

**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

QAYUMOV ALISHER AVAZOVICH

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

**2,4-DIOKSOPENTAN KISLOTA ETIL EFIRI
para-ALMASHINGAN BENZOILGIDRAZONLARI
SINTEZI VA TUZILISHI**

Ilmiy rahbar

PhD., dots. M.A. Tursunov

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.	1,3-dikarbonilli birikmalar komplekslarining tuzilishi va tautomeriyasi.....	8
1.2.	1,3-dikarbonil birikmalarining azotli hosilalari qatorida prototrop muvozanat.....	8
1.3.	5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri benzoilgidrazonining tuzilishini o'rganish.....	12
1.4.	5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri <i>para</i> -nitrobenzoilgidrazonining tuzilishini o'rganish.....	16
1.5.	5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota metil efiri benzoilgidrazonining nikel(II) komplekslari	18
1.6.	Ko'p funksional polinukleofil organik ligandlarning oraliq metallar bilan koordinatsion birikmalari.....	21
1.7.	Ftorli ketoefirlar asosida olingan organik birikmalarning tuzilishi..	33
	EKSPERIMENTAL QISM	
2.1.	Reaktivlar, tahlil va tadqiqot usullari.....	36
2.2.	Ketoefir aroilgidrazonlari sintezi	36
2.2.1.	2,4-Dioksokarbon kislotalar etil efirining aroilgidrazonlar bilan o'zaro ta'siri	36
2.2.2.	2,4-dioksopentan kislota etil efiri aroilgidrazonlar sintezi.....	36
	OLINGAN NATIJALAR TAHLILI	
3.1.	Ketoefir <i>para</i> -almashgan aroilgidrazonlarining tuzilishi va tautomeriyasi	41
3.2.	2,4-dioksopentan kislota etil efirining tuzilishi	41
3.3.	2,4-dioksopentan kislota etil efirining <i>para</i> -almashgan hosilalarining tuzilishi.....	41
	XULOSA	50
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR	51

«TASDIQLAYMAN»

Kafedra mudiri _____

« ____ »_ 2019_yil

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI
BITIRUV MALAKAVIY ISHI BO'YICHA TOPSHIRIQ

1. Kafedra Kimyo
2. Ish mavzusi 2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-almashingan benzoilgidrazonlari sintezi va tuzilishi
3. Bajaruvchi Qayumov Alisher Avazovich
4. Ilmiy rahbar PhD., dots. M.A. Tursunov
Universitetning 2019 yil №____ sonli buyrug'i asosida tasdiqlangan.
5. Yakunlangan ishning topshirish muddati _____ 2020_yil
6. Bitiruv malakaviy ishni bajarish uchun talabaga berilgan topshiriqlarning qisqacha mazmuni va bajarish muddati
 - a) Mavzuga oid adabiyotlar yig'ish va ularni tahlil etish oktyabr 2019 yil
 - b) Ish uchun zarur reaktivlarni topish va ularni tozalash dekabr 2019 yil
 - s) 2,4-dioksopentan kislota etil efirini sintez qilish, uni tozalash va tuzilishini o'rganish fevral 2020 yil
 - d) 2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-almashingan benzoilgidrazonlarining sintez qilish va tozalash mart 2020 yil
 - e) Sintez qilingan ligandlarning tuzilishini tadqiq qilish aprel 2020 yil
 - j) Bitiruv malakaviy ishini himoyga tayyorlash may 2020 yil
7. Chizmalar miqdori 5 ta jadval, 6 ta rasm, 12 ta sxema
8. Topshiriq berilgan vaqt _____ 2019_yil
9. Bitiruv malakaviy ishi himoya qilingan kun _____
va davlat Attestasiya Komissiyasi tomonidan qo'yilgan baho _____

Bakalavr imzosi _____

KIRISH

Dunyoda kimyo, kimyoviy texnologiya, farmakologiya va qishloq xo'jaligida ishlatiladigan kompleks birikmalar tadqiqoti olimlarni diqqat e'tiborida bo'lib, ularning sintezi va qo'llanilishi jadal rivojlanmoqda. Chunki, havo va tuproq strukturasi buzilishi, shuningdek, yer maydoni va suv resurslari kabi tabiiy manbalarining cheklanganligi insoniyatning oziq-ovqat, qishloq xo'jaligi mahsulotlariga bo'lgan talablarini yildan-yilga ortib borayotganligi yerdan unumli foydalanish, yerlarning meliorativ holatini va tuproq unumdorligini oshirish orqali ekinlar hosildorligini oshirishga katta e'tibor qaratilmoqda. Ayrim d- va f-metallarning organik ligandlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari qishloq xo'jaligida yetishtiriladigan texnik ekinlarni hosildorligini oshirishga xizmat qiladigan, arzon, mahalliy xom ashyolardan sintez qilinib, atrof-muhit va istemolchilarga salbiy ta'sir ko'rsatmaydigan biologik faol stimulyatorlar yaratish bugungi kunning dolzarb masalalaridan hisoblanadi.

O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasining uchinchi yo'nalishida «tarkibiy o'zgartirishlarni chuqurlashtirish va qishloq xo'jaligi ishlab chiqarishini izchil rivojlantirish, mamlakat oziq-ovqat xavfsizligini yanada mustahkamlash, ekologik toza mahsulotlar ishlab chiqarishni kengaytirish, agrar sektorning eksport salohiyatini sezilarli darajada oshirish» ga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada mamlakatimizda mavjud xom-ashyolar asosida paxta, g'alla, sabzavot va poliz ekinlari uchun yuqori samarali, ekologik toza, polifunksional ta'sirli o'simliklarni o'stiruvchi stimulyatorlarni yaratish muhim ahamiyat kasb etadi [1,2].

Respublikamizda organik ligandlar asosida metall ionlari bilan kompleks birikmalarning sintezi va tadqiqoti sohasidagi ilmiy ishlarni amalga oshirish hamda rivojlantirish borasida N.A. Parpiyev, H.T. Sharipov, O.F. Xodjayev, O.A. Shobilolov, B.B. Umarov, T.A. Azizov, H.X. To'rayev, Sh.A. Qodirovalar shug'ullanishmoqdalar. Ushbu olimlarimiz tomonidan yangi ko'pfunksional

polidentat ligandlar, shuningdek ularning oraliq metallar bilan komplekslari olingan, ularning tuzilishi hamda xossalari atroflicha o'rganilgan va tahlil qilingan.

