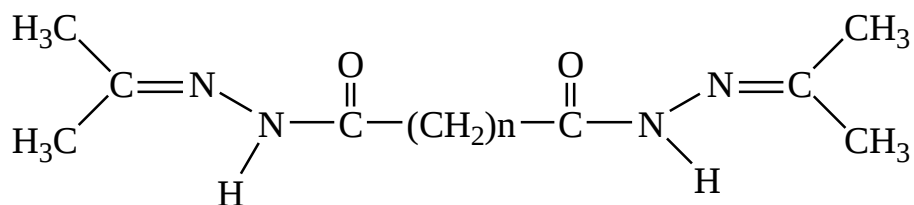


VII

Адабиётларда C=N боғига нисбатан структур факторлар ва ташқи шароитлар таъсирида геометрик ва конфигурацион изомерлар орасидаги мувозанатга ва уни ўрнатишга бағишланган чуқур илмий изланишлар мавжуд эмас. Ацилгидразон фрагментидаги формал жиҳатдан оддий боғлар ҳисобланган N–N ва C–N лар атрофидаги ўринбосарларнинг фазовий айланиши учун тўсқинлик қилувчи барьерларнинг механизмлари ҳам олимлар диққатини ўзига жалб қилмаган. Мавжуд маълумотлар ҳам узук-юлуқ бўлиб, айниқса кетонларнинг ацилгидразонлари кам ўрганилган. Олинган илмий натижаларнинг таҳлили шуни кўрсатдики, R¹, R², R³ ўринбосарларнинг, эритувчининг табиатига кўра юқорида қайд қилинган барча изомерлар амалда аниқланган [1, 6, 9, 12, 13]. Бу маълумотлар қўшимча равишда лигандларнинг айрим таутомер шакллари металл ионлари иштирокида барқарорлашуви мумкинлигини кўрсатади.

Лигандларнинг ИҚ-спектрларида тегишли равишда амид I, амид II ва амид III учун тааллуқли бўлган $\nu_{\text{(N-H)}}$, $\nu_{\text{(C=O)}}$ -боғларига характеристик тебраниш частоталари 3200, 1690, 1570 ва 1265 см⁻¹ атрофида қайд этилган. Малон кислота дигидразида ҳосиласининг CD₃OD эритмасининг ПМР спектрида δ 2,18 м.х. CH₂ гуруҳ протонлари сигнали, δ 1,95 м.х. да C=N боғига нисбатан *цис*-ҳолатда жойлашган гуруҳ протонлари δ 2,01 м.х. да C=N боғига нисбатан *транс*-ҳолатда жойлашган CH₃ гуруҳ протонларининг сигналлари резонанслашади. Шундай қилиб, олинган

маълумотлар бу лиганднинг қуйидаги VIII структурага эга эканлигини кўрсатади:



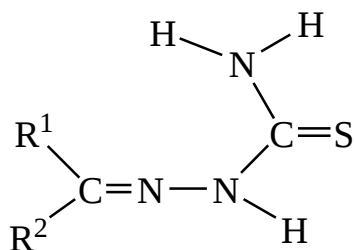
VIII

Якин кунларгача тиокислаларнинг гидразидлари (тиацилгидразинлар) билан конденсатланиш маҳсулотлари ҳақидаги маълумотлар кам таҳлил қилинган эди ; бу маҳсулотлар учун ҳам чуқур спектрал изланишлар олиб бормасдан уларга чизикли гидразон курсатилди [5 – 16] Олиб борилган чуқур тадқиқотлар айниқса ЯМР спектроскопиясининг қўлланилиши шуни кўрсатдики амалда бу маҳсулотларни ўрганиш анча мураккаб ва қизиқарли бўлиб чиқди[17-18]. Ҳақиқатда эса конденсатланиш маҳсулотлари карбонил фрагменти ва гидразид қолдиғи тузилишига кўра қўлланиладиган эритувчининг табиатига қараб тиацилгидразонлар амалда ёки чизикли тиацилгидразон (I) шаклда ёки халқали 1,3, 4 - тиодиазолин (VI) шаклда учрайди айрим ҳолларда эса бу икки таутомер орасида мувозанат пайдо бўлади. Баъзида улар билан бирга биполяр бетаин (IV) таутомер шакл мавжуд бўлади. Тиацилгидразонларнинг халқа-чизикли мувозанати ҳақидаги асосий хулосалар қуйидагича таърифланиши мумкин. Қутбсиз эритувчи ҳисобланган эритувчининг эритмасида ҳеч қачон (IV) шаклидаги бетаин таутомер қайд қилинмаган. C=N боғи фрагментидаги ўринбосарларнинг ҳажми ортган сари ёки унинг электрон донорлиги кучайса очик занжирли тиогидразон (I) шаклнинг бўлиши учун қулай имконият туғилади; бу фрагментидаги углерод атомининг электрофиллиги пайиши ёки унга стерик жихатдан бошқа ўринбосарнинг яқинлашуви мумкин эмаслиги

билан изохланади. Олиган лигандларнинг тιοацилгидразон қисмидаги ўринбосарнинг хажми катталашса ва электронакцепторлиги ортса таутомер мувозанат халқали 1, 3, 4-тиодиазолин (VI) шаклга томон силжийди.

Шундай қилиб, тиоформилгидразон конденсатланиш маҳсулотлари очик (II) тιοацилгидразон шаклда мавжуд бўлса, тиопивалоилгидразон конденсацион маҳсулоти эса халқали 1,3,4-тиодиазолин (IV) шаклда мавжуд. Кучли қутбланган эритувчилардан ДМСО- d_6 ёки ДМФА- d_7 да чизиқли очик тιοацилгидразон (I) шаклдаги микдорий нисбат кескин ортади. Баъзи ҳолларда эса биполяр бетаин (IV) шакл ҳам қайд қилинади.

Ацил-, тιοацилгидразонлар ва семикабазонлардан фарқли ўларок альдегид ва кетонларларнинг тиосемикарбазонлари РСА усули билан ўрганилган. Булар ацетонтиосемикарбазон [20], 5-гидрокси-2-формил-пиридин [19], 4-формилпиридин [20], 2-формилтиофен [21] ҳосилаларидир. Бу каби лигандларнинг барчаси гидразон шаклидаги конфигурация ҳолатда мавжуд бўлади :



Келтирилган барча ацил- ва тιοацилгидразонларнинг тузилишлари ҳақидаги маълумотлардан шундай хулосага келиш тақоза қиладики, функционал гуруҳлар сони унча кўп бўлмаса ҳам, бу лигандлар турли таутомер шаклларда мавжуддир ва ўринбосарлар ҳамда эритувчи табиатига кўра ҳар хил конфигурацион ҳолатда бўлиши мумкин. Қоида буйича металл улардан бири билан таутомер ёки изомер шаклда боғланади. Шунинг учун ҳам уларнинг тузилишлари ҳақидаги

маълумотлардан комплекс бирикмаларнинг тузилишини муҳокама қилишда фойдаланамиз.

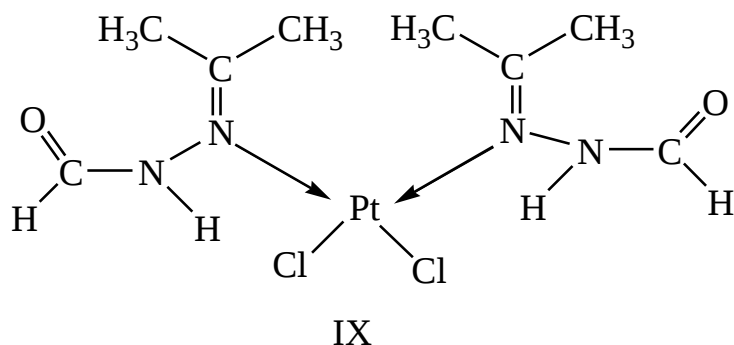
1.1.2. Ацил- ва тиаацилгидразонларнинг металллар билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари

Ацил-ва тиаацилгидразонларнинг молекулаларида $I (X=C, S)$ учта донор атомларининг мавжудлиги унинг бидентант координацион имкониятини купайтиради. Турли таутомер шаклларнинг таъсири, геометрик ва конфигурацион изомерлари борлиги реакция жараёнида депротонланиб металлга алмашинувчилиги уларнинг координацион жиҳатдан бойлиги ва хали яхши ўрганилмаганлигини билдиради [1,3,4,6].

Икки валентли оралик металллар билан бу лигандлар одатда $M(HL)_2$, $M(HL)A_2$ таркибли молекуляр комплекслар ёки ML_2 (L-депротонланган лиганд) таркибли комплекс бирикма ҳосил қилади.

Молекуляр комплекс бирикмаларда лигандлар чизиқли таутомер (I) шаклда иштирок этиб, ИҚ спектраскопик маълумотларга кўра [1,3-4,6] азометин гуруҳ азот атоми ва амид (тион) фрагменти кислороди (олтингугурти) билан координацион боғ ҳосил қилади.

Ацетон бензоилгидразони билан платина(II) ионининг ҳосил қилган комплекс бирикмаси кутилгандан кизикарли ҳолатни номоён қилди ва координацион боғланиш қонунидан истисно ҳолатда РСА натижаларига қура қуйидаги координацион тузилишга эга эканлигини исботлади:



Бу комплекда лигаднинг $Z' Z''$ -конфигурацияси барқарорлашган. Таутомерларнинг 1,3,4-тиодиазолин (VI) шаклдаги ҳеч бир якин ёки тиацилгидразон ёйинки тиосемикарбазон ҳосилалари учун ҳам комплекс бирикмалари олинмаган. Бу эса таутомерларнинг (IV) ва (V) формаларининг ўта барқарор беш аъзоли металлоциклларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Шу билан бирга бирикмалар орасидаги гуометрик ва хелат ҳосил ҳилувчанлиги факат $EE'Z''$ ва $ZE'Z''$ ларнинг ўзига ҳослиги билан ажралиб туради. Шу сабабли иккита хулосага келиш мумкин:

Биринчиси – комплекс ҳосил қилиш жараёнида органик лигандларнинг 1,3,4-тиодиазолин таутомер шакли қайта гурухланиб, чизикли таутомер ҳолатга ўтади.

Иккинчиси – лигандлар $E Z$ ёки $Z Z$ конфигурацион шаклларда [12-13] ёки аралашма шаклда бўлиб, беш аъзоли металл ҳалқа ҳосил қилади ва қулай Z, Z' ёки E, E' конфигурацион изомерларга айланади.

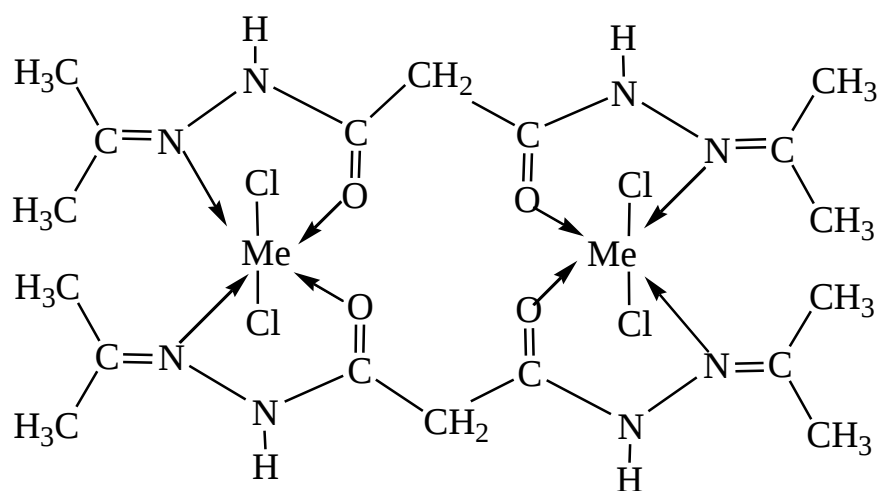
1. 1. 3. Ацилгидразонларнинг комплекслари

Ацетоннинг малон кислотаси дигидразиди (VII) билан марганец (II) хлориди ва кадмий (II) хлориди орасидаги кординацион бирикмалари ўрганилди ва синтез қилинди [14-22]. Бу комплекс бирикмалар $M(H_2L)Cl_2$ таркибли ацетонли лигандлар спиртли эритмаси билан металл хлоридларининг спиртли эритмаси 1: 1 нисбатда аралаштириб олинди. Олинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрлари дастлабки лигандларнинг ИҚ спектрлари солиштирилганда айрим ўзгаришлар кузатилади, масалан амид I тебранишлари 20-40 см⁻¹ га қуйи частотали соҳага силжиган ва N-H боғининг валент тебраниши аксинча 20-50 см⁻¹ юқори частотали соҳага силжиган. Амалда тегишли тебраниш частоталарининг бундай ўзгариши ацетосирка кислота этил эфири ацилгидразонларнинг комплексларида ҳам кузатилган [23], бу

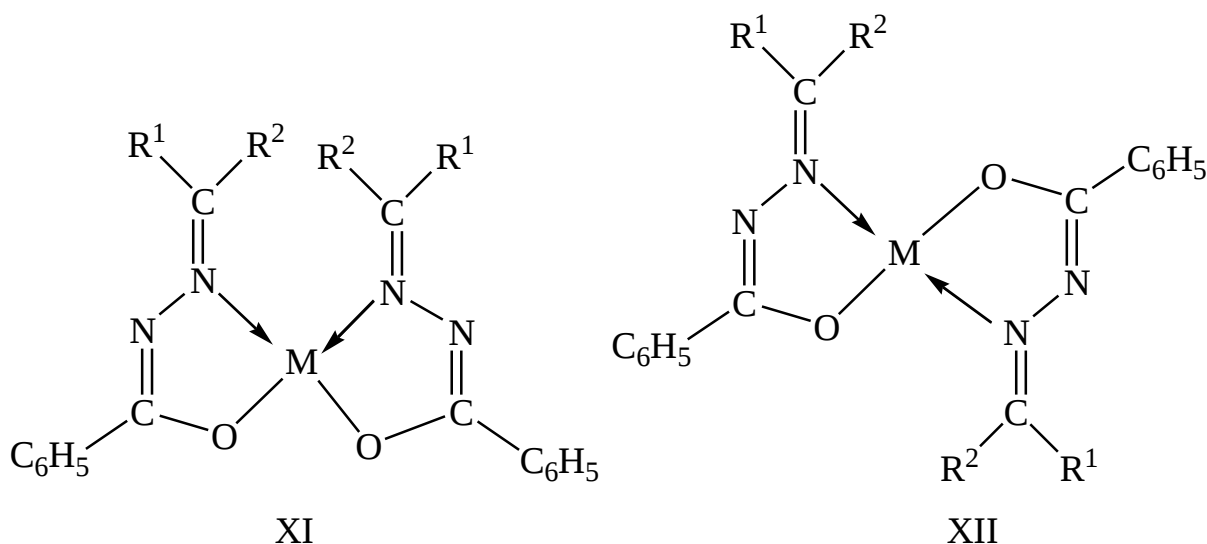
бирикмаларда лиганднинг металл ионига координацион боғланиши азометин гуруҳининг азот атоми ва амид фрагментининг кислород атоми орқали амалга ошади. Шунинг учун ҳам олинган $M(H_2L)Cl_2$ комплексидаги лиганд азометин азотлари ва иккита амид кислородлари ҳисобидан иккита металл ионлари билан координацион боғ ҳосил қилади деб хулоса чиқариш мумкин. $Cd(H_2L)Cl_2$ комплексининг CD_3OD эритмасидаги ПМР спектрида метилен гуруҳи протонларидан δ 2.07 м.ҳ. майдонда сигналлар қайд қилинган ва иккита метил гуруҳи протонларининг резонанслашуви δ 1.97 ва 1.88 м.ҳ. соҳаларида кузатилади. Эркин лигандларнинг эритмасидан олинган ПМР спектридаги тегишли сигналларга нисбатан комплекс бирикма резонанс сигналлари бирмунча кучли майдонга силжиган, бу ҳодисани кадмий атоми 3d-электронларининг диффузион таъсири билан изоҳлаш мумкин.

Олинган комплекс бирикмаларнинг тузилишини аниқлашда Стюарт- Бриглеб моделидан фойдаланиб олимлар шундай хулосага келишдики, бир металл атоми биргина лиганднинг тўртда координацион боғ ҳосил қилган атом ва кислород атомлари қуршовида бўлиши мумкин эмас. Уларнинг фикрича юқоридаги фикрни эътиборга олиб, олинган молекуляр комплекс бирикма учун қўш ядроли (IX) тузилиш мос келади ва ундан азот ҳамда кислород атомлари цис- координацион полиэдр ҳосил қилади.

Энди кетон ва альдегидларнинг ароилгидразонларининг металллар билан ҳосил қилган ички комплекс бирикмалари ҳақидаги тегишли маълумотларни куриб чиқамиз. Икки валентли оралик металлларнинг ички комплекс бирикмари цис- ва транс- тузишлари шаклида бўлиши мумкин.



X



XI

XII

Бундан ташқари, R^1 ва R^2 ўринбосарларнинг ҳар хил бўлиши оқибатида азометин боғи атрофида янги изомерлар вужудга келади. Бундай изомерлар олимларнинг [24] иш жараёнида олинган кўринади.

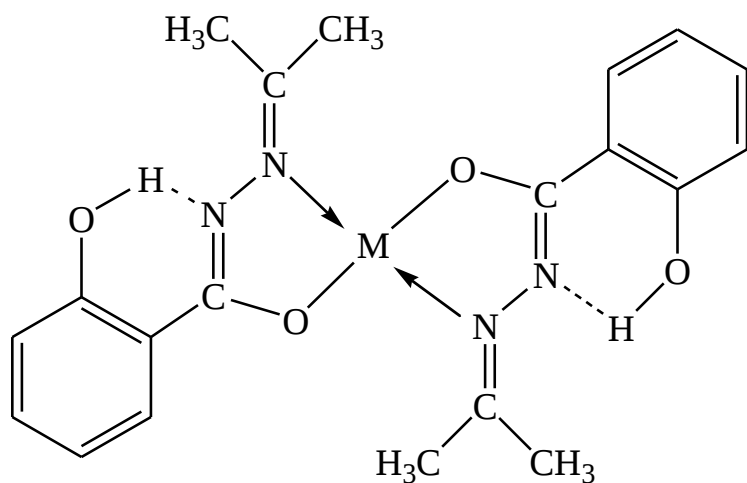
Бензой альдегиди ацилгидразонининг мис(II) иони билан олинган яшил рангли комплекси ($R^1=H$, $R^2=C_6H_5$) *анти-транс*-конфигурацияга эга, таркиби худди шундай бўлган аммо рангли жигари комплекс учун *син-анти*-конфигурацион ($R^2=C_6H_5$, $R^1=H$) шакл мос келади.

Академик Н.А. Парпиев ўз шогирдлари ва сафдошлари билан [25] альдегид ва кетонларнинг бензоилгидразонлари асосидаги мисли

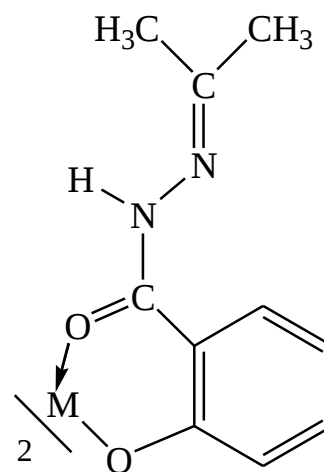
комплексларини ЭПР усулида атрофлича ўрганишган. Бу комплексларнинг хлороформ ва толуолдаги эритмаларидан хона ҳароратида олинган спектрлар тўртта ўта нозик структура чизиқларидан иборат. Уларнинг интенсивлиги ва константаси турлича бўлди. Бу мис(II) иони ядросининг спин қиймати ($J=3/2$) га мос келади. Ўта нозик структуранинг интенсивлиги катта энг ингичка чизиқда ($m_j=3/2$) бешта компонентдан иборат, нисбий интенсивлиги 1: 2: 3: 2: 1 каби бўлган қўшимча ўта нозик структура қайд этилади, бу қўшимча ўта нозик структура мис(II) иони координацион қуршовидаги бир-бирига *транс*-ҳолатда жойлашган иккита ўзаро эквивалент азот донор атомларининг 77 К ҳароратда музлатилган намуналаридан олинган ЭПР спектрларида параллель ва перпендикуляр ориентациядаги ўта нозик структура чизиқлари яхши ажралади. Умуман олганда ЭПР спектрининг параметрлари бу комплекс учун *транс*-текис-квадрат тузилишдаги (X) формулага мос келишини исботлайди.

Комплекс бирикмаларнинг толулдаги эритмасига кучли донор хоссали эритувчилар (DMSO, DMFA, Py) ЭПР спектрининг шакли ўзгаради; g-фактор қиймати ортади ва ўта нозик структура қиймати камаяди, булардан ташқари спектрнинг кучли майдондаги тўртинчи компонентида ички азот атомларидан қайд этилган ўта нозик структура чизиқлари йўқолади. ЭПР спектридаги параметрларининг бундай ўзгариши текис- квадрат тузилишидаги координацион қуршов ўртача оксиал ҳолатга эришувчи молекуласининг координацияланиши натижасида 1:1 нисбатдаги янги аддукт ҳосил бўлишини ва квадрат пирамида тузилишидаги координацион қуршов пайдо бўлишидан далолат беради. Азот атомларидаги қўшимча ўта нозик структура йўқолиши дастлабки комплекс билан ҳосил бўлган аддукт орасида мувозанат пайдо бўлишини ва мис атомининг квадрат текислигидан оксиал ҳолатдаги донор эритувчи тамонга силжиши билан тушунтирилади.

Ацетон салицилгидразони асосида олинган мис(II) [26-27], никель(II) [26] ва кобальт(II) [26] ички комплекс бирикмалари потенциал жиҳатдан беш аъзоли (XI) ва олти аъзоли (XII) металл ҳалқа тутган тузилишга эга бўлиши мумкин:



XIII



XIV

1-жадвал

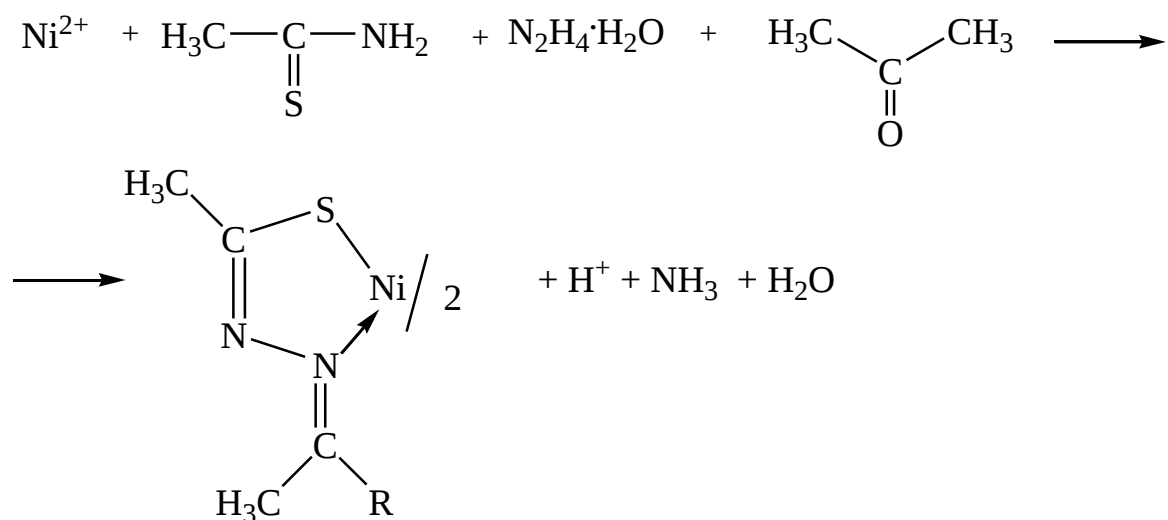
Мис(II) комплекслари (X) ЭПР спектрларининг параметрлари

Бирикмалар R ¹ R ²	Эритувчилар	g ±0.001	a _{cu} ±1э	a _n ±0.1э	g'' ±0.003	A±3 _э
H H	толуол	2.100	91	11.3		
H C ₆ H ₅	толуол	2.115	70	10.5		
CH ₃ CH ₃	толуол	2.114	78	12.3	2.223	181
CH ₃ CH ₃	тол-этанол	2.121	72	-	2.225	168
CH ₃ CH ₃	тол-ДМФА	2.125	72	-	2.252	167
CH ₃ CH ₃	тол-ДМСО	2.125	70	-	2.249	172
CH ₃ CH ₃	ДМСО	2.132	68	-	2.249	172
CH ₃ CH ₃	Толуол-Ру	2.129	61	-	2.258	167
CH ₃ CH ₃	Ру	2.134	61	-	2.258	167

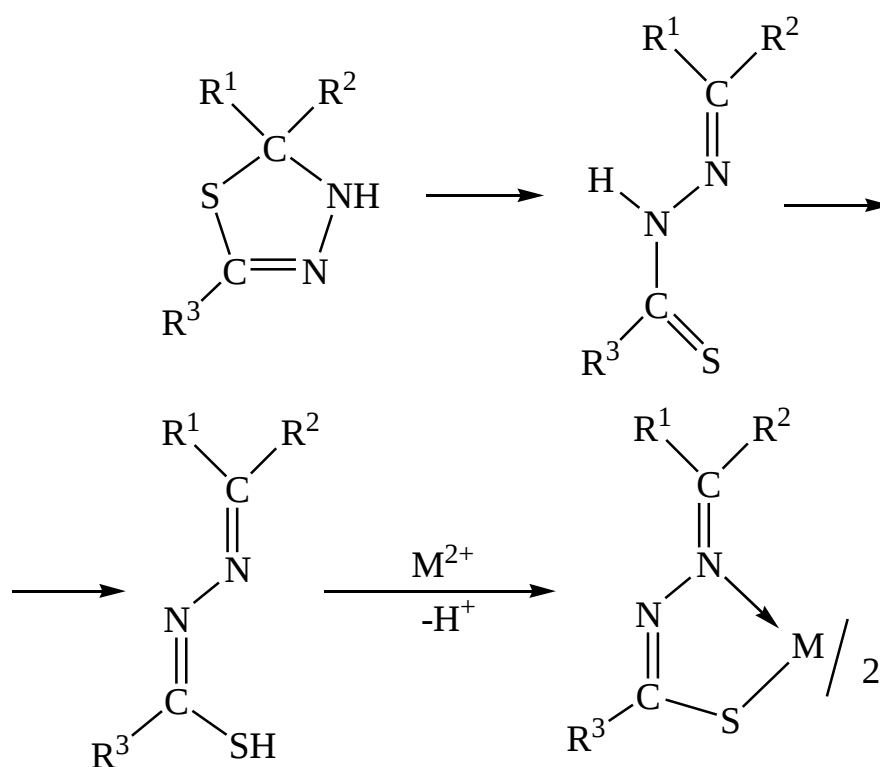
Дастлабки лиганд билан мисли комплекс бирикмаларининг ИҚ спектрлари солиштирилганда 3300 см^{-1} соҳада қайд қилинган $\nu_{(\text{N-H})}$ валент тебраниш частотаси ва 1640 см^{-1} соҳадаги $\nu_{(\text{C=O})}$ ютилиш йўқолади, аммо ички молекуляр водород боғ ҳосил қилувчи гидроксил гуруҳига хос валент тебранишлари сақланиб қолади. Шу маълумотлар асосида комплекс бирикма учун XI тузилиш формуласи тааллуқли бўлади. Бу хулосаларнинг тўғрилигини айти шу комплекс бирикма РСА натижалари [27] асосида тўлиқ ўз исботини топди ва унинг амалда текис-квадрат (XI) тузилиши яна бир марта аниқланди.

1.1.4. Тиацилгидразонларнинг комплекс бирикмалари

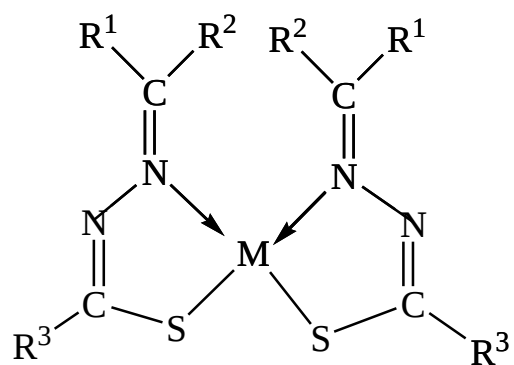
Кетонларнинг тиацилгидразонлари асосида комплекс бирикмалар анча илгари синтез қилинган бўлса ҳам [28, 29] оддий альдегидлар ҳосилалари билан бу хилдаги ички комплекс бирикмалар эндигина олинди ва ўрганиш бошланди [2, 5]. Масалан, ацетон ва ацетофенон тиацилгидразони асосидаги никель (II) комплекс бирикмаси тегишли кетонлар билан гидразин-гидрит, тиацетоамид ва никель (II) тузи эритмалари эквимольяр нисбатда аралаштириб, темплат усулида синтез қилинди [29]:



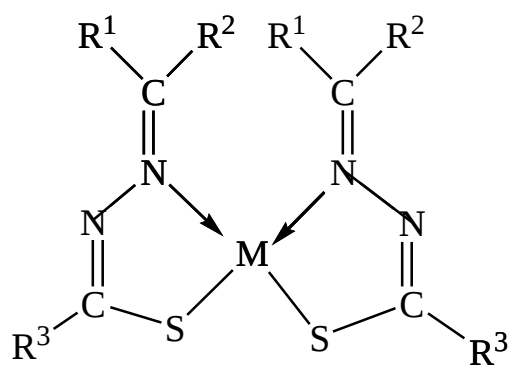
Барча икки валентли металлнинг комплекс бирикмалари ML_2 (L-монодепротонланган лиганд қолдиғи) таркибига эга бўлиб, улардаги лиганд қолдиғи N, S – атомлари орқали бидентат боғланган. Альдегид ва кетонларнинг дастлабки тиобензоилгидразонлари ҳалқали таутомер (VI) шаклда эканлигини [17-18] инобатга олинганда комплекс ҳосил бўлиш жараёнида 1,3,4-тиодиазолин тиогидразони таутомер шакл орқали ҳалқачизикли қайта гуруҳлашади:



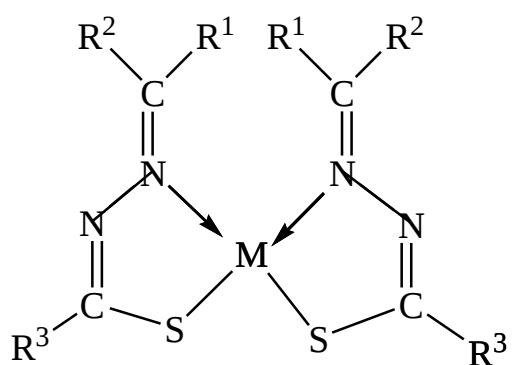
Бир-биридан фарқ қилувчи R^1 ва R^2 ўринбосар тутган текис-квадрат тузилишдаги бирикмалар учун олти хил стереоизомерлар бўлиши мумкин:



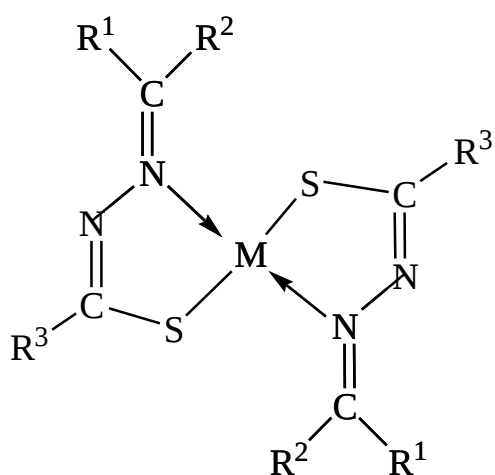
цис-Z, Z



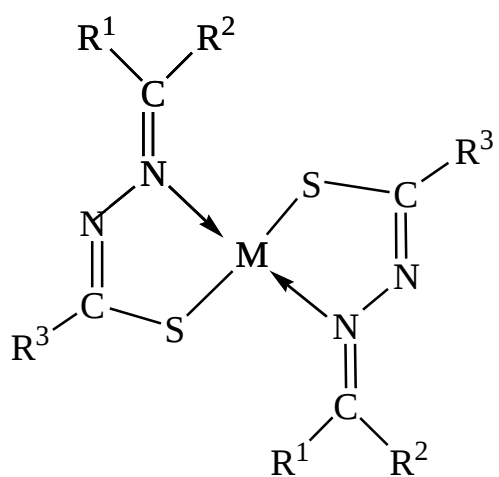
цис-E, Z



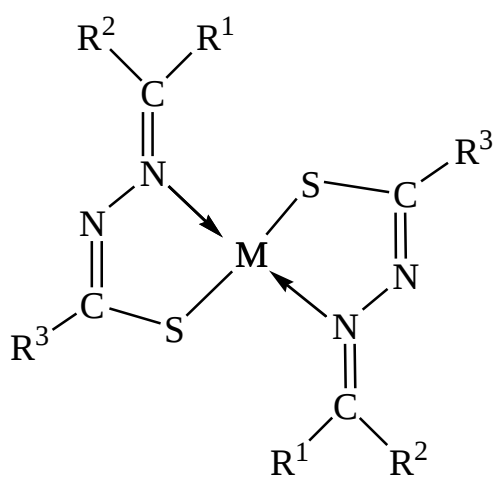
цис-E, E



транс-Z, Z

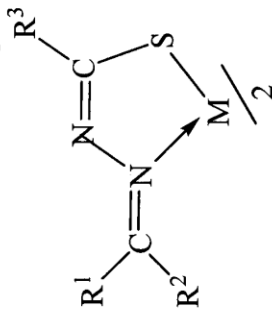


транс-E, Z



транс-E, E

Монокарбонил бирикмалар тиаоцилгидразонлари асосида олинган никель (II) ва мис (II) комплекс бирикмаларининг
2-жадвал
муҳим кристаллографик параметрлари



Бирикмалар			Кристал панжара параметрлари (Å, град.)							Фазовий гурух	R- фактор
M	R ¹	R ²	R ³	a	b	c	α	β	γ		
Ni	H	C ₆ H ₅	CH ₃	11.740(7)	11.762(6)	18.682(9)	90	97.10(4)	90	P2 ₁ ^c	0.079
Ni	H	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	16.047(5)	9.629(3)	9.841(3)	90	96.05(2)	90	P2 ₁ ⁿ	0.104
Ni	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	8.848(4)	21.962(9)	11.121(5)	90	90	90	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	0.070
Cu	H	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	45.00(9)	4.354(3)	25.060(9)	90	142.51(3)	90	C2 _c	0.107
Cu	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	12.021(6)	12.021(6)	8.238(6)	77.8	64.2	90	P1 ⁻	0.075

Тетраэдр тузилишдаги комплекс бирикмалар учун цис-транс изомерия айниия ҳолатга ўтади, яъни улар орасидаги йўқолади ва изомерия азометин (R^1, R^2) $C=N$ боғига нисбатангина сақланиб қолади.

2-жадвалда никель ва мис (II) комплекс бирикмалари учун PCA усули билан топилган асосий кристаллографик параметрлари келтирилган.