Xorijiy mamlakatda ushbu yo'nalishda Gerald C. F., Barros M. T., Agrawal A., Prasad R.N., Dutta R.L., Hamza S.M., Woodruff D. N., Stadler A.-M., Iskander M.F kabi olimlar keng ishlarni amalga oshirishdilar. Ular tomonidan ko'pdentatli ligandlarning metal komplekslari, Ni, Zn, Cu, Co, Fe, Mn, V kabi metallar komplekslari katalitik va biologik faol xossalari o'rganilgan.

Ishning dolzarbligi. 2,4-dioksopentan kislota efirlarining *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari bilan o'zaro kondensatlanishidan olingan organik tridentat ligandlar asosida Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) va Co(II) metallar bilan kompleks birikmalar kimyoviy jarayonlarda katalizator, o'simliklarni o'sishini tezlashtiruvchi biofaol moddalar, turli mikroorganizmlarga qarshi baktritsid va fungitsidlar kabi yuqori samara beradigan preparatlarni olishda va tibbiyotda keng miqiyosida ishlatilish masalariga alohida e'tibor qaratilmoqda. Shuning uchun turli terminal o'rinbosarlar saqlagan ko'pfunksional polidentat ketoeferlarni sintez qilishning samarali usullarini yaratish dolzarb vazifalardan hisoblanadi.

Ta'kidlash joizki, Respublikamizda qishloq xo'jaligi ekinlarini kimyoviy himoyalash va urug'lar unishi va o'simliklarning o'sishini tezlashtiruvchi preparatlar ishlab chiqarish hali yetarli darajada deb bo'lmaydi. 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[1,2]. Bu borada respublikamiz iqtisodiyotning yetakchi tarmoqlarini, jumladan, kimyo va farmasevtika sanoatini rivojlantirishda, yo'naltirilgan organik sintezlar asosida yangi ligandlar olish, ularning eritmadagi va qattiq holatdagi tarkib-tuzilish-

xossalari tadqiq qilish hamda ba'zi 3d-metallar bilan kompleks birikmalarini amaliyotga qo'llash dolzarb vazifalardan bo'lib, muhim ahamiyat kasb etadi.

Bitiruv malakaviy ishining asosiy mazmuni: Avvalo 2,4-dioksopentan kislotani, so'ngra *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari bilan o'zaro kondensatlanishidan ketoefirlarning aroilgidrazidlarini sintez qilishdan iborat. Sintez qilingan erkin ligandlar va ular asosidagi kompleks birikmalarning biostimulyatorligi, kimyoviy va katalitik xossalari butunlay boshqa yo'nalishlarda o'zgarishini ta'minlaydi. Chunki markaziy atom ligandlarning donor atomlari bilan mustahkam koordinatsion bog'lar tizimi bo'ylab tutash psevdoaromatik elektron almashinuv sodir bo'ladi. Natijada butun kompleks birikma molekulasida yaxlit koordinatsion sfera hosil bo'ladi va bu hodisa "koordinatsion birikmalarning elektron effekti" deb yuritiladi. Elektron effekt ta'sirida olingan kompleks birikmalarning fizikaviy, termodinamik va kinetik xossalari o'zgaradi. Metall aralashmalaridan ayrim ionlarni ajratib olish, shuningdek, 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 muammolardan hisoblanadi. Shuning uchun ham bu xildagi polifunksional ko'pdentatli ligandlar bilan oraliq metallar koordinatsion birikmalari tadqiqoti sintetik kimyoning o'ta dolzarb muammosi hisoblanadi.

Ishning maqsadi:

- 2,4-dioksopentan kislota etil efiri va *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari bilan kondensatlanishini amalga oshirish;
- olingan yangi organik birikmalarning tarkibi va tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullar yordamida tahlil qilish;
- 2,4-dioksopentan kislota etil efiri aroilgidrazonlarining eritmadagi tautomer shakllarini YaMR-¹H spektroskopiyasi yordamida isbotlash.
- olingan organik ligandlarni qattiq holatdagi tuzilishini IQ va RSA usullari yordamida tasdiqlash.

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

Ishning ilmiy yangiligi: 2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari bilan kondensatlanishi amalga oshirildi, olingan ligandning qattiq holatda va eritmadagi tautomer shakllari IQ-, YaMR-¹H va RSA usullari yordamida tadqiq qilindi va isbotlandi. Ikkita organik ligandning monokristallari o'stirilda, RSA ma'lumotlari Kembrij kristall strukturalar bazasiga kiritildi. Sintez qilingan tridentat ligandlarning kompleks hosil qilish imkoniyatlari aniqlandi.

Ishning ilmiy va amaliy ahamiyati shundan iboratki, 2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlarining geometrik tuzilishi eritmada gidrazon, chiziqli yengidrazin va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda uchrashi isbotlandi.

Ketofirlarning *para*-almashingan aroilgidrazonlari kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi (CDCl₃) eritmasida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishda, qutbli erituvchi DMCO-d₆ dagi eritmasida esa gidrazon va chiziqli yengidrazin tautomer muvozanatda bo'lishi IQ-, YaMR-¹H spektroskopiyalari va RSA orqali aniqlandi.