Бензой альдегиди тиобензоилгидразони [5] ва ацетофенон тиацетилгидразони [28] асосида олинган никель(II) комплекс бирикмалари *цис-ZZ*-тузилишга эга ($R^1=H, CH_3$; $R^2=C_6H_5$; $R^3=CH_3, C_6H_5$). Бир қарашда бундай стереоизомер шаклларнинг мавжудлиги жуда қизиқ ва ғайриоддий туюлади, чунки бир-бирининг рўпарасида турган иккита фенил ҳалқалари орасида катта фазовий ўзаро итаришув кучлари мавжуддек кўринади. Аммо, аслини олганда, комплекс бирикманинг молекуласида тетраэдрик оғиш кузатилади ва пировард натижада бензол ҳалқалари фазовий жиҳатдан бир-бири билан ўзаро итариш кучини сезмайди. Иккита беш аъзоли металл ҳалқалар орасидаги фазовий бурчак $R^1=H, R^2=R^3=C_6H_5$ бўлган комплекс бирикма учун $20,6^\circ$ ва $R^1 = R^3 = CH_3$; $R^2 = C_6H_5$ комплекс учун 19° га тенг. $R^1=R^3=CH_3$; $R^2=C_6H_5$ ўринбосарлари тутган комплекс бирикма металл ҳалқалари орасидаги бурчакнинг катталашуви оқибатида $S(1)-Ni-N(3)$ ўқлари бўйича $21,6^\circ$ ташкил этади [28].

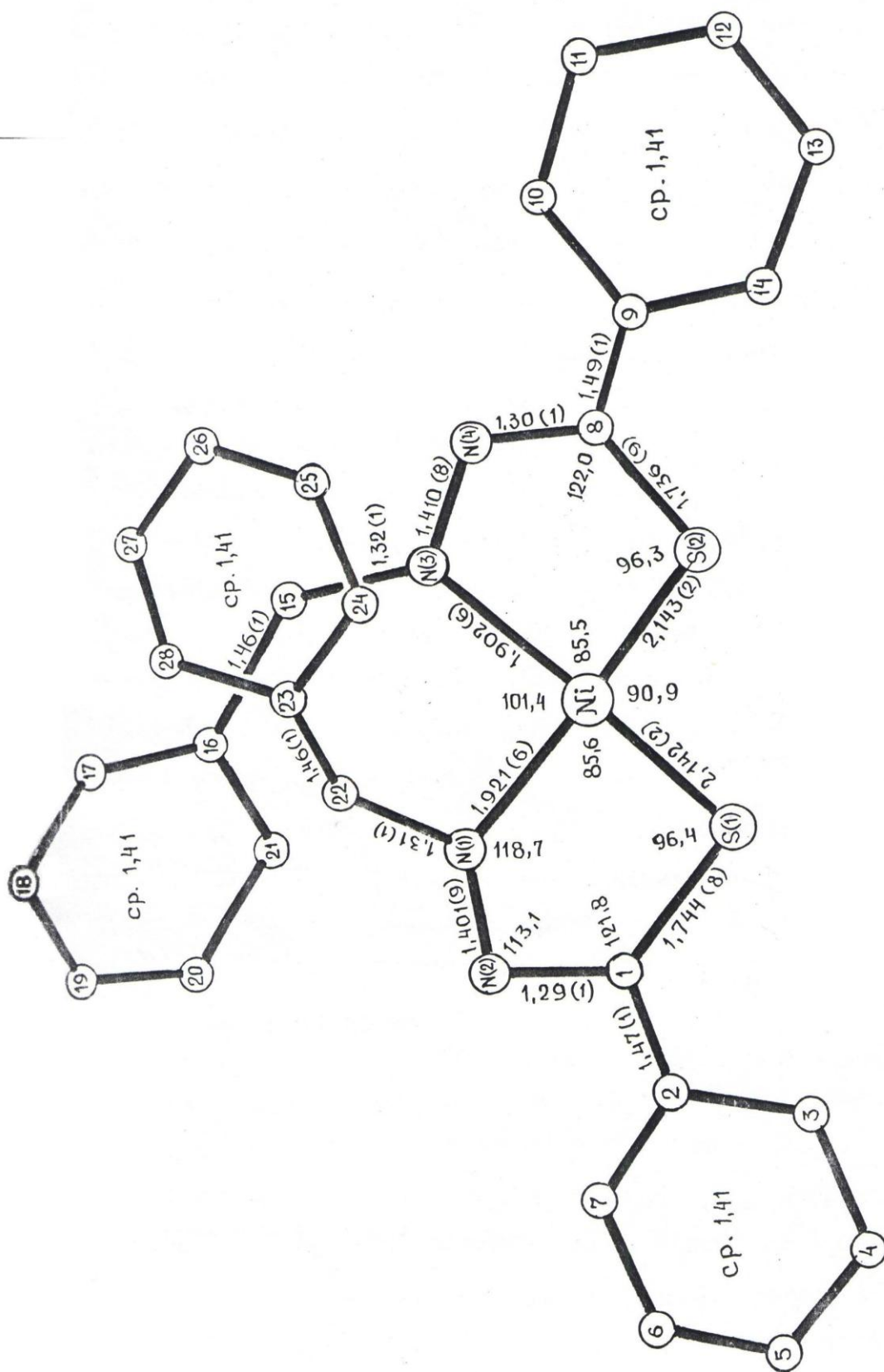
Беш аъзоли металл ҳалқаларидаги (XIV) атомларининг “ўртача” текисликдан оғиши $R^1=H, R^2=R^3=C_6H_5$ ўринбосарлари комплекс учун $0,16 \text{ \AA}$, ўринбосарлари $R^1=R^3=CH_3$; $R^2=C_6H_5$ бўлган комплексда $0,60 \text{ \AA}$ гача бўлди [28]. Ҳар шакл комплекслардаги хелат ичи бурчакларидан $S-Ni-N$ (85°) бурчаги хелатлараро $S-Ni-S$ (91°) ва $S-Ni-N$ (102°) бурчакларидан анча кичик. $R^1=H, R^2 = R^3 = C_6H_5$ ўринбосарлари комплекс молекуласидаги $C(8)-C(9)$ ва $N(3)-C(15)$ каби бурилиш бурчаклари 13.7 ва 10.6° га тенг бўлди, иккинчи лиганд қолдиғи бу хилдаги бурчаклар $C(1)-C(2)$ ва $N(3)-C(22)$ боғлари бўйича тегишли равишда 2.2 ва 8.4° га тенг.

РСА натижаларига кўра анис альдегиди фенилтиоацетилгидразони асосидаги никель(II) ва мис(II) комплекслари ($R^1=H$, $R^2=4-CH_3OCH_4$) $R^3= C_6H_5$ учун бутунлай бошқача, яъни *транс-Z,Z* ва *транс-E,E* тузилишга эга экан. Асосий валент бурчаклари ҳақидаги маълумотлар 2- ва 3-расмлар келтирилган.

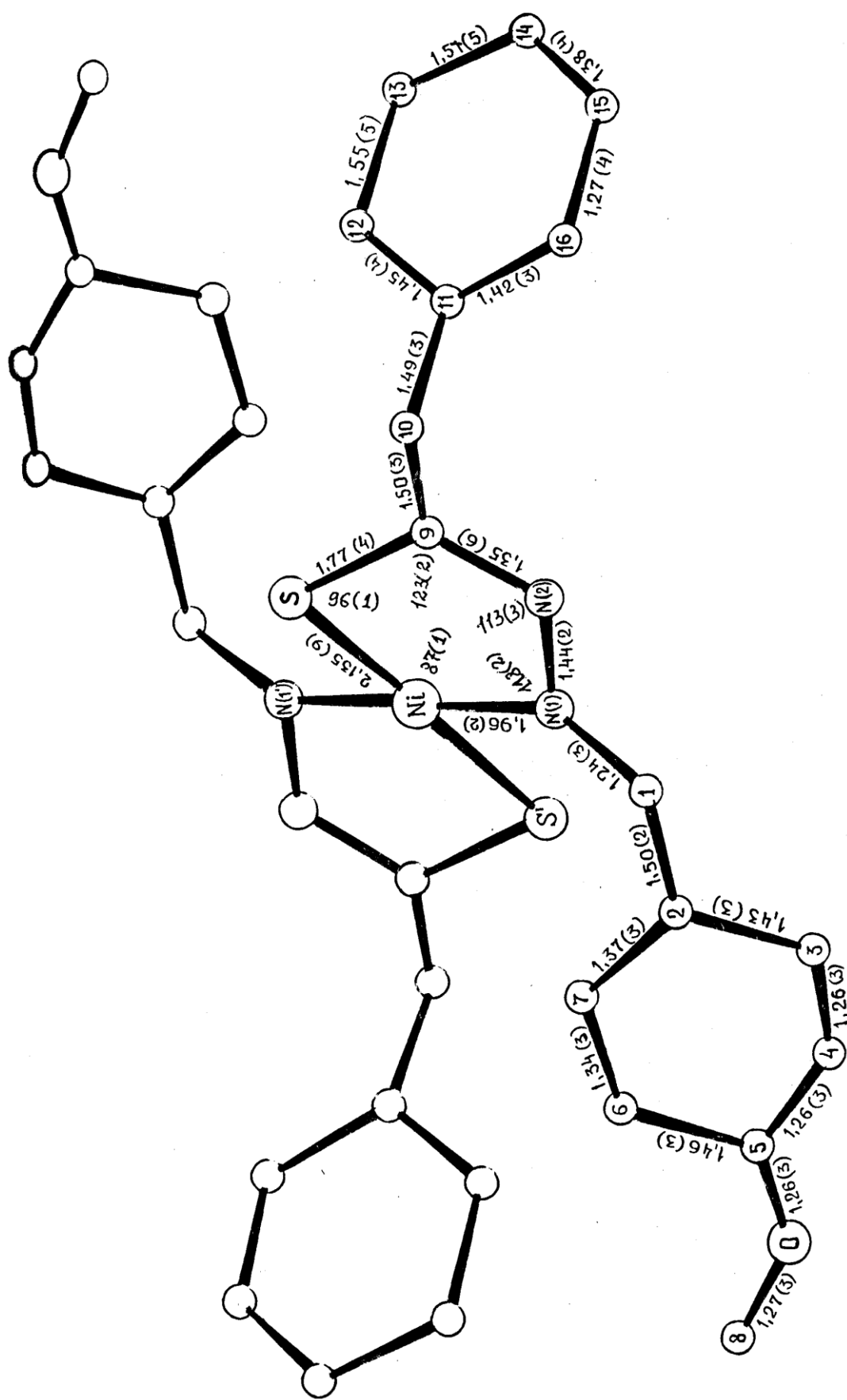
Тиобензоилгидразонлар ва фенилтиоацетилгидразонлар ҳосилаларнинг асосида олинган ички комплекс бирикмалар тузилишидаги ҳар хилликлар кейинги комплекслар учун π -акцепторлик таъсири фенил ҳалқаси тамонидан металлгача етиб бормаслиги билан изоҳланади ва ўз навбатида [30], оралиқ металлларнинг олтингугурт тутган ички комплекс бирикманинг *цис*-тузилишининг барқарорлигига олиб келади. Бу икки криталл молекулалари учун C_2 кристаллографик симметрия ўқига эга. Юқорида муҳокама қилинган *цис-Z,Z*-тузилишидаги никелли комплекслардагидек буларда ҳам Ni–S боғ катталиклари амалда бир хилдир. 4-жадвал маълумотларига кўра ҳар икки комплекс бирикмаларининг беш аъзоли металл ҳалқаси “конверт” шаклига ўхшайди.

Айни шу хил лигандларнинг мис(II) иони билан ҳосил қилган комплекслари қатъий текис тузилишга эга ва беш аъзоли ҳалқалар ҳам бир текисликда жойлашган (5-жадвал).

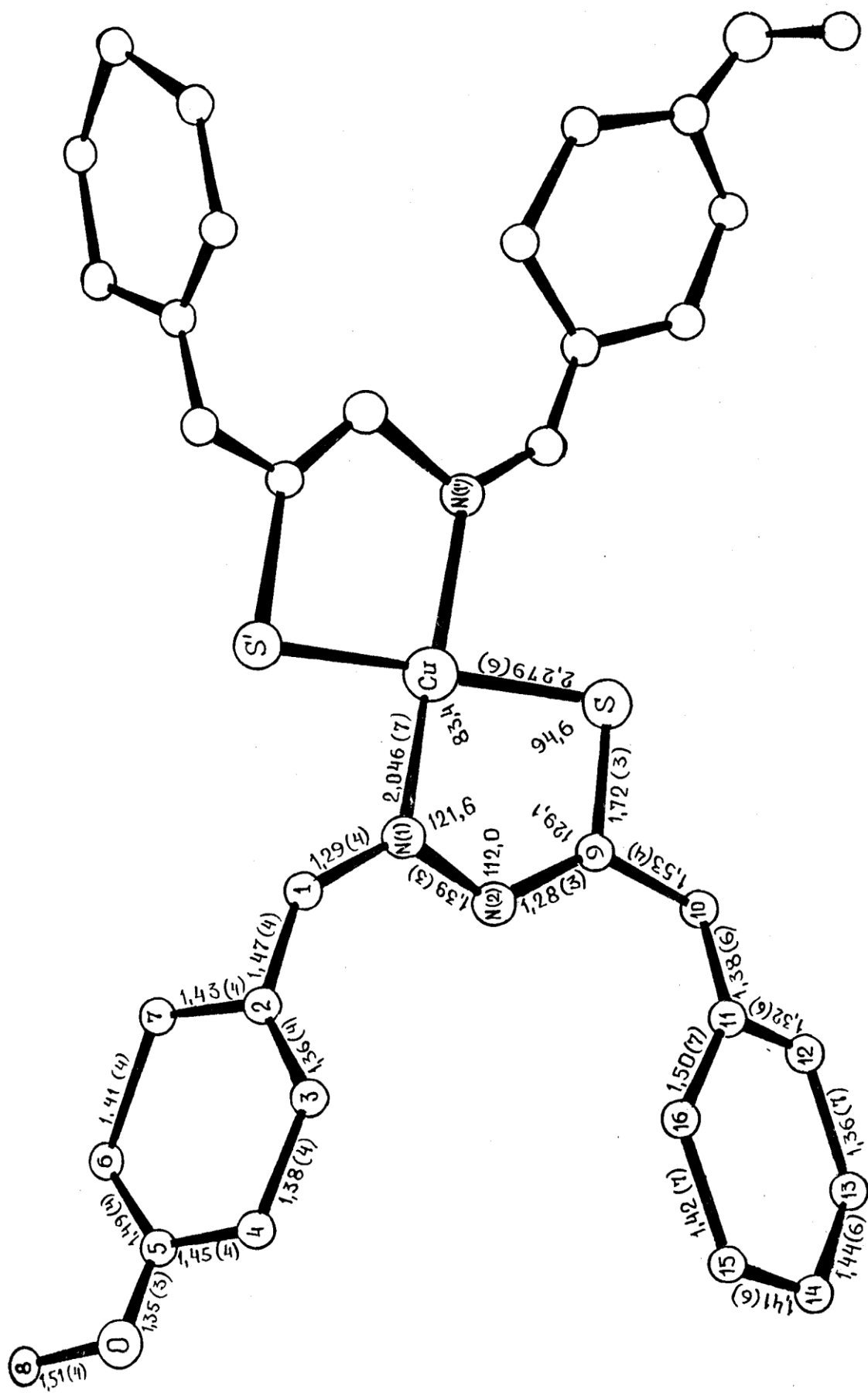
Никель(II) ва мис(II) комплекслари (XIII) солиштирилганда биринчи комплекс бирикмалар учун хелат ичидаги бурчаклар хелатраро бурчакларга жуда яқин, шу лиганднинг иккинчи комплекс бирикмаси учун хелат ичи бурчаклари ташқи хелат бурчакларидан бирмунча кичик. Комплекс бирикмалар конфигурацион тузилишида бир қараганда жуда кичик ўзгаришлар киритилиши (масалан, фенил ҳалқаси ўрнига бензил радикали) кескин ўзгаришларга олиб келади, бу ўз навбатида альдегид ва кетонлар тиоацетилгидразонлари асосида синтез қилинган ҳар бир никель ва мис комплекс бирикмаларининг фазовий тузилишини чуқур ўрганишни тақоза қилади.



1-расм. Бензальдегид тиобензоилгидразони никель(II) комплекси структураси



2-расм. Анис альдегид фенилтиоацетилгидразони никель(II) комплекси структураси



З-расм. Анис альдегид фенилтиоацетилгидразони мис(II) комплекси структураси

Шунинг учун ҳам ацетонтиобензоилгидразони билан олинган никель(II) ва мис(II) комплекс бирикмалари синтез қилинди ва уларнинг монокристаллари ўстирилиб, РСА усули билан талқин этилди[6, 29, 30].

3-жадвал

Бензой альдегиди тиобензоилгидразони никель(II) комплекси структурасидаги атомларнинг “ўртача” текисликдан оғиши

Атом ва унинг оғиши, Å						
S(I)	S(2)	N(I)	N(3)	Ni*		
0.24	-0.24	-0.25	0.25	0.00		
Ni	S(I)	N(I)	N(2)	C(I)	C(2)*	C(22)
0.13	-0.11	-0.15	0.16	0.07	0.19	-0.63
Ni	S(2)	N(3)	N(4)	C(8)	C(9)*	C(15)*
-0.14	0.12	0.16	-0.07	-0.07	-0.15	0.63
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(1)*
-0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)*
-0.01	0.01	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.00
C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	C(15)
-0.01	0.02	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.10
C(23)	C(24)	C(25)	C(26)	C(27)	C(28)	C(22)*
0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.06

Изох: * – Бу атомлар тегишли текислик доирасига кирмайди

Ацетон тиобензоилгидразони асосида олинган никель(II) комплекс бирикмаси (4-расм, 6-жадвал) *цис*-тетраэдрик оған тузилишига эга. Иккита металл ҳалқа орасидаги фазовий бурчак 37.29° га тенг. Демак, бу натижалардан шу нарса аниқландики, фенил ҳалқаси ўрнига метил гуруҳининг киритилиши (бензой альдегиди ўрнига ацетон олинганда) комплекс молекуласидаги тетраэдрик оғишни икки мартагача оширади. Аммо ҳар ҳолда бирикманинг диамагнит хоссаси сақланиб қолади. Олинган комплексларнинг диамагнит хоссасини парамагнитликка айлантириш учун тетраэдрик оғиш бурчаги 90° га яқин бўлиши лозим.