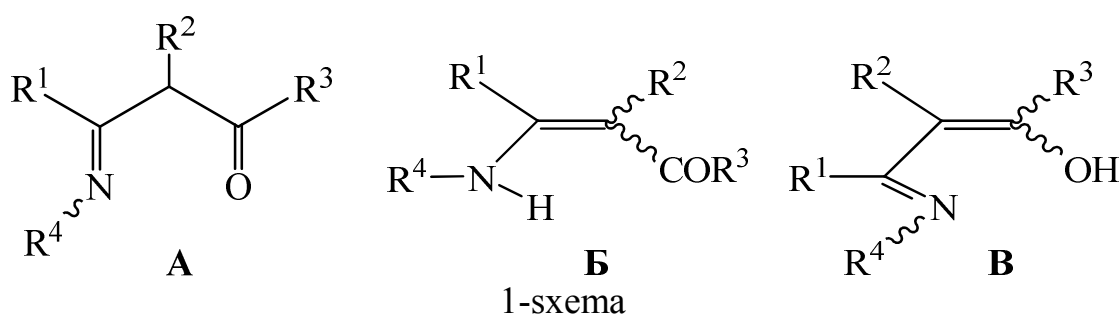
Ishning hajmi va tuzilishi. Bitiruv malakaviy ishi 57 betdan iborat bo'lib, ish kirish, adabiyotlar tahlili, tajriba qismi, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan bo'lib, ishda 12 ta sxema, 5 ta jadval, 6 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 58 nomdagi o'zbek va xorijiy ilmiy adabiyotlardan foydalanildi.

ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. 1,3-dikarbonilli birikmalar komplekslarining tuzilishi va tautomeriyasi

1.2. 1,3-dikarbonil birikmalarining azotli hosilalari qatorida prototrop muvozanat

β -dikarbonil birikmalar bilan tarkibida qo‘shimcha nukleofillik funksiyasini namoyon qilmagan azot saqllovchi reagentlarning o‘zaro ta’sirlanish mahsulotlari uchun uchta tautomer – ketoimin A, tutash ketoenamin Б va iminoenol B (1-sxema) shakllar mavjud bo‘lishi mumkin:



Ketoenamin (Б) va iminoenol (B) tautomerlar o‘xshash tutash sistemasiga ega bo‘ladi, lekin (B) tautomer holatida uning hosil bo‘lishi kislorod atomida musbat va azot atomida manfiy zaryadlarning paydo bo‘lganligini bildiradi, biroq bu ularning nisbiy elektromanfiyligi bilan mos kelmaydi.

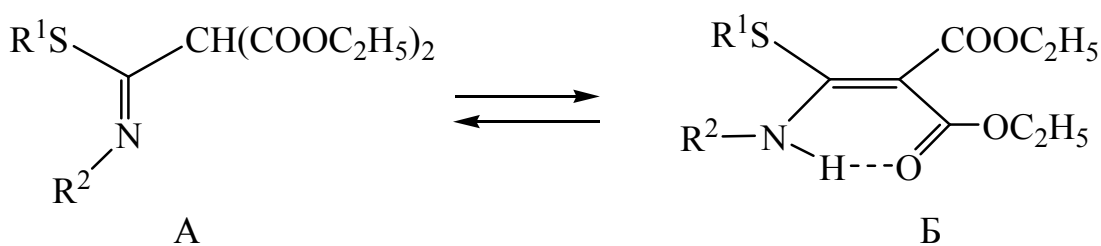
Dikarbonil birikmalarning azotli hosilalari uchun muvozanat faqat A va Б shakllarni o‘z ichiga oladi. Ular tutash Б ketoenamin shaklda mavjud bo‘lish tendensiyasiga ega bo‘lib, dikarbonil birikmalarning birlamchi aminlar bilan kondensatlanish mahsulotlarining ko‘pchiligi aynan shu shaklda mavjud bo‘ladi [3]. Muvozanat qaror topishi uchun A shakl barqarorlashishi kerak, masalan C=N bog‘ bilan tutashish qobiliyatiga ega bo‘lgan azot atomidagi o‘rinbosar qo‘llanilganda buni kuzatish mumkin. Tautomer aralashmalar ko‘rinishida ko‘pincha dikarbonil birikmalarning N,N-dialmashingan hosilalari mavjud bo‘lib, ularning gidrazon fragmentida p- π -tutashish amalga oshadi [4]. Ketoenamin Б tautomerining barqarorligi p- π - π -tutash sistemaning mavjudligi bilan aniqlanib, ular tarkibida azotning bo‘linmagan elektronlar juftini hamda C=C va C=O bog‘larini saqlaydi. Elektron o‘zaro ta’sirlarni maksimal amalga oshirish uchun tutashishda qatnashadigan elementlarning qat’iy muayyan fazoviy joylanishi zarur bo‘ladi.

Shuning uchun o‘rinbosarlarning hajmini oshirish bilan A va B shakllar energetik pog‘onalarining shunday yaqinlashuviga erishi mumkin. Elektron o‘zaro ta’sirlar yordami bilan A shaklni barqarorlashtirgan hamda o‘rinbosarlar orasida sterik ta’sirlarni ko‘paytirib B shaklni beqarorsizlantirgan holda har qanday dikarbonil birikmalar (aldo- yoki ketoefirlar, ketoaldegidlar yoki diketonlar) azotli hosilalari uchun haqiqiy tautomer muvozanatiga erishish mumkin va shu asosida A va B uchun ketoimin-ketoenamin (imin-enamin) muvozanat qonuniyatlarini aniqlash mumkin.

Dikarbonilli fragmentning turli holatidagi aromatik halqaga donor o‘rinbosarlarning kiritilishi A imin tautomerining, N-aromatik yadroga kiritilishi esa – B tautomerining paydo bo‘lishiga yordam beradi [3,4].

π -akseptor o‘rinbosarlar, masalan murakkab efir yoki atsil guruhining karbonil guruhidagi uglerod atomining α -holatiga kiritilishi muvozanatni B tutash shakli tomoniga siljitadi [3]. C=N bog‘idagi bunday o‘rinbosarning ta’siri azot atomidagi o‘rinbosarning (R^4) tabiatiga bog‘liq bo‘ladi. Agar bu o‘rinbosar alkil yoki aril guruhi bo‘lsa, elektron akseptor o‘rinbosar R^1 ning kiritilishi B tautomer hosil bo‘lishiga yordam beradi. Agarda azot atomidagi o‘rinbosar N,N-dialmashigan guruh (dikarbonil birikmalarning gidrazonlari) bo‘lsa, unda alkil yoki aril R^1 guruhning π -akseptor o‘rinbosarga almashtirilishi muvozanatni A tautomer tomoniga siljitadi.