4-жадвал

Анис альдегиди фенилтиоацетилгидразони никель(II) комплекси
структурасидаги атомларнинг “ўртача” текисликдан ғиши

Атом ва унинг ғиши, Å						
S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	Ni*		
0.01	-0.02	0.04	-0.04	-0.67		
C(II)	C(I2)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(10)*
0.02	0.03	0.04	-0.09	0.09	-0.02	-0.02
Ni(I)	S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	C(10)*	C(I)
0.02	-0.18	-0.20	0.04	0.16	0.22	-0.58
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(I)*
-0.01	0.01	-0.02	0.01	-0.01	0.01	-0.02

Изоҳ: * – Бу атомлар тегишли текислик доирасига кирмайди

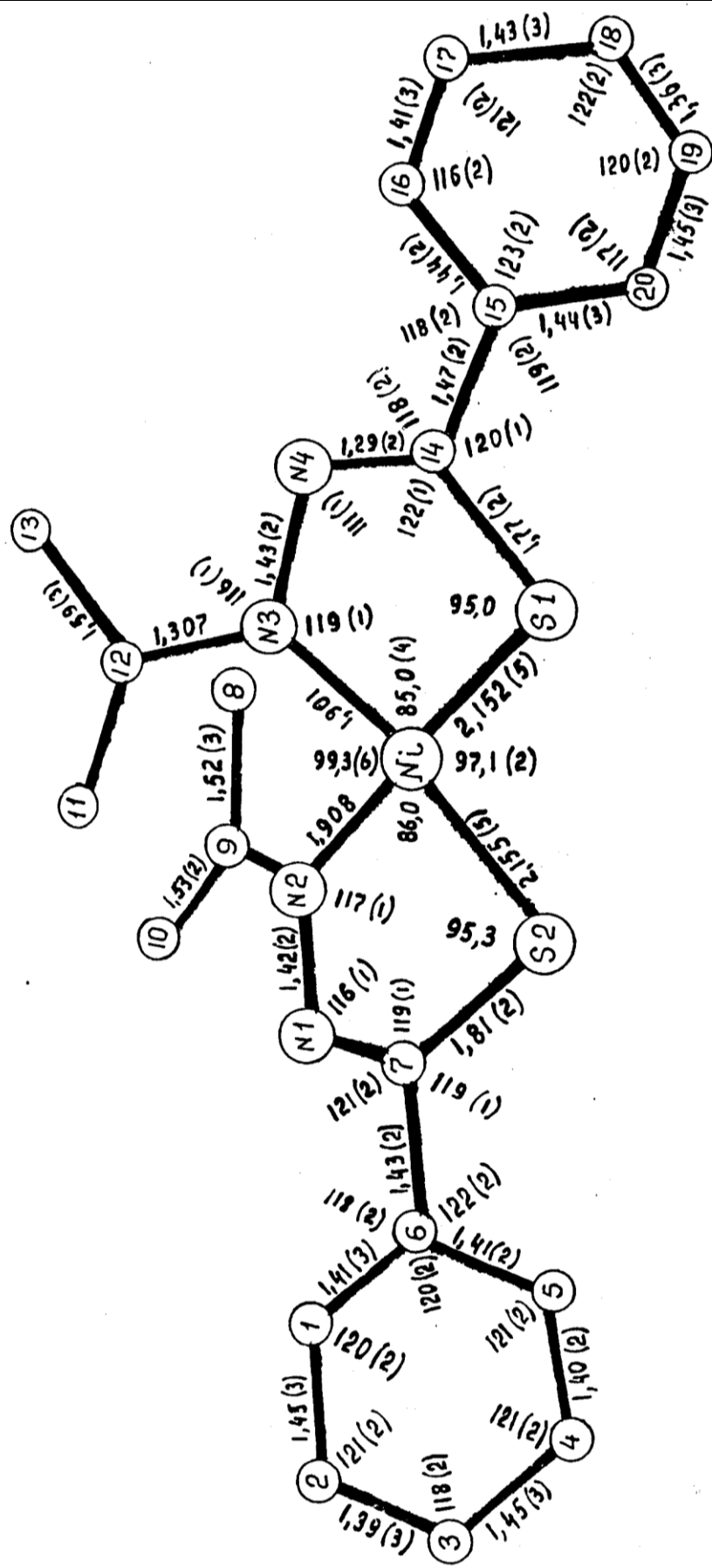
5-жадвал

Анис альдегиди фенилтиоацетилгидразони мис(II) комплекси
структурасидаги атомларнинг “ўртача” текисликдан ғиши

Атом ва унинг ғиши, Å						
Cu	S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	C(I)*	C(10)*
0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.01	-0.02
S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	Cu*		
0.00	-0.00	-0.01	-0.01	0.00		
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(I)*
0.00	-0.03	0.03	0.00	-0.02	0.02	0.06
C(II)	C(12)	C(13)	(14)	C(15)	C(16)	C(10)*
0.02	-0.09	0.10	-0.07	0.05	0.03	0.11

Изоҳ: * – Бу атомлар тегишли текислик доирасига кирмайди

Бу олинган маълумотлар асосида шундай хулоса чиқариш мумкинки, лигандларнинг азометин фрагментидаги ўринбосарлар метил гурухидан ҳам катта ҳажмдагиси билан алмаштирилганда, бу комплекслар диамагнетизмдан парамагнит ҳолатга ўтади.



4-расм. Ацетон тиобензоилгидразони никель (II) комплекси структураси.

Ацетон тиобензоилгидразони никель(II) комплекси структурасидаги
атомларнинг “ўртача” текисликдан ғиши

Атом ва унинг ғиши , Å					
Ni*	S(1)	S(2)	N(2)	N(3)	
0.00	-0.34	0.34	-0.38	-0.39	
S(1)	N(3)	N(4)	C(14)	Ni*	
-0.01	0.05	-0.07	0.04	-0.32	
S(2)	N(1)	N(2)	C(7)	Ni*	
-0.01	-0.08	0.05	0.04	-0.31	
Ni	S(2)	N(3)	N(4)	C(14)	
-0.23	0.10	0.13	-0.04	0.03	
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
-0.02	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.02
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)
0.03	-0.02	0.02	-0.03	0.03	-0.03

Изоҳ: * – Бу атомлар тегишли текислик доирасига кirmaйди

6-жадвал қийматларидан кўринадики, никель(II) иони атрофидаги беш аъзоли металл ҳалқа ҳосил қилган атомлардан ўтказилган “ўртача” текисликка нисбатан никель атоми тахминан 0.31-0.32 Å бир тамонга “чиқади”. Бундан шундай хулоса чиқариш мумкинки, илгари таҳлил қилинган ацетофенон тиоацетилгидразони асосида олинган (бензальдегид тиобензоилгидразони билан) комплекс бирикмалардек бу кўрилатган комплекс бирикмасаларда ҳам беш аъзоли металл ҳалқалар “конверт” типига қисман оған. Кўриб чиқилган никель(II) комплекс бирикмасидек, ўхшаш таркибли мис(II) комплекс бирикмаси ундан фарқли равишда тетраэдрик оған *транс*-конфигурацияга эга (5-расм, 7-жадвал).

Ацетон тиобензоилгидразони мис(II) комплекси структурасидаги атомларнинг “ўртача” текисликдан ғиши

Атом ва унинг ғиши , Å					
Cu	S(I)	S(2)	N(2)	N(3)	
0.00	-0.65	0.67	0.73	-0.75	
S(2)	N(3)	N(4)	C(14)		
0.00	0.00	-0.01	0.01		
S(I)	N(I)	N(2)	C(7)		
0.00	-0.01	0.00	0.01		
Cu	S(I)	N(I)	N(2)		
-0.04	0.03	-0.03	0.05		
Cu	S(2)	N(3)	N(4)	C(14)	
0.09	-0.09	-0.10	0.03	0.07	
C(I)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)
0.00	0.01	-0.02	0.01	0.00	0.00

Изоҳ: * – Бу атомлар тегишли текислик доирасига крмайди

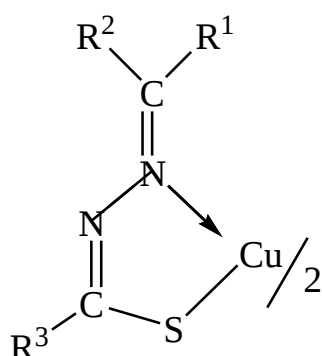
Фикримизнинг тўғрилигини тасдиқловчи катталиқ мис комплекс бирикмасидаги иккита беш аъзоли металл ҳалқа орасидаги бурчак (58.55°) тегишли никелли комплекс бирикмасидаги худди шундай бурчакдан (37.29°) кескин фарқ қилади. Шу билан бирга 7-жадвал маълумотларидан кўринадики, мис(II) комплекс бирикмасидаги беш аъзоли металлҳалқалар, никелли комплекслардан фарқли равишда, илгари таҳлил қилинган мис(II) комплекс бирикмалариникидан (3-расм, 5-жадвал) амалда текислигича қолмоқда.

Шундай қилиб, R^1 , R^2 , ва R^3 ўринбосарларининг ўзгариши оқибатида мис(II) комплекс бирикмаларидаги металлҳалқалар текислигича қолса ҳам *транс*- тетраэдрик оған конфигурацияга эга бўлади. Комплекс бирикмаларнинг тузишидаги бундай ўзгаришлар

уларнинг донор асосларга нисбатан реакция қобилиятини кескин ўзгатиради.

8-жадвал

Альдегидлар ва кетонларнинг Cu(II) тиацилгидразонли комплексларининг ЭПР спектлари параметрлари ва МО коэффицентлари



Толуолдаги эритмаси

Бирикмалар			$g \pm 0.001$	a_{Cu}	$a_N \pm 0.2\epsilon$	α^2	α'^2
R^1	R^2	R^3		10^{-4}cm^{-1}			
H	C_6H_5	C_6H_5	2.068	71.5	15.8	0.63	0.35
H	C_6H_5	4- $CH_3OC_6H_4$	2.068	72.7	15.9	0.65	0.36
H	C_6H_5	2,6- $Cl_2O_2C_6H_3$	2.071	65.2	15.3	0.62	0.34
CH_3	C_6H_5	C_6H_5	2.066	67.1	9.4	0.61	0.21
CH_3	C_6H_5	C_6H_5	2.068	62.0	9.5	0.58	0.21

Пиридиндаги эритмаси					
R^1	R^2	R^3	$G \pm 0.001$	$a_{Cu} 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$a_N 0.2\epsilon$
H	C_6H_5	C_6H_5	2.083	65.3	15.7
CH_3	C_6H_5	C_6H_5	2.071	67.0	9.7
CH_3	CH_3	C_6H_5	2.069	62.0	9.5

Альдегид ва кетонларнинг тиацилгидразонлари асосида олинган мис(II) комплекс бирикмаларининг ЭПР спектрларининг параметрлари ва улар асосида ҳисоблаб топилган мис-лиганд боғининг ковалентлик даражасини ифодаладиган молекуляр орбиталларнинг коэффицентлари α^2 ва α'^2 катталиклари 8- жадвалда келтирилган.

8-жадвал қийматларидан энг аввал комплекс бирикма молекуласи таркибидаги R^3 ўринбасарларининг донор-акцепторлик хоссалари ЭПР спектрларининг ўта нозик структура, қўшимча ўта нозик структура ва α^2 ва α'^2 коэффицентларини белгиладиган мис-лиганд боғининг ковалентлик даражасига сезиларли таъсир этади. Монокарбонил бирикма ҳосилаларидаги протоннинг метоксил гуруҳи билан алмашилиши натижасида мис-лиганд боғининг ковалентлик даражасини оширади, аксинча агар улар таркибидаги иккита протон нитрогуруҳ ва хлор атоми каби электронакцептор гуруҳларга алмаштирилса, мис-лиганд боғининг ковалентлик даражаси кескин камаяди [6,29,30].

Альдегид ҳосилаларидан фарқли равишда кетонларнинг тиацилгидразонларига ўтганимизда ЭПР спектридаги g-фактор қийматлари айтарли ўзгармаса ҳам, ўта нозик структура ва қўшимча ўта нозик структура константалари кескин камаяди, шу билан ковалентлик даражаси (α'^2) коэффиценти ҳам камаяди. Олиб борилган РСА тадқиқотларидан толуолдек қутбсиз эритувчидаги ЭПР спектри праматрларидаги бундай ўзгаришларни координацион қуршовлар орасидаги оғиш бурчагининг катталашуви белгилайди, бунда мис (II) ионининг тоқ электрони ва лиганд қолдиғи донор атомлари орасидаги делокаллашув кескин камайиб кетади.

Толуол ва пиридин эритмаларида олинган ЭПР спектрининг параметрлари солиштирилганда анча қизиқарли маълумотлар беради. 8- жадвал катталикларидан кўринадикки, альдегид ҳосилалари билан олинган комплекс бирикмаларнинг толуолдаги эритмасидан пиридинли эритмага ўтганда, улар кристалл ҳолда ҳам толуолда ҳам текис тузилишини сақлаб

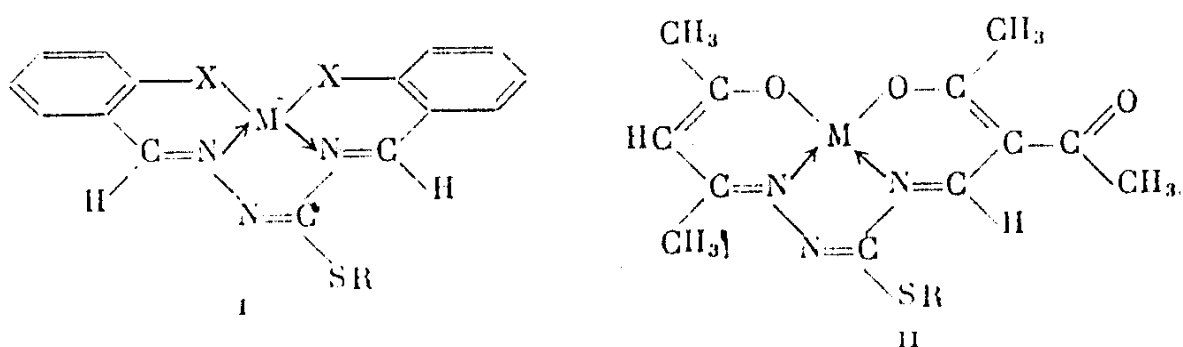
қолади ва g-фактор қиймати ошиб, ўта нозик структура қиймати кескин камаяди. Бу ўз навбатида мис(II) иони координацион қуршови ўзгарганини, яъни комплекс бирикма билан пиридин орасида аддукт ҳосил бўлганини кўрсатади. Бу комплекс бирикмалардан фарқли равишда кетон ҳосилалари асосидаги комплексларнинг толуолдаги ва пиридиндаги эритмаларининг ЭПР спектри параметрларида ўзгариш сезилмайди. Ўз-ўзидан тушунарлики, бу эритмада пиридин ва комплекс бирикма орасида аддукт ҳосил бўлмайди. Шу нарса равшанки, кетонли ҳосилалар орасидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг тетраэдрик оғиши оқибатида пиридин молекуласи билан мис(II) орасида қўшимча координацион боғ ҳосил бўлишига имкон бермайди.

Шундай қилиб, альдегид ва кетонларнинг тιοацилгидразонлари билан олинган мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилиши уларнинг донор асосларга нисбатан реакция қобилиятини бевосита белгилайди. РСА талқини натижаларига кўра, альдегид ҳосилалари асосидаги комплекс бирикмалар *транс*-планар тузилишга эга бўлгани учун аддуктлар ҳосил қилади (3- расм). Тетраэдрик оғган, *цис-транс* тузишдаги комплекс бирикмалар аддукт ҳосил қила олиш қобилиятини тўлиқ йўқотадилар (5-расм).

Бир тарафдан альдегидларнинг тιοацилгидразонлари, иккичи тарафдан кетонларнинг ҳосилалари асосидаги мис(II) комплекс бирикмаларининг реакция қобилияти орасидаги бундай принципиал фарқ тузилиши бири-бирига анча яқин бўлган координацион бирикмаларнинг пиридин каби донор асосларга нисбатан реакция қобилиятини аниқлашга имкон беради. Аддукт бўлмаслиги билан бирга ЭПР спектри параметрларидан ўта нозик структура константаларининг нисбатан кичик қиймати комплексларнинг тетраэдрик тузилиши ҳақида аниқ маълумотлар беради.

1.2. Никелнинг S- метилизотиосемикарбазид ва *орто*-меркаптобензальдегид асосидаги N₂S₂, N₂OS донор атомли лигандлари билан координацион бирикмалари

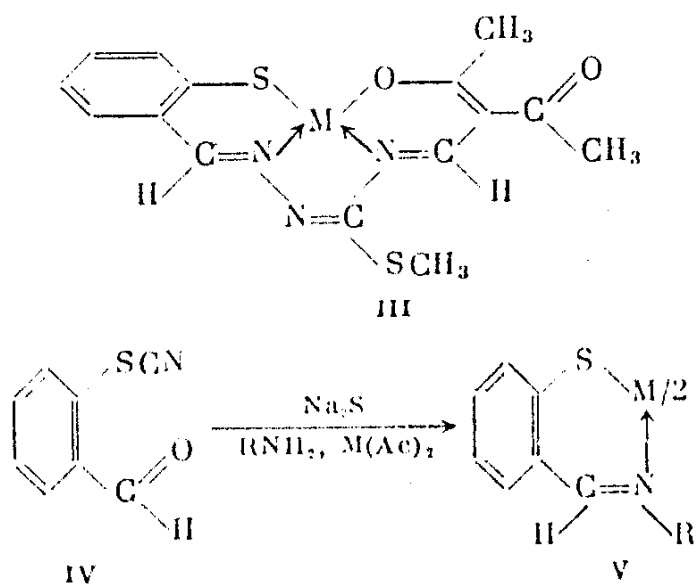
Оралиқ металлларнинг тетрадентант лигандлар; о-оксибензальдегид ёки β-дикетонларнинг S-алкилизотиосемикарбазидлари билан конденсаиланиш маҳсулоти темплат усули билан олиниши илгари [31-33] амалга оширилган эди. Бундай комплекс бирикмалар [масалан: XVI, XVII, X=O] координацион тугун MN₂O₂ шаклида бўлади:



R = Alk; X = O, S

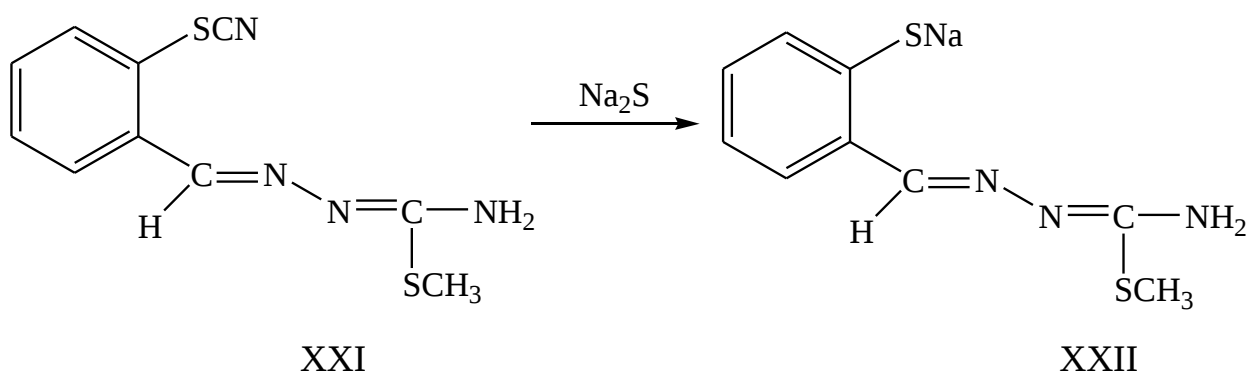
S-алкилизотиосемикарбазидлар бифункционал альдегид ва кетонлар билан конденсатланиши умумий характер эга бўлиб, улар комплекс бирикма ҳосил қилиш учун дастлабки хелат блок сифатида фойдаланиш мумкинлиги ҳақида [4] ишда хулоса чиқарилган эди.[34] да кўрсатилишича илгари муҳокама қилинган усулда *орто*-роданобензальдегид иштирокида янги типдаги комплекс бирикмалар (III) синтез қилиш мумкин.

Юқорида келтирилган темплат синтез усуллариининг муваффақиятли чиқиш сабаблари шундаки, *орто*-роданобензальдегид натрий сульфиди иштирокида бирламчи аминлар ва металл ацетатлари билан тетрадентант лиганд сифатида MN₂O₂ координацион қуршовли ички комплекс бирикма (XVI, X= O ва XVII) ҳосил қилади [35-39]:



R = Alk, Ar.

Орто-роданобензальдегиднинг *S*-метилизотиосемикарбазони (XXI) Na_2S ва $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ билан метанолда ўзаро таъсир этилганда никель(II) комплекс бирикмаси [(XVI), X= S, M=Ni, (R=CH₃)] олинади. (XVIII) учун тахминий *S*-метилизотиосемикарбазоннинг *орто*-меркаптобензальдегид (XXII) нинг натрийли тузи, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ билан босқичма-босқич ва сўнгра ацетилацетон билан конденсатланиши *орто*-чумоли эфирда олиб борилади:



Орто-роданобензальдегид ва унинг *S*-метилизотиосемикарбазони асосида олинган комплекс бирикмаларнинг элемент анализи ва масс-спектрометрик таҳлил натижалари (XVI) ва (XVIII) формула тўғри келишини кўрсатади. (XVI) ва (XVIII) комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрларида

металл-хелат ҳалқанинг азометин гуруҳига хос бўлган азометин гуруҳининг характеристик $C=N$ валент тебраниш частоталари [35-39] қийматлари қуйи частотали соҳага силжийди ва 1587 (I) , $1590\text{ см}^{-1}\text{ (XVIII)}$ соҳада кузатилади, бу частота о-роданобензальдегиднинг S-метилизотиосемикарбазони учун 1650 см^{-1} соҳада қайд қилинган. Бундан ташқари эркин учун хос бўлган NCS (2140 см^{-1}) ва NH ($3300\text{-}3500\text{ см}^{-1}$) гуруҳларининг тебранишлари ҳам ички комплекс бирикмалар (I ва III) учун қайд қилинмайди.

Олинган комплекс бирикма (XVI) $CDCl_3$ эритмасидаги ПМР спектрида SCH_3 гуруҳ протонлари $\delta\ 2.79$ м.х. майдонда, $N=CH$ гуруҳидаги протонлардан $\delta\ 8.76$ ва 8.88 м.х. оралиғида кузатилса, тегишли сигналлар (III) комплекс бирикмаси учун $\delta\ 2.70$, 8.23 ва 8.46 м.х. майдонларда қайд қилинади.

Буларнинг барчаси олинган металлларнинг текис-квадрат тузилиши ва диамагнит ҳосила эканлигидан далолат беради. Бу комплекс бирикмалар (XVI ва XVIII) барқарор бўлганлиги учун вакуумда қиздирилганда парчаланмасдан газ ҳолатига ўта олади ва уларни масс-спектрометрия усули билан таҳлил қилишга имкон беради.

Иккала модда учун ҳам молекуляр ион ва $[M]^{2+}$ учун характерли спектр чўққилари беради ва бу уларнинг электрон оқими таъсирига ўта бардошлилигини кўрсатади.

Модда дастлаб $S-$ $[M-SH]^+$, $[M-SCH_2]^+$, $[M-SCH_3]^+$, $[M-HN-CSCH_3]^+$ каби бўлакли ионлар ҳосил қилиб ажралади.

Юқоридагилардан олинган металл-хелат комплексда MN_2S_2 ва MN_2OS тугунда M-S боғ бўлиши билан фарқланади деб хулоса қилади.

1.3. Салицил альдегиди цианацетилгидразонлари билан мис(II), кобальт(II) ва никель(II) ионларининг комплекс бирикмалари

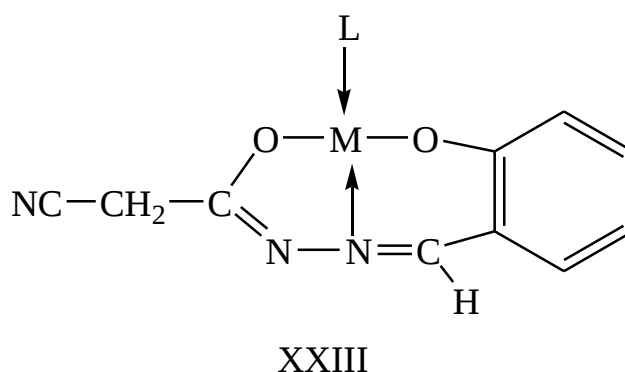
Ацетилгидразин ҳосилалари масалан, цианацетилгидразин комплекс бирикмалар синтези жараёнида ҳосил бўлиш шароитига боғлиқ равишда ички сферада икки хил таутомер ҳолда иштирок этади (XVI, XVII). Салицил альдегидининг цианацетилгидразони асосида янги лиганд билан комплекс ҳосил қилиши олимларда катта қизиқиш уйғотди.[40] ишда салицилальдегининг гидразони Cu(II) , Co(II) ва Ni(II) билан комплекс бирикмалари синтези ва хоссалари муҳокама қилинган. Салицил альдегиди цианацетилгидразони дастлабки икки модданинг конденсатланиши билан олинади.

Олинган $\text{M(H}_2\text{L)X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M(H}_2\text{L)}_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрлари эркин ҳолдаги H_2L лигандининг электрони билан солиштирилганда шу нарса аниқландики, органик лиганд молекуласи марказий ион билан карбонил ва гидроксил гуруҳлари кислород атомлари ҳамда азометин гуруҳининг азот атоми ёрдамида тридентант-ҳалқали боғ ҳосил қилган. Мис, никель атомларининг сульфатли ва нитратли комплекс бирикмаларининг ИҚ спектрлари таҳлил қилинганда кислота қолдиғи анионларининг фақат ташқи сферада жойлашганлиги исботланди [КХ96]. Комплекс бирикмаларнинг магнит хоссалари ўрганилганда $\text{Ni(H}_2\text{L)X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплекси диамагнит, $\text{Cu(H}_2\text{L)X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплекси парамагнит ($\mu_{\text{эфф.}}=1,8-2,4$ Б.М.) заррача эканлиги аниқланди. Ҳақиқатдан ҳам уларнинг сувли эритмаларидаги моляр электр ўтказувчанлигини текширилганда 1:2 нисбатдаги учта иони бор электролит эканлиги қайд этилди.

Спектрал тадқиқотлар ва термогравиметрик таҳлил натижалари ҳамда олинган комплекс бирикмаларнинг таркибига кўра кобальт(II) ва никель(II) ионларининг $\text{M(H}_2\text{L)}_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ комплекслари октаэдрик, бироқ $[\text{M(H}_2\text{L)(H}_2\text{O)}]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cu, Ni}$) бирикмалари текис-квадрат тузилиши

билан фарқланади. Мис(II) ва никель(II) тузлари билан салицилальдегиди цианацетилгидразони кучсиз ишқорий муҳитда реакцияга киришса, қизғиш-жигар рангли $\text{NiL}(\text{NH}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ва яшил рангли $\text{CuL}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ комплекс бирикмалари ажратиб олинди. Бу комплекс бирикмалар сувда ва оддий органик эритувчиларда эримайди. Янги модданинг ИҚ спектрлари таҳлил этилди, эффектив магнит момент қийматлари мис(II) иони учун, яъни унинг комплекси учун ($\mu_{\text{эф}} = 1,87$ Б.М.) Ni(II) комплекси учун 0 га тенг эканлиги исботланди.

Олиб борилган тадқиқот ишларининг барчаси комплекс бирикмаларнинг текис-квадрат тузилишини кўрсатди:

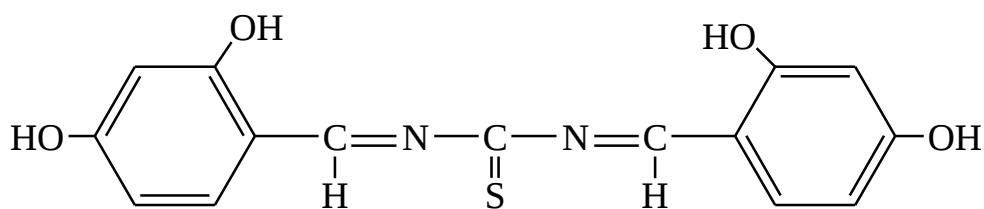


$\text{M} = \text{Cu}, \text{L} = \text{H}_2\text{O}; \text{M} = \text{Ni}, \text{L} = \text{NH}_3.$

1.4. 2,4-диоксибензальдегидтиосемикарбамиди билан Cu(II), Zn(II) ва Ni(II) комплексларининг олиниши ва биологик фаоллиги

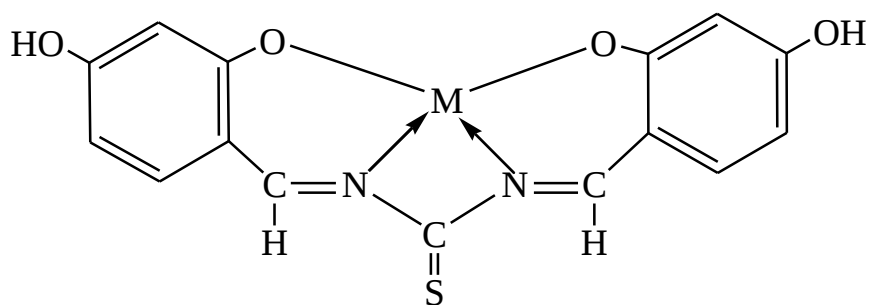
2,4-диоксибензальдегид ёки салицил альдегидининг тиосемикарбазид, семикарбазидлар билан ўзаро конденсатланиш маҳсулотлари сифатида олинган Шифф асосларининг оралиқ металллар билан олинган комплекс бирикмалари антибактериал ва вирусга қарши хусусиятлари [41-46] ва O^{2-} анионини фаол парчалаши [44,45] илгари аниқланган эди. Синдже Чжу сафдошлари билан 2,4-диоксибензальдегид билан тиокарбамид синтезидаги Шифф асосларининг мис(II), никель(II), рух(II) каби металллар билан олинган

комплекс бирикмаларининг синтези ва биологик фаоллигини аниқлашга эришдилар. Олинган лигандлар ва комплекс бирикмаларнинг тадқиқотлари ва масс-спектрометрияси лиганд таркиби $C_{15}H_{12}N_2O_4S$ эканлигидан далолат беради. Унинг ПМР спектридаги δ 6,12 м.х. соҳада метилен гуруҳи протонларига тегишли 2H, бензол ҳалқаларининг протонлари (6H) δ 6,25-8,04 м.х. соҳада резонанслашади, δ 9,84 м.х. да ОН-гуруҳ протонлари (4H) га тааллуқли. Кучли интенсив сигнал δ 252 м.х. майдонда қайд қилинди, бу азометин (C=N) гуруҳининг углерод атомлари билан боғланган иккита протонга тегишли сингаллардир:



XXIV

Бу лиганд асосида олинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрлари эркин лиганд ИҚ спектридан $506-415\text{ см}^{-1}$ соҳадаги янги тебраниш частоталарининг пайдо бўлиши билан фарқ қилади: булар $\nu_{(Cu-N)} - 506$, $\nu_{(Ni-N)} - 488$, $\nu_{(Ni-O)} - 500\text{ см}^{-1}$ ва металл-кислород боғларига хос тебранишлар $\nu_{(Cu-O)} - 415$, $\nu_{(Ni-O)} - 418$, $\nu_{(Zn-O)} - 420\text{ см}^{-1}$. Олинган барча экспериментал натижалар лиганднинг металл иони билан азометин гуруҳ азот атомлари ва *орто*-ҳолатдаги ОН-гуруҳининг депротонлашиб боғланишини исботлайди:



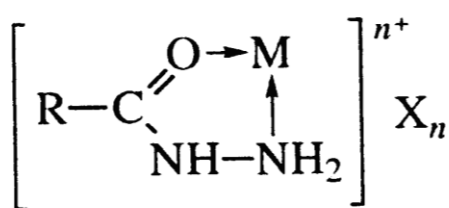
XXV

Синтез қилинган бирикмаларнинг (XXX) биофаоллиги ўрганилганда улар O^{2-} анион-радикалини осон парчалаш қобилияти аниқланди. Тирик организмларни O^{2-} анион-радикалидан тозалаш саратон касаллигининг олдини олишга имкон беради, шу нарса аниқланганки, O^{2-} – тирик организмнинг тез қариши, ҳолсизланиши ва канцерогенизига олиб келади [47, 48]. Олинган комплекс бирикмалар дарё молюскаларини ҳам йўқотишга катта таъсир кўрсатади, аммо булар дарёдаги балиқлар ва ҳайвонот дунёсига ҳам қўшимча салбий таъсир қилади [42].

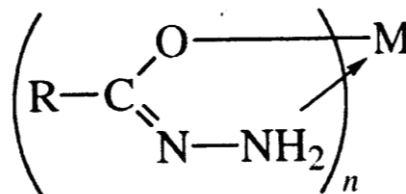
1.5. Мис (II) нинг N,N-диэтилбензгидразид билан ҳосил қилган комплексларининг кристаллик тузилиши

Карбон кислота гидразидлари бидентат лиганд бўлиб, металл атоми билан кислород ва охириги азот атомлари иштирокида беш аъзоли хелат ҳалқа ҳосил қилиб координацион боғланади.

ИҚ [49] таҳлиллари $C=O$ ва NH_2 гуруҳига хос валент тебраниши чизиқларини қуйи частотали соҳага силжишини кўрсатади. Гидразидлар металл ионлари билан икки хил типда комплекс ҳосил қилиш қобиятига эга. а) катион б) нейтрал ёки зарядсиз бўлиб, яъни комплексдаги гидроздлар депротонлашган бўлади [50].



(а)



(б)

XXVI

N,N-алмашинган гидразидлар кам ўрганилган лиганд ҳисобланади. Айрим рангли металлларнинг арилоксикарбон ва 4-нитробензой кислоталарнинг N,N-диметилгидразидлари билан комплекс бирикмаларининг

олиниши [51] ишда ўрганилган. Синтез қилинган комплексларининг ИҚ спектрларига асосланиб $C=O$ гуруҳ учун валент тебранишлар қуйи частотали соҳага силжиганини кўрсатади. Муаллифлар [51,52] бу лигандлар ҳам металл атоми билан алмашинган гидразидларга ўхшаш комплекс бирикма ҳосил қилади деб ҳисоблашади. Фақатгина NH_2 гуруҳнинг ўзидаги иккита водород атомларидан кузатиладиган $\nu_{(NH)}$ частоталари кузатилмайди, чунки иминогуруҳдаги водород атомлари CH_3 гуруҳ билан алмашинган. Шунинг учун ИҚ спектр охирги азот атоми хелат циклга иштирок этади деб хулоса чиқариш нотўғри ҳисобланади. Охирги азот атомидаги Н нинг CH_3 -гуруҳига алмашиниши унинг металл иони билан координацион боғ қилишда қийинчилик туғдиради. Бу ерда координациянинг бошқа хил кўриниши амалга ошади. Масалан, N,N-диалкилгидразиди монодентат лиганд сифатида киритилиши ёки амидлар сингари тўрт аъзоли ҳалқа ҳосил қилиши мумкин. Адабиётларда металлларнинг N,N-диалкилгидразидларининг РСА тадқиқотларига бағишланган маълумотлари учратилмади. Шунинг учун бу бирикмаларнинг РСА да лигандларнинг координацияланиши ва тузилиши туғдирди. [51] ишда муаллифлар $Cu(II)$ нинг N,N-диалкилбензгидразид ($C_6H_5CONHN(C_2H_5)_2$) билан кристалл тузилишини аниқлашди.