Karrali bog‘lar bilan tutashish qobiliyatiga ega bo‘lgan dikarbonil qismning C=N va C=O bog‘laridagi π -elektron donor o‘rinbosarlar muvozanatning A tautomer tomoniga siljishini keltirib chiqaradi (2-sxema).

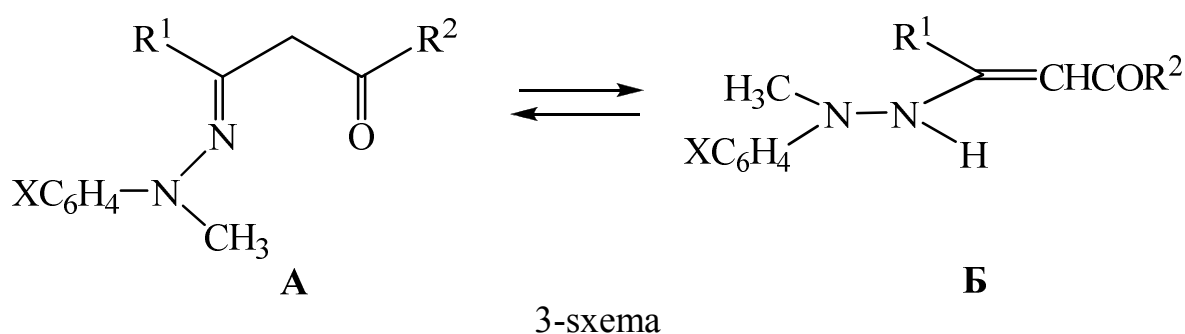


2-sxema

Demak, yuqorida ko‘rsatilgan C,N-keten-atsetallar (ularni RSCO-CH(COOEt)₂ ko‘rinishdagi dikarbonil birikmalarning azotli hosilalari deb qabul

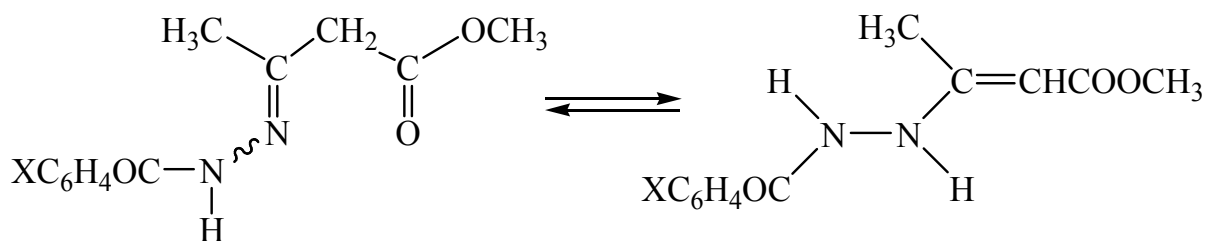
qilish mumkin) imin va enamini shakllar aralashmasi sifatida mavjud bo‘ladi. Atsetosirka va atsetilmalon efirlarning tegishli hosilalari enamini tuzilishga ega bo‘ladi [4].

Azot atomida π -donor o‘rinbosarning paydo bo‘lishi (bu dikarbonil birikmalarning N,N-dialmashigan gidrazonlari misolida ko‘p marta ko‘rsatilgan edi) imin tautomerining hosil bo‘lishiga zamin yaratadi. Dialmashigan gidrazonlarni imin shaklining barqarorlashishi gidrazon fragmentining ichidagi elektron o‘zaro ta’sirga bog‘liq bo‘ladi. Bunday o‘zaro ta’sir N-N bog‘ga nisbatan muayyan konformatsion tuzilishni talab qiladi. Dikarbonil birikmalarning N,N-dimetilgidrazonlaridan ikkinchi azot atomida yanada hajmdaor o‘rinbosarlarni tutgan gidrazonlar, masalan diizopropilgidrazonlarga o‘tilganda chiziqli A tautomerining ulushini kamaytiradi [5-6]. Dikarbonil birikmalarning N-metil-N-aroilgidrazonlari qatorida tautomer muvozanatning siljishi C=N bog‘dagi guruhning tuzilishiga bog‘liq bo‘ladi. Agar R¹ o‘rinbosar sifatida vodorod atomi yoki alkil guruh ishtirok qilsa, unda N-aromatik yadrodagidonor o‘rinbosarlar muvozanatni B enamini tautomeri tomoniga siljitadi. Agar C=N bog‘ida kuchli π -yoki σ -elektronakseptor (murakkab efirli yoki triftoimetil) guruh mavjud bo‘lsa, unda benzol halqasiga donor o‘rinbosarlarning kiritilishi muvozanatni imin shakli tomoniga siljitadi (3-sxema) [6.].



Dikarbonil birikmalarning N-atsilgidrazonlari imin shaklda mavjud bo‘lish tendensiyasini yaqqol namoyon qiladi. Bunday holatda ushbu shakl C=N, ikkinchi azot atomidagi bo‘linmagan elektron juft va atsil guruhining C=O bog‘i ishtirokida π -p- π -tutash sistemasi bilan barqarorlashadi. Atsetosirka kislotametil efirining N-aroilgidrazoni misolida ko‘rish mumkinki, aromatik yadroga akseptor

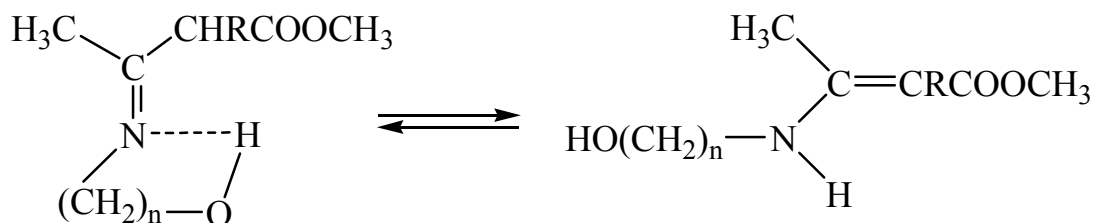
o‘rinbosarning kiritilishi A imin tautomerning hosil bo‘lishiga olib keladi (4-sxema) [5-8].