$[Cu(C_6H_5CONHN(C_2H_5))]Cl_2$ таркибли комплекс бирикмасининг (1) кристалл ячейкасида бир-бирига бўлмаган алоҳида иккита молекула жойлашган бўлиб, улар валент боғ катталиклари валент бурчаклари қийматлари билан жуда яқиндир.

Бензоил N,N-диметилгидразиди марказий ион кислород ва охирги азот атомлари орқали бидентат координацияланади ва беш аъзоли металл ҳалқа ҳосил қилади [51]. Бу атомлардан ташқари мис атомининг координацион қуршови иккита Cl^- анионлари ҳам жойлашган. Мис атоми ҳалқали лиганд текислигида жойлашган бўлиб (1-расм), $CuO(1)C(1)N(1)$ ва $CuN(2)N(1)C(1)$ торсион бурчаклари ўртача текисликдан тегишли равишда 2.95° ва -5.29° га четга чиқади. Бурчаклар орасидаги бу фарқ лиганд

молекуласининг бирмунча фазовий текисликка нисбатан четга чиқганлигини англатади. Лиганднинг хелат халқаси конверт конфигурацияга яқин бўлиб, мис атоми шу “клапан” ичкарасида жойлашган. Марказий ионнинг координатцион сони 4 га тенг бўлиб, Cu–N донор акцептор боғи $2.070 \text{ \AA}$ алохида олинган Cu ва N ковалент радиусларидан ($KC_{Cu}=4(1.27 + 0.66\text{\AA})$ [53]) $0.140 \text{ \AA}$ га катта ҳисоблаб топилди. Айни шунингдек, Cu (II) ионинг кислород билан ҳосил қилган донор–акцептор (Cu–O (1)) боғи ҳам амалдаги ковалент боғларига нисбатан $0.064 \text{ \AA}$ га узун эканлини қайд этилди. Буларнинг барчаси ва валент бурчакларининг катталиги ҳам :

O(1)–Cu(1)–Cl(2) 93.9° , Cl(1)–Cu(1)–Cl(2) 98.01° марказий ион билан лиганд орасидаги координацион боғлар заифлигини кўрсатади. Валент бурчакларининг катталиги тетраэдрик қийматларидан оғиши этил радикаллари таъсирида координацион марказнинг текис-квадрат ҳам эмаслиги билан изоҳланади. N(2)Cu(1)O(1) учун хелат бурчак 81.89° . Боғнинг узунлиги Cu–Cl(1) 2.1974 , Cu–Cl(2) учун $2.2178 \text{ \AA}$ га тенг. Cu(1)–Cl(2) ва O(1)–Cu ўзаро перпендикулярга яқин боғланишга эга. Турли хил фазофий таъсирлар ва этил гуруҳининг ҳажми катталиги учун идеал тетраэдрдан биров четланиш кузатилади. Демак, мис атоми координацион полиэдри сиқилган тетраэдрдир. Этил гуруҳ хелат халқанинг турди томонидан носиметрик жойлашган бўлади. Буларнинг барчаси XVI комплекс бирикманинг хелат молекуляр комплекс эканлигини исботлайди .

Cu(C₆H₅CONHN(C₂H₅)₂)₂ таркибли XVII комплексда гидразит қолдиғи депротонланган ҳолатда бўлади. Унда иккала молекула кристаллоград бир–бирига нисбатан марказий симметрик шаклда жойлашади. Лигандларнинг координацияланиши худди XVI дагидек O ва N атоми билан миснинг беш аъзоли хелат халқа ҳосил қилиши билан амалга ошади. XVII комплекс ички комплекс бирикмаларга киради. XVII комплекс таҳлили унинг тўғри бурчак биров қочганлигини кўрсатади. XVI дан фарқли равишда этил гуруҳ ҳар томондан симметрик жойлашади.

XVI ва XVII нинг тузилишидаги фарқ унинг турлилиги геометрик омилларга боғлиқлигини кўрсатади .

XVI комплексда C–O боғ XVII комплексдагига нисбаттан кучли ва у қўшбоғдир. N–N боғ ҳам XVI га нисбатан XVII да узундир, O(1) Cu(1) N(1) боғлар 120.1(3) XVII да 126.28(12)^o га тенг. XVII комплекснинг термик парчаланиши 200–490^oC оралиғида босқичли боради. ДТА нинг 200^oC да эгри чизиғи эндотермик эффект масса ўзгармаслиги, яъни фазовий ўтиш суюқланиши билан боради .

XVI комплекснинг термик парчаланиши нибатан анча паст ҳароратда (100^oC) да, XVII комплекс эса юқори (200^oC) да боради. Бу РСА маълумотларига мос бўлиб, миснинг лигандлар билан боғ барқарорлиги ҳар хиллигидан далолат беради .

1.6. Мис (II) нинг 8-хинолинальдегид семикарбазони билан координацион бирикмаларининг олиниши ва тузилиши

Мис (II) тузларининг хинолин альдегид семикарбазони билан таъсирлашишидан умумий формуласи $\text{Cu (HL) X}_2 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ (I–X=ClO₄, n=3; II–X=NO₃ ,n=2; III–X=Cl, n=0.5; IV–X= $\frac{1}{2}$ SO₄ ,n=0) эга бўлган бир қатор бирикмалари ажратиб олинди . Металл ва лиганд 1:1 моляр нисбатига мос равишда маҳсулот ҳосил бўлиб, дастлабки моддалар нисбатига боғлиқ эмас , органик реагент молекуляр шаклда координацияланади .

[Cu(HL)(NO₃)(H₂O)](NO₃)•H₂O (II) ва [Cu(HL)Cl₂]•0.5H₂O (III) нинг рентген-структуравий таҳлили ацидолиганд табиати молекуляр структура шаклланишига боғлиқ эканлигини (ҳақиқатдан ҳам ҳар хил) кўрсатади. (XVIII) модда эса тетраганал–пирамида молекуляр комплекс ҳосил қилади. Координацион боғланган Cl[–] ионининг кўприк функцияси туфайли димер шаклида ассоциланади.

Координацион полиэдр мис атоми XVII ва XVIII да ассиметрик чўзилган тетрагонал бипирамида шаклида бўлади .

Cu–Cl–Cu боғ бурчак қиймати 90^0 , иккита текислик орасидаги масофа (III) бирикмада $2.978 \text{ \AA}$ га тенг бўлиб, модда молекулсида кучсиз антиферромагнит таъсирлашув ҳодисаси намоён бўлади ($Q=2.1$, $J=-2.5 \text{ см}^{-1}$).

Халкогенсемикарбазонлар органик бирикмаларининг турли туман синфларига кириб тадқиқотчилар эътиборини биологик фаоллиги, ажойиб органик реагентлиги, анализ усуллариининг асосини ташкил этиши ва металлларни ажратиш ва концентрациялашда ишлатилиши билан тортади. Семикарбазид фрагментининг таркиби, тузилишини ўрганиш ва карбонилли қисмини турлича моделлашни талаб этади, натижада уларнинг биологик фаол модда ва аналитик кимёда органик реогент сифатида қўлланиш имкониятини беради. Шунингдек уларнинг турли-туман хоссалари специфик комплекс ҳосил қилишини металл ионлари билан таъсирлашиш жараёнини тадқиқ қилиш, ҳосил бўладиган моддаларнинг таркиби ва тузилишини ўрганиш, синтез қонуниятларини ўрганиш долзарбдир. Масалан, аниқланишича салицил альдегид семикарбазони биологик фаол эмас, лекин унинг Cu(II) билан комплекси антинеопластик хоссага эга бўлиб, кўкрак қафас клеткалари MCF-7 бўйича саратонга қарши хоссага эга .

Бу қатор бирикмалардан 2-пиридин алдегиднинг тиосемикарбазони ҳосилалари металл комплекслари ракка қарши фаолликга эгадир. Бу қатор тиосемикарбазонлар N,N,S-тридентат лиганд сифатида иккита беш аъзо металл халқа шаклида координацияланади. 2-пиридин альдегид циклик табиати билан 8-хинолин альдегидга яқиндир. Бу альдегиднинг битта тиосемикарбазони ўрганилган. Янги комплекс худди илгариги комплекс бирикмалардагидек, дентатликка эга бўлади, лекин металл халқа ўлчами билан фарқ қилади, чунки хинолиндаги азот ҳам координацион боғ ҳосил қилади.

Структур маълумотлар банкида (КБСД) металлларнинг 8–хинолин альдегид семикарбазонлари билан комплекслари тузилиши ҳақида маълумотлар мавжуд.

[54] ишнинг мақсади Cu(II) ионининг HL билан комплекс синтез қилиш услини ишлаб чиқиш, қаттиқ ҳолда таркибини аниқлаш, структураси ва хоссаларини тадқиқ қилишдан иборат.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛ ҚИСМ

2.1. Реактивлар, таҳлил ва тадқиқот усуллари

Илмий ишни бажариш учун фойдаланилган органик эритувчилар ва бошқа реагентлар илгари маълум бўлган усуллар билан тозаланган ва қуритилган[55-56], кристалл моддалар этанолдаги эритмасида қайта кристаллаш, суюқликлар ҳайдаш усули билан тозаланди ва қуритилди. Металл тутган комплекс бирикмалар атом-абсорбцион усул билан Перкин-Эльмер-3030 спектрофотометрида текширилди. Азот Дюма усулида, углерод ва водород кислород иштирокида ёндирилиб, Karlo-Erba 1106 элемент анализаторида аниқланди. Анализ натижалари ЭВМ НЕС-960М78 да ҳисобланди. ИҚ спектрлар UR-20 ва Spekord-75 IR спектроскопида $400-4000\text{ см}^{-1}$ оралиғида прессланган KBr таблеткалари ва вазелин мойида ёзиб олинди.

ПМР спектрлари лигандлар ва диамагнит комплекс бирикмаларнинг 5-10% ли эритмаларидан Tesla-BS-497 (100МГц) ва Bruker DPX-300 (300,13 МГц) спектрометрида олинди. Моддаларнинг тўйинган эритмалари учун ЯМР ^{13}C спектрлари CFT-20 (20 МГц) ва Bruker DPX-300 (75 МГц) анжомларида Фурье импульс режимида монорезонанс шароитида олинди. Ички эталон сифатида гексаметилдисилан (ГМДС), эритувчи сифатида дейтерийланган хлороформ (CDCl_3), диметилсульфоксид (DMCO-d_6), диметилформамид (DMFA-d_7) ва трифторсирка кислота (CF_3COOD) ишлатилди.

Лигандлар олинишда ишлатиладиган монокарбонил бирикмалар этанолда қайта кристаллаш билан тозаланган ва тозалиги адабиётларда келтирилган натижалар, элемент анализи, айрим ҳолларда ПМР спектроскопияси усулида текшириб турилди. Кислоталарнинг ацилгидразидлари адабиётларда келтирилган усуллар асосида тегишли кислота эфирлари билан гидразин-гидратнинг ўзаро таъсири натижасида синтез қилинди [29,57,58].

2.2. Монокарбонил бирикмалар тиоацилгидразонлари ва комплекс бирикмаларининг синтези

Циклогексанон тиосемикарбазони (HL^3). Циклогексанон тиосемикарбазонини синтез қилиш учун 0,01 моль (1,035 мл) циклогексанонни 25 мл этанолда эритиб, ҳажми 250 мл бўлган туби думалоқ колбага ўтказдик ва яхшилаб аралаштириб туриб 0,01 моль (0,91 г) тиосемикарбазиднинг 30 мл этанолдаги суспензиясини қўйдик. Колбани тескари совутгич билан туташтириб сув ҳаммомида 6 соат давомида қайнатдик ва реакцион колбани икки суткага хона ҳароратида қолдирдик. Эритувчининг 2/3 қисмини ҳайдаб олдик ва колбадаги қолдиқ реакцион массани стаканчага ўтказдик. Ҳосил бўлган чўкмани филтрлаб олдик, вакуумда филтрлаб, эритувчи билан ювдик ва вакуум-эксикаторда қуритдик.

Реакция унуми – 1,1 г (86 %).

Бошқа тиоацилгидразонлар ҳам шу усулда синтез қилинди.

Конденсатланиш реакцияси ёрдамида олинган HL^1 – HL^3 лигандларнинг унуми ва элемент анализ натижалари 9-жадвалга келтирилган.

2.2.1. Монокарбонил бирикма тиоацилгидразонлари асосида комплекс бирикмаларнинг синтези

Монокарбонил бирикмалар тиобензоилгидразонлари асосида оралик металлларнинг комплекс бирикмалари металл ацетатларининг спиртдаги эритмаси билан тегишли органик лигандларнинг спиртдаги эритмаларини ўзаро 1:2 моляр нисбатда аралаштириш билан олинди. Ажратиб олинган чўкма сув, кейин спирт билан ювилади ва ҳавода қуритилади [].

Циклогексанон тиосемикарбазонининг никель(II) ички комплекс бирикмасининг синтези. 100 мл сиғимли стаканчага 0,01 моль (1,72 г)

Монокарбонил бирикмалар билан тиацилгидразонлар ўзаро конденсатланиш
реакцияси маҳсулотлари (HL) (XXVII) нинг унуми ва элемент анализ натижалари

Бирикма	Реакц. унуми, %	T _{суюқ.} , °C	Аниқланди, %			Брутто-формула	Ҳисобланди, %		
			C	H	N		C	H	N
HL ¹	94	178-179	36,26	6,61	31,66	C ₄ H ₉ N ₃ S	36,62	6,92	32,04
HL ²	52	102-104	48,41	8,68	24,76	C ₇ H ₁₅ N ₃ S	48,52	8,73	24,25
HL ³	86	165-167	48,95	7,58	24,72	C ₇ H ₁₃ N ₃ S	49,09	7,65	24,54

циклогексанон тиосемикарбазонининг (HL^3) 20 мл этанолдаги қайноқ эритмаси устига аралаштириб туриб 0,01 моль (2,45 г) никель(II) ацетатининг 25 мл этанолдаги эритмасини қуйдик. 0,5 соат вақт давомида аралаштириб турдик. Бир суткадан кейин чўкмага тушган реакция маҳсулотини филтрлаб олдик, ҳавода ва P_2O_5 солинган вакуум-эксикаторда қуритдик.

Реакция унуми – 33,14 г, (83 %) $\text{NiC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_2$ таркибли NiL_2 комплекс бирикмасини (XXVIII) ажратиб олдик.

Тиосемикарбазонлар (XXVII) асосидаги бошқа комплекс бирикмалар шу усул ёрдамида синтез қилинди.

Олинган комплекс бирикмалар (NiL_2) нинг реакция унуми ва анализ натижалари 10-жадвалда келтирилган.

10-жадвал

Мокарбоонил бирикмалар тиацилгидразонлари (HL) асосида олинган

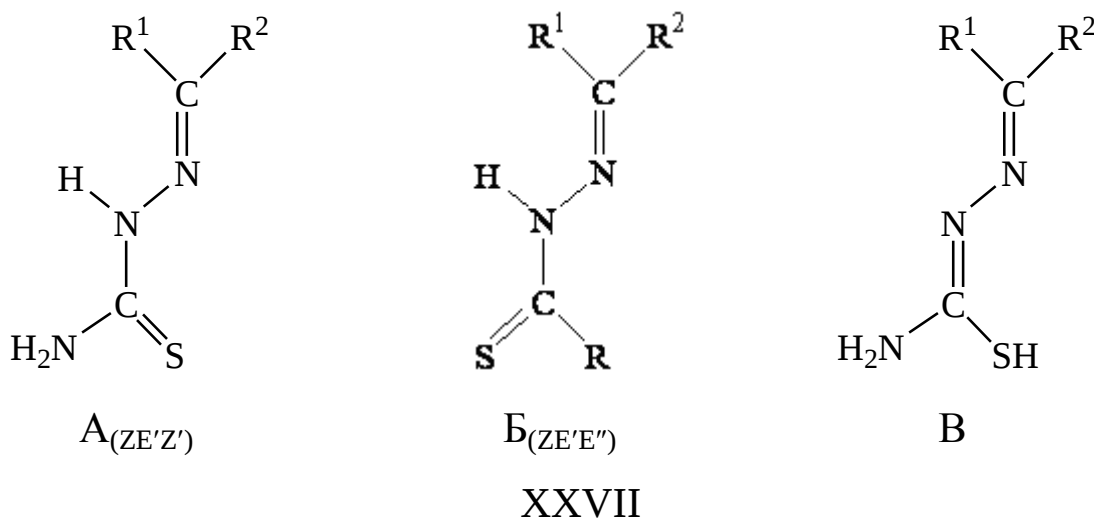
Бирикма	Реакц. унуми, %	Аниқланган, %				Брутто- формула	Ҳисобланган, %			
		М	С	Н	Н		М	С	Н	Н
ZnL_2^2	82	15,88	40,97	6,65	20,81	$\text{ZnC}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{S}_2$	15,95	41,02	6,89	20,50
ZnL_2^3	85	15,26	41,40	5,91	21,38	$\text{ZnC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_2$	16,11	41,43	5,96	20,71
NiL_2^3	83	13,89	41,91	5,84	22,01	$\text{NiC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_2$	14,71	42,12	6,06	21,05
CoL_2^3	78	14,39	41,95	5,86	21,56	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_2$	14,75	42,20	6,06	21,04

комплекс бирикмаларнинг (ML_2) (XXVIII) синтез унуми ва элемент анализ натижалари

III. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАРНИНГ ТАҲЛИЛИ

3.1. Лигандларнинг тузилиши

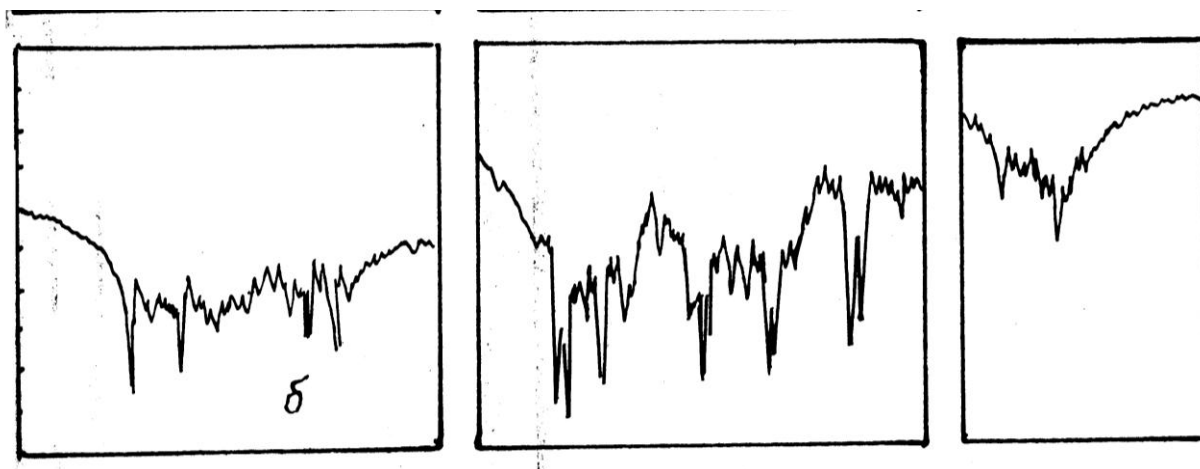
Ацетон, 3,3-диметилбутанон-2 каби алифатик кетонлар ва циклогексаноннинг тиосемикарбазид билан эквимоляр нисбатда ўзаро аралаштириб, янги лигандлар синтез қилдик. Олиб борилган элемент анализ ва спектрал тадқиқот натижаларига кўра шу нарса аниқландики, олинган лигандлар потенциал жиҳатдан асосан икки хил: (ZE'Z'') ва (ZE'E'') конфигурацион шаклда бўлиши мумкин ва комплекс ҳосил қилиш жараёнида эркин ҳолда мавжуд бўлмайдиган (B) α-тиолазин шаклда реакцияга киришади:



Олинган барча лигандларнинг ИҚ спектрларида асосий тебраниш частоталари 3215-3225, 1630-1645, 1285-1290 ва 1025-1035 см⁻¹ соҳаларида қайд этилиб, бу симметрик ва антисимметрик валент тебраниш частоталари тегишли равишда N–H, C=N, C–N ва N–N боғларига тегишлидир (6 -расм).