4-sxema

B enamini shaklning ulushi faqatgina karbonil guruhning uglerod atomida hajm ko‘payganda va α -o‘rinbosarlar bo‘lmaganda ortadi. Boshqa barcha holatlarda o‘rinbosar hajmi kattalashganda B tautomerning ulushi kamayadi. Tutash shakl B ning sezgirligi kutilgandek yuqori bo‘ladi, chunki uning hajmining o‘zgarishi C=C bog‘iga nisbatan ta‘sir ko‘rsatadi. Dikarbonil guruhdagi chetki o‘rinbosarlar hamda $N-C_{sp^2}$ va $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ oddiy bog‘lardagi azot atomining o‘rinbosari hajmining kattalashishi B tautomerning to‘liq yo‘qolishiga olib kelishi mumkin [5, 7, 8].

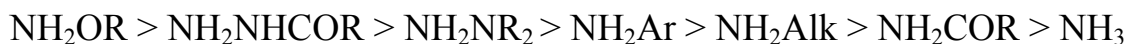
Tautomer muvozanatga o‘rinbosarlarning boshqa spetsifik munosabatlari ham ta‘sir ko‘rsatishi mumkin. Masalan, ketoefirlar bilan aminospirtlarning kondensatlanish mahsulotlari, izosterik birlamchi aminlarning kondensatlanish mahsulotlariga nisbatan A imin shaklda mavjud bo‘lish moyilligini namoyon qiladi [9]. Bu erda A tautomerning mavjud bo‘lishiga yordam beruvchi omillardan biri aminning OH guruhi va C=N bog‘i orasida ichki molekulyar vodorod bog‘lanishning (IMVB) hosil bo‘lishi hisoblanadi (5-sxema).



5-sxema

Shunday qilib, A imin shaklning raqobatbaordoshlik qobiliyati C=N va C=O bog‘lardagi uglerod atomlariga π -o‘rinbosarlar kiritilganda, dikarbonilning α - va β -

holatidagi, ayniqsa C=O bog'ida o'rinbosarning hajmi kattalashganda oshib boradi. Azotli reagentlarni ularning dikarbonil birikmalar bilan ta'sirlanish mahsulotlarida A imin shaklining paydo bo'lish ehtimolligi darajasi bo'yicha quyidagi qatorga joylashtirish mumkin:



Ammiak bilan ta'sirlanish mahsulotlari faqat B enamini shaklda mavjud bo'ladi, *o*-alkil(aril)gidroksilaminlarning hosilalari dikarbonil birikmaning tuzilishi va erituvchining tabiatidan qat'iy nazar A imin tuzilishga ega bo'ladi [7-9].

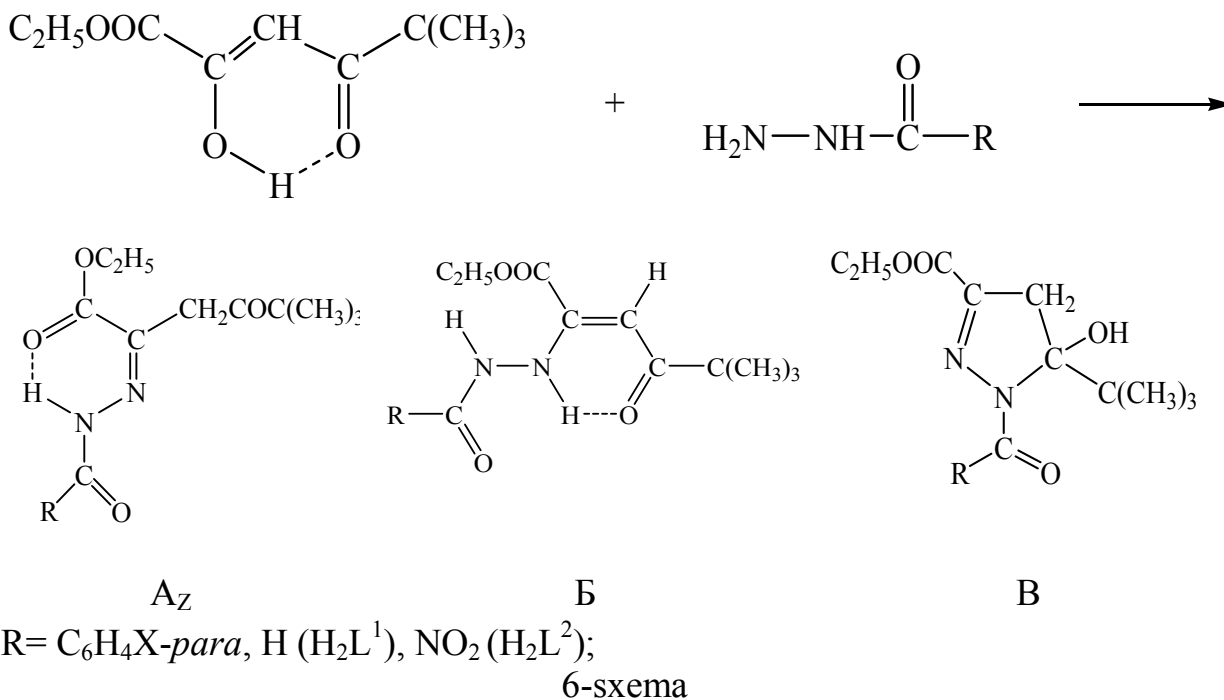
Muhokamiz davomida oldimizga perftoralkil saqllovchi 1,3-diketonlarning atsilgidrazonlar bilan reaksiyasini o'rganish vaqtida aniqlangan qonuniyatlar shunday nukleofillarning 1,3-diketonlar, aynanatsilpirovino kislotaning efirlari bilan ta'sirlanishiga qanchalik bog'liq ekanligini aniqlash vazifasi ham qo'yildi, chunki ular ham tarkibida kuchli, lekin perftoralkildan birinchi navbatda kichik effektiv hajmi va boshqa elektron xossalari bilan farq qiluvchi elektron akseptor o'rinbosar – alkoksikarbonil guruhni saqlaydi ($\Delta G^0(\text{CF}_3)=2,1$ kkal/mol, $\Delta G^0(\text{COOC}_2\text{H}_5)=1,20$ kkal/mol, bu erda ΔG^0 –siklogeksan o'rinbosarlarining erkin konformatsion energiyasi; $\sigma_1(\text{CF}_3)=0,402$, $\sigma_1(\text{COOC}_2\text{H}_5) = 0,30$).