Булардан ташқари HL лигандларнинг ИҚ спектрида бир қатор янги ўртача интенсивликдаги тиосемикарбазон фрагменти амин гурухининг симметрик ва антисимметрик валент тебранишлар 3420-3425, 3350-3360, 3145-3150см⁻¹ соҳаларда кузатилади. Лигандлардаги тиосемикарбазон

фрагментининг харак-теристик валент тебраниши $\nu_{(C=S)}$ частотаси 835-850 см^{-1} соҳасида қайд қилинди.

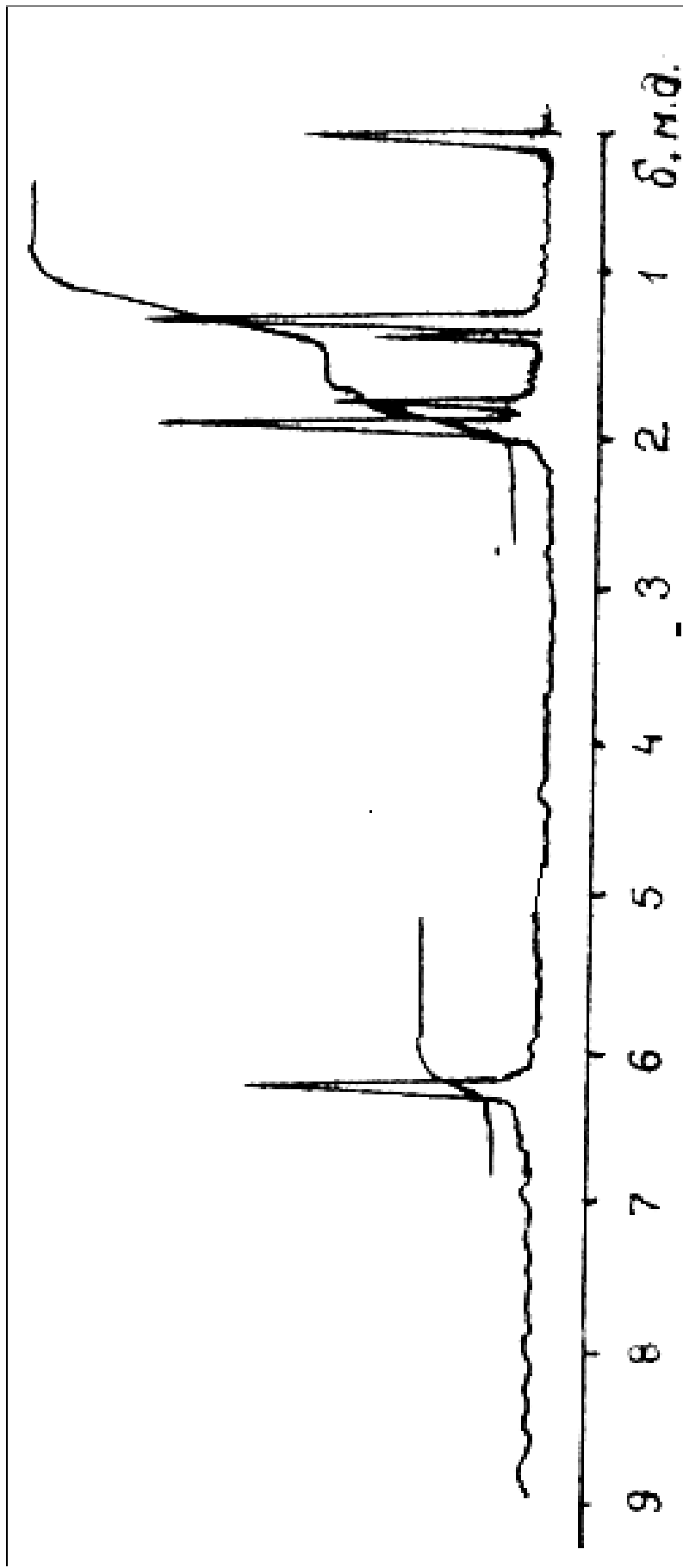


6-расм. Циклогексанон тиосемикарбазонининг (HL^3) ИҚ спектри

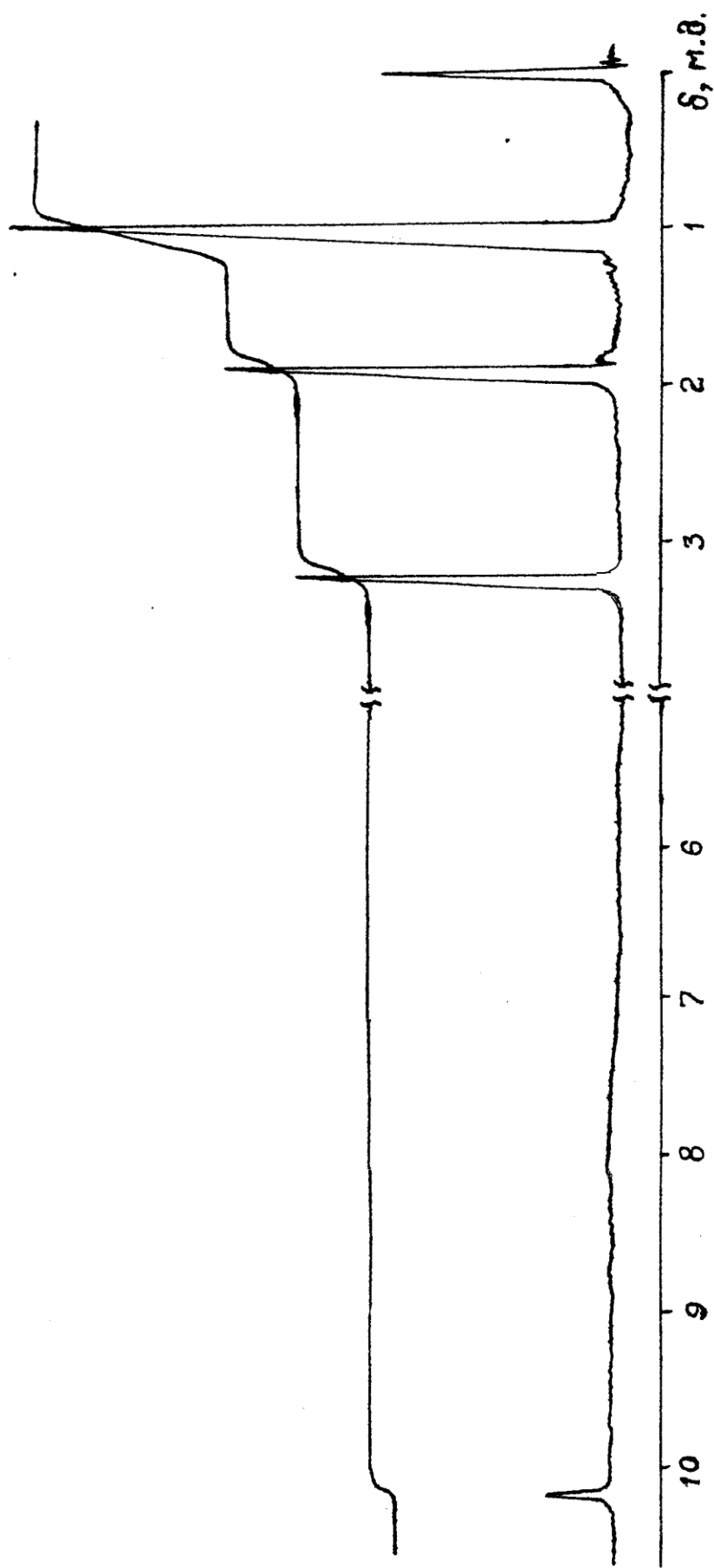
Лигандлар эритмаларининг ПМР спектри уларнинг чизиқли гидразон (А) шаклда бўлишини аниқ кўрсатиб беради. Масалан, HL^2 лиганднинг ДМСО- d_6 эритмаси ПМР спектридаги $\delta 1.88$ ва 1.07 м.х. майдонидаги нисбий интеграл интенсивлиги 1:3 нисбатдаги синглет сигналлар $\text{C}=\text{N}$ боғига нисбатан *син*-ҳолатдаги CH_3 -гуруҳ ва *транс*-конфигурациядаги $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -протонларига тегишли. Кучсиз майдондаги ($\delta 10.20$ м.х.) интенсивлиги битта протонга мос мос келувчи бирмунча сигнал $\text{N}-\text{H}$ –протонига мос келади. Тиосемикарбазон қолдиғи NH_2 -гуруҳ иккита протонлари $\delta 3.15$ м.х. майдонида резонанслашади.

3.2. Монокарбонил бирикмалар тиацилгидразонлари билан оралик металлларнинг комплекс бирикмалари

Монокарбонил бирикмалар тиацилгидразонлари таркибида учта донор атомларнинг борлиги (иккита азот атоми ва олтингугурт атоми) уларнинг бидентат координацион боғ ҳосил қилиш имкониятини яратади ва хелат тузилишидаги беш аъзоли металл-



7-расм. Комплекс бирикмаларнинг DMSO-d_6 эритмасидан олинган ПМР спектрлари: ZnL_2



8-расм. 3,3-диметилбутанон-2 тиосемикарбозонининг (HL^2) DMSO-d_6 эритмасида олинган ПМР спектри

ҳалқа ҳосил қилади. Бу лигандларнинг турли хилдаги геометрик, конфигурацион изомерия ва таутомер шаклларда мавжуд бўлиши, ҳаракатчан водород атомининг металл иони билан эркин алмашилиши уларнинг юқори комплекс ҳосил қилиш имкониятларини кўрсатади.

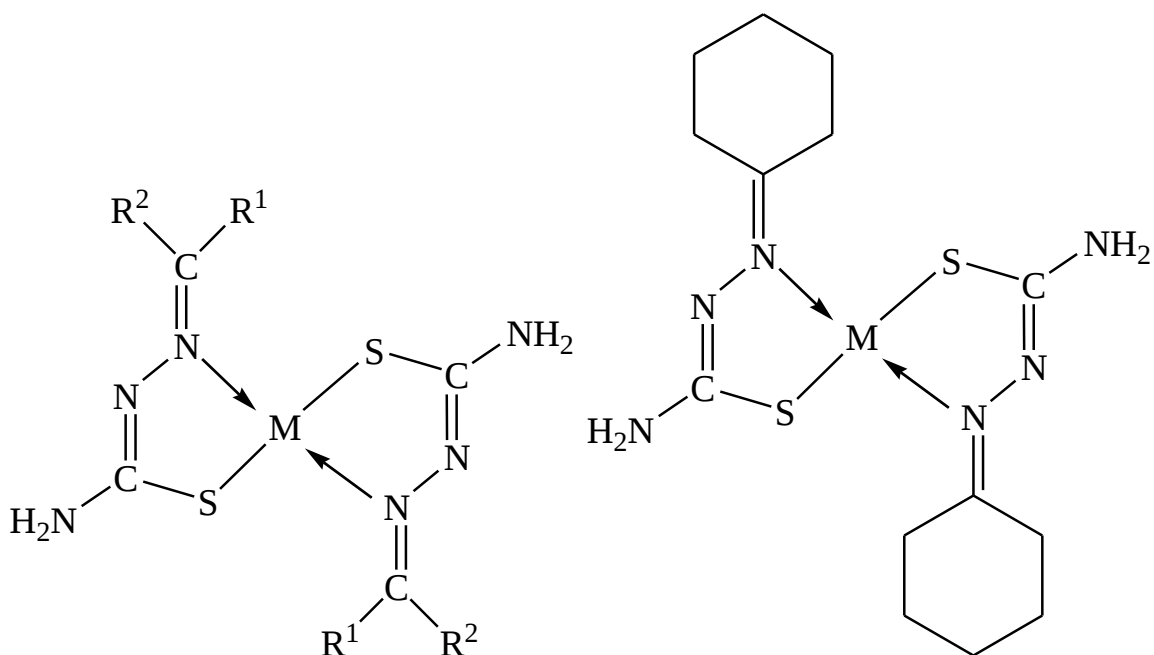
3.2.1. Монокарбонил бирикмалар тиосемикарбазонларининг Ni(II) ва Zn(II) ионлари билан комплекс бирикмалари

Металл ацетатлари билан HL лигандларининг спиртдаги эритмалари ўзаро 1:2 нисбатда таъсир этилганда ML_2 таркибли комплекс бирикмалар синтез қилинди. ИҚ спектрларининг натижаларига кўра носимметрик монокарбонил бирикмаларнинг кристалл қолдиғи комплекс бирикмалари тузилишига, циклогексанон ҳосилалари эса (А ва Б) тузилишига эга. Барча комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрларида эркин лигандлар учун хос бўлган $1660-1700\text{ см}^{-1}$ 3225 см^{-1} соҳадаги $\nu_{(C=O)}$, $\nu_{(N-H)}$ валент тебраниш частоталари кузатилмайди, улардан ташқари спектрдаги $\nu_{(C=S)}$ ютилиш чизиқлари ҳам $835-850\text{ см}^{-1}$ намоён бўлмайди. Буларнинг барчаси комплекс ҳосил бўлиш жараёнида лигандлар енол-шаклига ўтиб депротонланганидан дарак беради.

11-жадвал

Монокарбонил бирикмалар тиосемикарбазонлари (HL) асосида олинган оралик металллар билан комплекс бирикмаларининг ИҚ спектридаги муҳим тебраниш частоталари (ν , см^{-1})

Бирикма	NH ₂	C–H	C=N	N=C–N=C	N=C–S ⁻	N–N
ZnL ₂ ²	3395	3025	1615	1597	1565	1070
ZnL ₂ ³	3405	2930	1615	1595	1536	1085
NiL ₂ ³	3410	2935	1630	1598	1540	1090
CoL ₂ ³	3420	2936	1620	1575	1525	1090



XXVIII

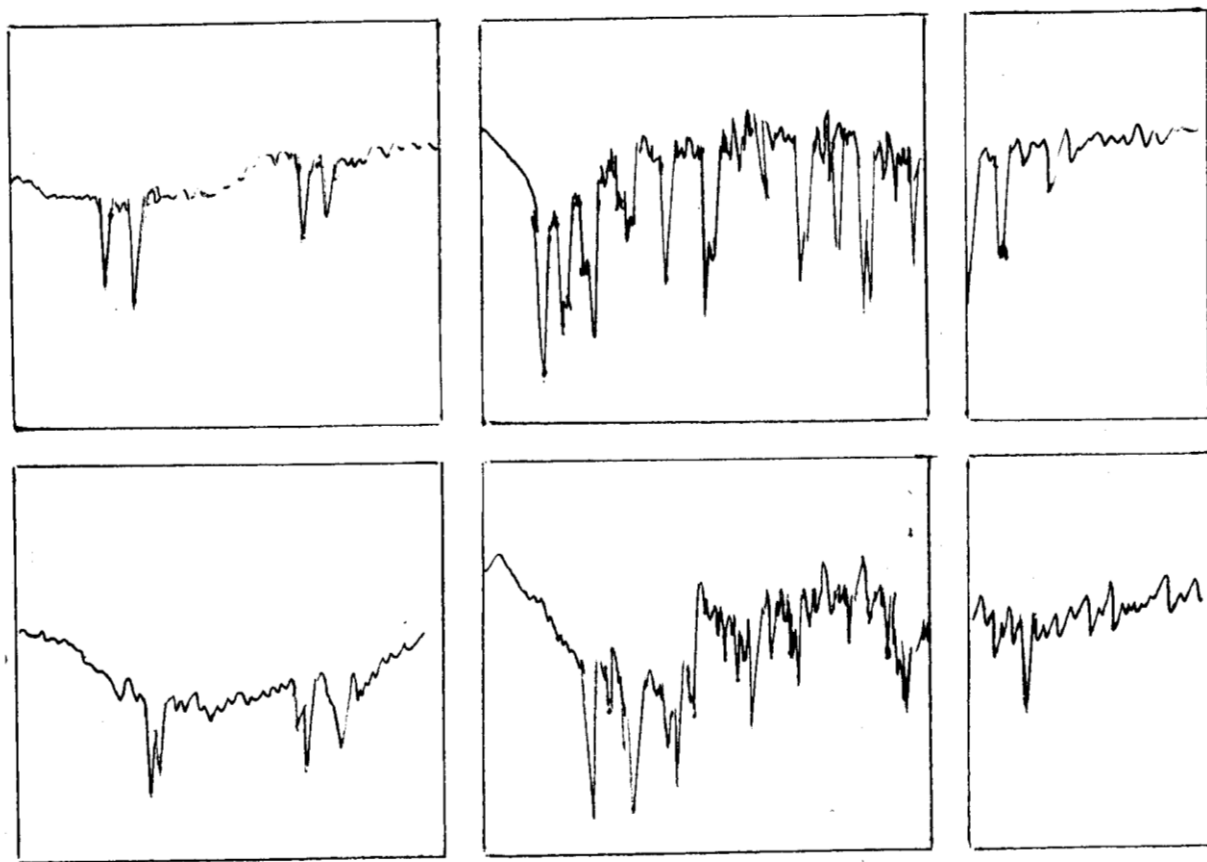
$R^1=CH_3$, $R^2=C(CH_3)_3$; $M=Zn(II)$ ZnL_2^2 . R^1 ва $R^2=(CH_2)_5$; $M=Zn(II)$ (ZnL_3^3); (NiL_3^3); $Co(CoL_3^3)$.

Олинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрлари таҳлил қилинганда, улар учун қуйидаги характеристик тебраниш частоталари кузатилди: $1590-1605\text{ см}^{-1}$

$\nu_{(N=C-C=N)}$ ва $1610-1630\text{ см}^{-1}$ $\nu_{(N=C)}$, азометин гуруҳ тебраниш частотаси эркин лиганд ИҚ спектридаги айна ютилиш чизиғи шу тебраниш частотаси билан солиштирилганда бу валент тебраниш частотаси $10-15\text{ см}^{-1}$ қуйи частотали соҳага силжиганини аниқладик.

Спектрдаги якка ҳолда ажралиб турган $1515-1540\text{ см}^{-1}$ соҳадаги валент тебраниши $N=C-S^-$ фрагментининг характеристик частотасига мос келади. $1040-1050\text{ см}^{-1}$ соҳадаги кучсиз интенсивликдаги ютилиш $\nu_{(N-N)}$ боғига тегишли бўлиб, лиганд спектри билан таққосланганда $10-20\text{ см}^{-1}$ га яқин юқори частотали соҳага силжиган. Ацилгидразонларнинг комплекс бирикмалари ИҚ спектрларидан фарқли равишда биз олган комплекс бирикмаларининг ИҚ спектрида тиосемикарбозид фрагментидаги NH_2-

гуруҳнинг ν_s ва ν_{as} N-H валент тебранишлари $3420-3140\text{ см}^{-1}$ соҳада қайд этилади [31, 33–36, 41].



9-расм. Циклогексанон тиосемикарбазонининг никель(II) – (а) ва рух(II) – (б) ионлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг ИҚ спектрлари

Ажратиб олинган Ni(II) ва Zn(II) комплекс бирикмалари (XXVIII) барча эритувчиларда ҳам диамагнитлик хоссаларини номоён қилди. Бу бирикмаларнинг диамагнитизми ПМР спектри натижаларининг таҳлили координацион қуршовнинг текис-квадрат тузилишини исботлайди[31, 40]. Мисол тариқасида никель(II) ионининг HL^3 лиганди билан олинган комплекс бирикмаларининг ПМР спектрини таҳлил қиламиз. Спектрда уч гуруҳ кенгайган мультиплет сигналлар δ 1.64 ; 2.90 ва 3.25 м.х. майдонларида нисбий интенсивлиги 3:1:1 каби циклогексан ҳалқасидаги протонлардан қайд қилинди. Биринчи гуруҳ сигналлар циклогексан ҳалқасидаги азометин ($C=N$) гуруҳига нисбатан β - ва γ -ҳолатлардаги протонларга хосдир. δ 2.90 ва 3.25

м.х. майдондаги иккинчи ва учинчи сигналлар α -метилен гуруҳ протонларининг фазовий жиҳатдан аксиал ва экваториал йўналганларига тегишлидир. Тиосемикарбазид қолдиғи иккита NH_2 -гуруҳларнинг протонлари δ 6.20 м.х. майдонда резонанс сигналлар беради. Никелли комплекс бирикмаларга нисбатан шу лиганднинг (HL^3) рух(II) иони билан ҳосил қилган комплекс бирикмасининг протонларидан олинган сигналлар бирмунча кучсиз майдонга силжиган. Аслида ҳам шундай бўлиши лозим эди, чунки текис-квадрат координацион қуршовли NiL^3_2 комплексида никель атомининг 3d-электронлари тетраэдриқ оғишга мойиллиги катта бўлган ZnL^3_2 комплекс спектри параметрларига нисбатан кўпроқ экранлашган [38, 39].

12–жадвал

Монокарбонил бирикмалар тиосемикарбазонларининг (HL) никел (II) ва рух(II) ионлари билан олинган комплекс бирикмаларнинг ДМСО- d_6 эритмасидаги ПМР спектри (δ , м.х.)

Бирикма	R^1	R^2	NH_2
ZnL^2_2	1.87 / 1.96 ^а	1.18/1.31	6.18
ZnL^3_2	1.54м	2.25м;2.74м	6.23
NiL^3_2	1.64м	2.90м;3.25м	6.20

Изоҳ: а – син ва анти изомерларнинг CH_3 ва $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ўринбосарларидан олинган алоҳида сигналлар

ХУЛОСАЛАР

1. Монокарбонил бирикмаларнинг ҳосилалари ва улар асосида оралик металлларнинг комплекс бирикмалари синтез қилинди.

2. Дастлабки лигандлар билан улан асосида олинган комплекс бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши ИҚ- ва ПМР спектроскопия усуллари ёрдамида ўрганилди.

3. Синтез қилинган органик лигандлар кристалл ҳолда ва эритмада чизикли гидразон таутомернинг турли конфигурацион шаклда бўлиши аниқланди.

4. Лигандлар асосида олинган комплекс бирикмаларнинг синтези жараёнида уларнинг α -тиолазин таутомер шаклга ўтиб депротонланиши ва ички комплекс бирикма ҳосил қилган марказий ион атрофида беш аъзоли металлҳалқа ҳосил қилиши аниқланди.

5. Никель(II) ва рух(II) комплекс бирикмаларининг ПМР спектрлари солиштирилганда d^8 -электрон конфигурацияли никель(II) иони комплекс бирикмалари текис-квадрат координацион қуршовга эга эканлиги, аммо ZnL^3_2 комплекс бирикмадаги рух(II) ионининг d^{10} -электрон тузилиш тетраэдрик оғишга мойиллиги катта эканлигини исботланди.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны.-М.: -Наука, 1974.-415 с.
2. Хорсеева Л.А. Синтез, строение и биологическая активность комплексов тиацилгидразонов. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук.- Л.- 1989.
3. Троепольская Т.В., Мунин Е. Н. Гидразоны в координационной химии.- В кн. : Химия гидразонов.- М.: Наука.- 1977.- С. 72-104.
4. Зеленцов В.В., Суворова К.М. Олиго- и полиядерные хелаты металлов с β -дикетонами, замещенными *o*-оксиальдегидами и их азометиновыми производными.- В кн. «Теоретическая и прикладная химия β -дикетонатов металлов». –М.: Наука.- 1985.- С. 25-35.
5. Тошев М.Т., Дустов Х.Б., Саидов С.О., Юсупов В.Г., Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. Кристаллические и молекулярные структуры тиацилгидразонов никеля (II) и меди (II). // Деп. ВИНТИ № 4185-389.
6. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.Н., ШариповХ.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходны металлами.- Ташкент.- Фан.- 1989.- 164 с.
7. Фрейманис Я. Ф. В кн. «Химия енамикетонов, енаминоиминов и енаминтионов».- Рига.- 1974.- 275 с.
8. Якимович С.И., Зерова И.В. В кн.: «конфигурационная и конформацион-ная изомерия енаминокарбонильных соединений».- Л.: 1980.- вып. 7.- С. 45-72.
9. Флегонтов С.А., Титова З.С., Бузыкын Б.И., Китаев Ю.П. Гидразоны : Сообщ. 49. Пространственное строение бензоилгидразонов ароматических альдегидов. // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1976.- № 3.- С. 559-569.
10. Раевский О.А., Шагидуллин Р.Р., Китаев Ю.П. Азометины. Ростов-на-Дону.- Изд. РГУ. - 1967.- С. 203-211.

11. Domiano P., Musatti A., Pelizzi G. Structural studies of acylhydrazones. // Cryst. Struct. Commun.-1975.- V.11.- № 3.- P. 173-178.
12. Pyysalo H. Identification of volatile compounds in seven edible fresh mushrooms. // Acta Chm. Scand.- 1976.- V. 30B.- №3. P. 235-244.
13. Зеленин К.Н., Пинсон В.В., Потехин А.А., Бежан И.П., Хрусталева В.А., Лобанов П.С. Z,E-изомерия гиомитрина и его аналогов. // Журн. Орг. химии.- 1978.- Т 14.- №3.- С. 490-495.
14. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д., Умаров Б.Б., Абдуллаева Х.С. Координационные соединения некоторых 3d-металлов на основе продукта конденсации дигидразида малоновой кислоты с ацетоном. // ДАН УЗ СССР.- 1985.- № 12.- С. 33-34.
15. Holmberg B. Versuche mit phenyl- und methylthiobenzhydraziden.// Ark. Kemi.-1947.- Bd 25A.- № 5.- S. 1-18.
16. Kettup A., Sechadri T., Jacobi F. Spectrophotometric determination of rhenium with di 12-pyridyl-1-ketone-2-furancarbothiohydrazone and their thiohydrazones. // Anal. Chem. Acta.-1983.- V. 115.- № 3.- P. 383-388.
17. Meyer K.H., Laurer D. Ring keton- tautomerie bei 1,3,4-thiazolidinthionen-(2) und Δ^2 -1,3,4-thiazolinen. // Lieb. Ann. Chem.- 1970.- Bd 731.- S. 142-151.
18. Алексеев В.В., Зеленин К.Н., Хрусталева В.А. Тиоацилгидразоны, кольчато-цепная изомерия.- Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений.- Л.: ЛГУ.- 1983.- Ч. I.- С. 23-29.
19. Palenic B.G., Rendle D.F., Carter W.S. The crystal and molecular structures of thiosemicarbazones; an antitumour agent 5-hydroxy-2-formylpyridine thiosemicarbazone sesquihydrate and the inactive acetone thiosemicarbazone. // Acta crystallogr.-1974.- V. 30.-№10- P. 2390-2395.
20. Restivo R., Planic G.J. The crystal and molecular structure of 4-formylpyridine thiosemicarbazone. // Acta crystallogr.- 1970.- V.B26.-№10.- P. 1397- 1402.

21. Mathew M., Palenic G.J. The crystal and molecular structure of 2-formylthiophene thiosemicarbazone. || *Acta crystallogr.*-1971.-V. B27.-№1.-P. 59-66.

22. Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д. Координационные соединения никеля(II) и марганца (II) на основе продуктов конденсации дигидразида малоновой кислоты с моно-, α - и β - дикарбонильными соединениями. / Тезисы докл. IV Всесоюзного совещания по химии координационных соединений марганца, кобальта и никеля.- Тбилиси.- 1983.- С.164.

23. Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Координационные соединения ацилгидразанов ацетоуксусного эфира с ионами Ni(II), Co(II) и Cu(II). // *Журн.общ. химии.*- 1980.- Т. 50.- № 11.- С. 2547-2553.

24. Iskander M.F., El- Sayed L., Saddeck S. Coordination compounds of hydrazine derivatives with transition metals. Part 22. Reaction of aroylhydrazones with copper (II) salts. // *Trans. Met. Chem.*- 1981.-V. 6.- № 1.- P. 27-32.

25. Ларин Г.М., Мусаев З.М., Ходжаев О.Ф., Насирдинов С.Д., Минин В.В., Юсупов В.Г., Парпиев Н.А. Спектры ЭПР комплексов меди(II) с ароилгидразонами моно-и β -дикарбонильных соединений. // *Коорд. химия.*- 1982.-Т.8.- № 10.- С. 1329-1333.

26. Троепольская Т.В., Ситдинов Р.А., Титова З.С., Стояров А.П., Китаев Ю.П. Синтез и строение комплексов ацилгидразонов ацетона с некоторыми переходными металлами. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1980.- № 6.- С. 1280-1285.

27. Domiano P., Musatto A., Predieri G. Bis (N-isopropylidene-N-salicyloylhydrazonato) copper(II), $C_{22}H_{22}CuN_4O_4$ // *Cryst. Struct. Commun.*- 1974.- V. 3.- № 4.- P. 717.

28. Larsen S. The crystal and molecular structure of bis-(acetophenonethioacethydrazonato)nickel(II). // *Acta Chem. Scand.*- 1974.- V. A 28.- № 2.- P. 779-786.

29. Юсупов В. Ф. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиаацилгидразоно и их циклических таутомеров. Дис. Ташкент 1990. – 407 с.

30. Умаров Б.Б. Комплексные соединения переходных металлов с бис – 5 – оксипиразолинами. Дис. Ташкент 1996. – 351 с.

31. Курбатов В. П., Хохлов А. В. , Гарновский А. Д., Осипов О. А., Хулхачиева Л. А. – Корд. Хим., 1979, т. 5, вып. 3, с. 351-359.

32. Friedländer P., Lenk E.-Ber., 1912, Bd 45, N 2, S. 2083-2090.

33. Dutta R.L., Hossain M.M. Coordination chemistry of acyl ,aroyl, heteroaroyl hydrazones and related ligands // J. Scient. Indust. Revs.- 1985.- V. 44.- № 12.- P. 635-634.

34. Кочин С. Г., Арион В.Б., Минкина Л.С., Гарновский А. Д., Гэрбэлэу Н.В., Индричан К.М. Координационные соединения никеля с N_2S_2 - и N_2OS -лигандами на основе S-Метилизотиосемикарбазида и о-меркаптобензальдегида. Журнал общей химии, 1988, т. 58, вып. 3

35. Гэрбэлэу Н. В., Ревенко М. Д. – ЖНХ, 1971, т. 16, вып. 4, с. 1046-1051.

36. Гэрбэлэу Н. В., Ревенко М. Д. – ЖНХ, 1973, т. 18, вып. 9, с. 2397-2401.

37. Ямпольская М. А., Шова С.Г., Гэрбэлэу Н.В. , Бельский В. К., Симонов Ю.А. – ЖНХ, 1982, т. 27, вып. 10, с. 2551-2557.

38. Арион В. Б., Гэрбэлэу Н. В., Индричан К. М. – ЖНХ, 1986, т. 31, вып. 1, с. 126-130.

39. Олехнович Л. П., Курбатов В. П., Осипов О. А., Минкина Л. С., Минкин В. И. - ЖОХ, 1968, т.38, вып. 11, с. 2593-2594.

40. Мачхошвили Р. И., Гогилашвили М. И., Гогитидзе Д. А., Метревели В. Г., Купрашвили Н. А., Киртадзе Т. Л. Координационные соединения меди (II), кобальта (II) и никеля (II) с цианацетилгидразоном салицилового альдегида. Коор. Хим. 1996, том 22, №9, с. 671-673.

41. Акбарали М., Livingslone S. E. //Coord/ Chem/ Rev.1974. V. 13. №2/3. P. 101.
42. Ali S. M., Iftikhar K., Ahmad N. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Shem. 1983. V. 13. № 6. P. 699.
43. Syed Muzaffar Ali., Khalid Kftikhar., Naseer Ahmad. // Acta Chim. Hungar. 1987. V. 124. № 2. P. 223.
44. Синьдэ Чжу., Мартынова И. Г., Сентемов В. В. // Журн. Неорган. Химии. 1991. Т. 36. №7. С. 1748.
45. Синьдэ Чжу., Чж фэн Лао. // Журн. Неорган. Химии. 1991. Т. 36. №5. С. 1240.
46. Самусь Н. Г., Реда Гад Эбу Эл-Магд Юодю В. Г. // Журн. Неорган. Химии. 1980. Т. 25. №7. С. 1862.
47. Кайвай Лай // Биохимия и сдвиг биофизики. 1988. Т. 15. 325. С. 138.
48. Greenstook C. L. // Progress in Reaction Kinetiks. 1982. V. 11. №2. P.113.
49. Мачхошвили Р. И., Шелоков Р. Н., Митаишвили Г. Ш. //журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. №8. С. 1968.
50. Попель А. А., Троицкая А. Д., Щукин В. А., Лучкина С. А. //журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. №1. С. 123.
51. Шульгин В. Ф., Зуб В. Я., Стрижакова Н. Г. и др. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. №6. С. 446.
52. Зуб В. Я., Бугаева П. В., Стрижакова Н. Г., Малетин Ю.А. // Корд. химия. 2004. Т. 30. №10. С. 792.
53. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А. А. и Пономаревой А. М. Л.: Химия, 1983. С. 200.
54. Ревенко М. Д., Боурош П. Н., Стратулат Е. Ф., Коржа И. Д., Гданец М., Симонов Ю. А., Туна Ф. Синтез и строение координационных соединений меди (II) с семикарбазоном 8-хинолинальдегида. журн. неорган. химии. 2009, том 54, №4. с. 584-592.

55. Препаративная органическая химия / Под ред. Вульфсона Н. С. М.: Химия.-1964.

56. Гордон А., Форд П. Спутник химика – М.: Мир.-1974.-С. 437-444.

57. Кост А.Н., Сагитуллин Р.Р. Моноалкилгидразоны // Успехи химии.- 1964.- Т. 33.- № 4.- С. 361-395.

58. Каримов М.М. Координационные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиаацилгидразонов α -, β -дикетонов и их циклических таутомеров. Дис-я канд.хим.наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1990.