1.3. 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri benzoilgidrazonining tuzilishini o'rganish

1,3-diketonlar atsil- va benzoilgidrazonlarida halqa-zanjir tautomer muvozanatning mavjudligi ularga bo'lgan qiziqishning ortishiga sabab bo'lmoqda. Ayniqsa bu qiziqishga benzoilgidrazonlarning nozik tuzilishi va turli tautomer shakllarning erituvchi tabiati va o'rinbosarlari ta'sirida o'zgarishi bunga sabab bo'ladi. 1,3-diketonlar aroilgidrazonlari dikarbonil komponenti tuzilishiga qarab, ularda uchlik halqa-zanjir muvozanati ya'ni, chiziqli tuzilishli, gidrazon (A) va engidrazin (B) hamda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B) tautomer holatlar orasida kelib chiqadi. Bunday juftdagi prototrop tautomer muvozanat 1,3-ketoefirlar, hamda 1,3-ketoaldegidlar atsil- va aroilgidrazonlarida ham uchraydi [9-11].

5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efirini bilan benzoy kislot gidrazidi va *para*-nitrobenzoilgidrazidlarning ($H_2L^1-H_2L^2$) o'zaro kondensatlanishidan sintez qilingan mahsulotlarning tautomer tuzilishini ko'rib chiqamiz. Biz 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri bilan aroilgidrazinlarning o'zaro reaksiyasi va olingan mahsulotlarning tuzilish IQ spektri tahliliga ko'ra ishonch bilan aytishimiz mumkinki, gidrazidla bilan ketoefirlarning kondensatlanishi reaksiyasi murakkab efirga qo'shni karbonili hisobidan amalga oshadi, bunga sabab uchlamchi-butil radikalining effektiv hajmi bu yo'nalish bo'yicha reaksiya bormasligini belgilaydi.

Halqa-chiziqli zanjir tautomer muvozanat holat gidrazinli o'rinbosar saqlagan birikmalar orasidagi bog'lanish munosabatlarini o'rganish imkonini beradi. Ishonch bilan aytish mumkinki, PMR spektroskopiyasi ma'lumotlariga ko'ra erkin 1,3-ketoefirlar, aynan 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efirini benzoilgidrazoni halqa-chiziqli tautomer shaklda bo'ladi. Sintez qilingan aroilgidrazonlar tarkibi va tuzilishi element analizi, IQ- va PMR spektroskopiyasi yordamida o'rganilganda quyidagi tautomer shakllar muvozanat holatga ega [11-13]:

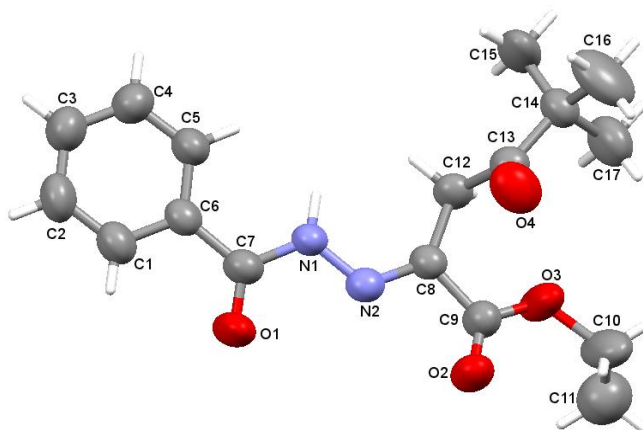


H₂L¹ birikmani KBr bilan presslangan tabletkasida olingan IQ spektri ma'lumotlariga ko'ra bir qancha yutilish chiziqlari kuzatildi. Sintez qilingan moddalar valent tebranishlaridagi C₂H₅COO -etoksil guruhi C=O bog'i 1750-1765 sm⁻¹ sohada kuzatiladi. Ular infraqizil spektrlari uchun xarakterli bo'lgan ~3400 sm⁻¹ ν_(O-H) sohadagi keng yutilish chiziqlari-5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklning gidroksil guruhiga mos keladi, amid fragmenti yutilish chiziqlari esa 1660-1680 sm⁻¹ ν_(C=O) sohada kuzatiladi.

Spektrning 1730-1750 sm⁻¹ sohasidagi intensiv tebranish chastotasi olingan moddalarning erkin keton guruhi mavjudligini isbotlaydi. 2950 va 3030 sm⁻¹ sohadagi alohida yutilish chiziqlari CH₃ va CH- fragmetlarning valent tebranish chastotalariga taalluqli ekanligini qayd qilamiz. Qo'shbg'larning tebranish chastotalariga mos keluvchi 1633 sm⁻¹ sohadagi intensiv yutilish C=N- bog' mavjudligini isbotlaydi. Ammo IQ spektroskopiya natijalariga ko'ra kondensatlanish reaksiyasining regioyo'nalishini aniqlash birmuncha muammoli bo'lib qolganligi uchun H₂L¹ ligandning gidrazon (A_Z) tuzilishini tasdiqlash maqsadida C₁₇H₂₂N₂O₄ monokristallarini o'stirdik va uni RSA usuli bilan o'rganib chiqdik. Ligand kristallari tetragonal singoniyali bo'lib, quyidagicha yacheyka quyidagicha parametrlarga ega: a=9,6114(10), b=9,6114(10), c= 18,1664(6) Å, V=1718,2(4) Å³, Z=2, faza. guruh P4₃, R_{int}=0,035.

Bog' uzunliklari solishtirilganda O(2)–C(9) (1,203 Å), O(4)–C(13) (1,207 Å), N(2)–C(8) (1,290 Å) qo'sh bog' ekanligiga ishonch hosil qildik, ammo O(1)–C(7) (1,224 Å), bu parametrlardan biri oz farqli bo'lib chqdi. Buning asosiy sababi shundaki, kristall molekulasining atsil- qismidagi C=O fragmentining π-bog' qisman zaiflashgan, chunki bu electron jufti aromatik benzol halqasining yaxlit π-elektron buluti bilan π-π-tutash tizim hosil qiladi C(7) atomi esa sp²-gibridlangan holatda bo'ladi. Provard natijada bu fragmentdagi atomlar orasida o'zaro koplanarlik vujudga keladi. Fazoda trigonal-tekis tuzilishdagi C(9) va C(13) atomlari ham xuddi shunday lokallashgan tutash tizimlar hosil bo'ladi, buning oqibatida molekulaning β-ketoefir qismida ham alohida koplanarlik kuzatiladi. 1,a-

rasmdan ko'rinadi, haqiqatdan ham, H_2L^1 ligand molekulari chiziqli gidrazon shaklda kristallanadi [12].



1-rasm. 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri benzoilgidrazonining (H_2L^1) kristall strukturasi tuzilishi.

Olingan moddalarning eritmadagi tuzilishni aniqlash uchun PMR spektroskopiyasini qo'lladik. Ligandlarning $CCl_4 + DMSO-d_6$ eritmasidagi PMR spektri, chunonchi H_2L^4 ning spektrida ham δ 2,90 va 3,29 m.h. maydonidagi CCTK $J_{AB}=19$ Gts bo'lgan AB-sistemaga xos signallar qayd etildi [12].

Bu signallar pirazolin halqasining 5-holatidagi asimmetrik (C^*) atomi bilan qo'shni CH_2 -guruhi borligini isbotlaydi. $C(CH_3)_3$ o'rinbosarning 9 ta protoni δ 1,03 m.h., geterotsklning 5-C atomi bilan bog'langan OH-funksional protoni δ 6,00 m.h., β -ketoefir qoldig'ining C_2H_5 -radikali protonlari intensivligi 3:2 kabi δ 1,26 va 3,84 m.h. maydonida triplet va kvadruplet shaklda signallarni nomoyon qiladi. Atsil- qismidagi fenil halqasining protonlaridan δ 7,34; 7,42 va 7,91 m.h. maydonida mul'tiplet signallar qayd etildi. Ammo shu bilan birga H_2L^4 PMR spektridagi yakka N-H-bog'iga tegishli δ 11,18 m.h. maydondagi singlet signal birikmaning qisman gidrazon (A_Z) tautomer shaklda bo'lishni isbotlaydi. Olingan material muhkamasidan ko'rinadiki, $DMSO-d_6$ kabi qutbli erituvchida ham 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil egiri aroilgidrazonlarining engidrazin (B) tautomer shaklning mavjudligini ta'minlay olmaydi [12-13].

1.4. 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri *para*-nitrobenzoilgid- razonining tuzilishini o'rganish

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

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

Shubhasiz, olingan ligandlar qattiq holatda faqat gidrazon (A) tautomer ko'rinishi yaqqol namoyon bo'ladi [14-17].

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

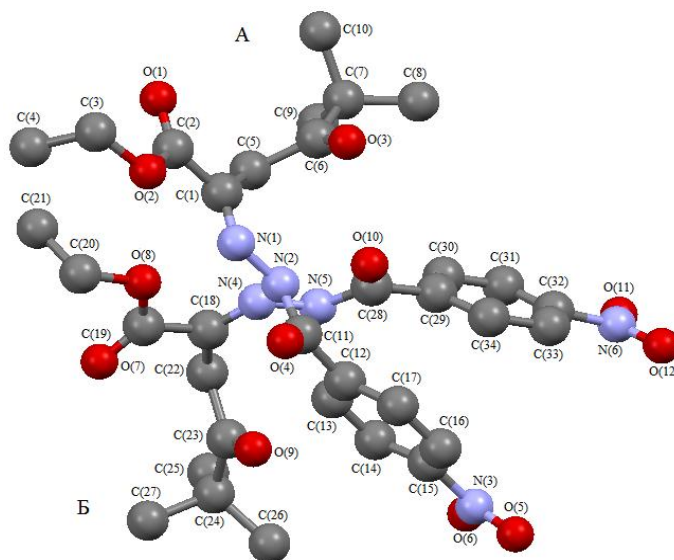
Spektrda eng muhim informatsiyani pirazolin halqasidagi metilen gruppasi nosimmetrik dublet signallar δ 2,97 va 3,34 m.h., spin-spin ta'sir konstantasi (SSTK) $J_{AB} = 21$ Gts bo'lgan tipik AB-sistema protonlariga dahildorligidan dalolat beradi. Bu molekulada xiral markazning mavjudligi, bunda 5-gidroksi-2-pirazolin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

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

halqasidagi beshinchi uglerod bilan bog'langan yakka gidroksil guruh protonlar δ 7,23 m.h. singlet signal beradi.

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

H_2L^2 ligandning chiziqli gidrazon shakli ekanligini ya'ni PMR va IQ spektroskopiyasi xulosalarini tasdiqlash maqsadida birikmaning erituvchdan qayta kristallash orqali $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$ birikmalarning monokristallari o'stirildi. H_2L^2 birikmaning rentgenstruktur analizini avtomatik difraktometrda olib borildi [19].



2-rasm. 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota etil efiri *para*-nitrobenzoilgidrazonining (H_2L^2) kristall strukturasi.

Xcalibur, Oxford Diffraction (Cu K α -radiatsiya. $\lambda=1.54184$ Å. Grafitti monoxromator, ω -ko'chirish $2\theta_{\max}=75.9^\circ$). H₂L² ligandning tuzilishi rezonansni yozib olish va tushuntirish (MNK anizotrop yaqinlikda R=0.075 gacha va R_w=0.1372) 4882 ishlatilgan F²>2 σ bilan istalgan ta'sirda. ligandning kristallari elementar yacheyka parametrlari orqali monoklinik: a=8,2439(5), b=11,4752(10), c=20,8800(13) Å, $\beta=95,597(5)^\circ$, V=1965,8(2) Å³, Z=2, pr.gr. P1 2/n1.

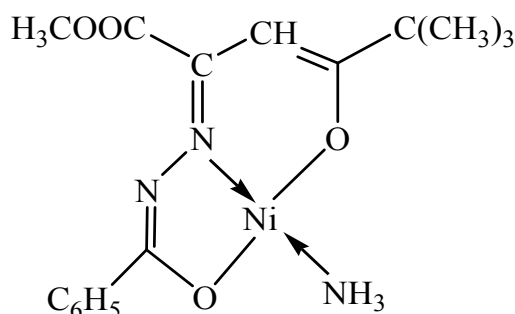
2-rasmdan ma'lumki H₂L² chiziqli gidrazon shaklga ega (A). Kristall panjarada ikkita A va B mustaqil molekulalar mavjud. Monokristal molekulasida fenil halqasi tekis tuzilishli. Digedral burchak fenil halqasi orasida tekislikning H–N–C=O burchak A molekula uchun 5.00° dan oshmaydi [C(12)C(11)N(2)N(1)]. B molekulada ushbu burchak 10.7°ga teng. A molekulning bog' uzunligi qiymatlari C(2)–O(1) (1,1976 Å), C(6)–O(3) (1,2089 Å). Bu bog' uzunliklari B molekuladan farq qilib: C(19)–O(7) (1,1821 Å), C(23)–O(9) (1,2183 Å), C(28)–O(10) (1,2540 Å) ga teng. Qo'sh bog'lar o'rtasidagi bir qancha farqlarni inobatga olish lozim C(19)=O(7) va C(28)=O(10) benzol halqasining π -orbitali oxirgi karbonil guruhi bilan p- π bog'lanishga kiradi. Bu holatning qisman o'zgarishiga olib keladi: C(28)=O(10). Ushbu tajriba bir qancha oldin ham o'tqazilgan. Valent burchak qiymatlari: C(1)C(2)O(1) (123,03°), O(1)C(2)O(2) (123,79°), C(1)N(1)N(2) (117,74°), C(5)C(6)C(7) (117,50°), N(2)C(11)O(4) (123,20°), C(11)C(12)C(13) (120,81°) va C(11)N(2)N(1) (117,54°) larga teng.

sp² gibridlangan holatida tekis –trigonal ko'rinishli konfiguratsiyaga ega. Valent burchak va bog' uzunliklari Xyukkelning H₂L² molekuladagi benzol yadrosi haqidagi qonunini isbotlaydi [17-20].

1.5. 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota metil efiri benzoilgidrazonining nikel(II) komplekslari

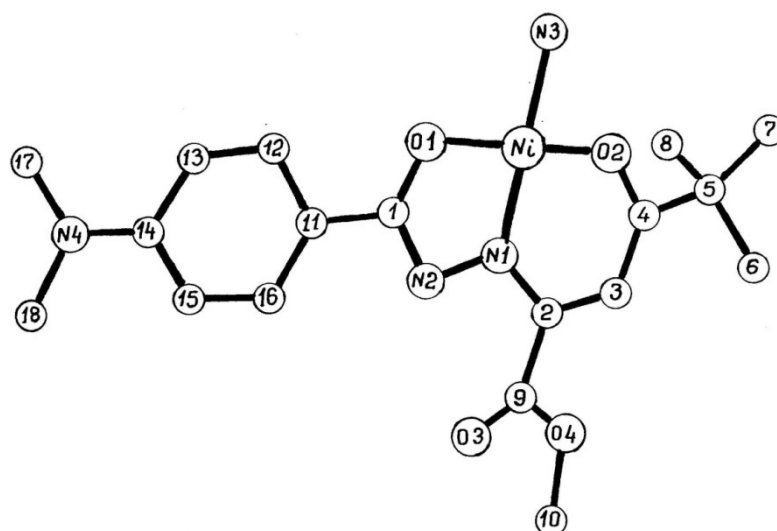
IQ- va PMR spektroskopiyasi ma'lumotlarigaasosan 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota metil efirining aromatik kislota gidrazidlari bilan kondensatsialanish mahsuloti chiziqli gidrazon va halqali 5-gidroksi-2-pirozin tautomer aralashmalar shaklida bo'ladi. Halqa-zanjir tautomer muvozanati gidrazon komponenti

o'rinbosarining elektron va sterik tabiatiga bog'liq bo'ladi. Shunday tuzilishli 1,3-ketoefirlar benzoilgidrazonlarining kompleks birikmalari dastlab o'rganilganda benzoilgidrazid fragmentidagi fenil radikali o'rinbosarining elektron va boshqa ta'sirlarining komplekslar xossalari ta'siri o'rganilmagan. Nikel(II) atsetatlarining suv-ammiakli eritmaları bilan ligandlar spirtidagi eritmaları ta'siridan polikristall tuzilishli qizil Ni(II)rangli kompleks birikmalar sintez qilindi. Element analizi natijalariga ko'ra sintez qilingan kompleks birikmalar $NiL \cdot NH_3$ umumiy formulaga ega. IQ-, PMR va EPR spektrlari ma'lumotlariga ko'raolingan kompleks birikmalar teks-kvadrat tuzilishga ega[20-25]:



Kompleks birikmalar IQ spektrlarida 3875-3380, 3230-3330, 3240-3250 va 3150 cm^{-1} sohalardagi yutilish chiziqlari, koordinatsiyalangan ammiak molekulasi-ning simmetrikvaantisimmetrik valent tebranishlariga mos keladi. Shungdek 1580-1585, 1530-1540, 1471-1480, 1420-1430, 1395-1400 cm^{-1} sohalardagi o'rta va kuchli intensivlikdagi valent va valent-deformatsion tebranishlar besh- va olti a'zoli metall halqa tutashtizimiga tegishlidir. Ta'kidlab o'tish kerakki 1725-1740 cm^{-1} sohadagi intensiv yutilish murakkab efir karboniliga $\nu_{(C=O)}$ mos keladi. Dastlabki organik ligandlar IQ spektrlarida bu yutilish chiziqlari 1750-1760 cm^{-1} sohadagi valent tebranishlar karboksil gruppaga mos keladi[26-29].

Tridentat koordinatsiyali dianion ligandlarining IQ spektrlariga asosan teks-kvadrat tuzilishi, PMR va EPR spektroskopiyasi, shuningdek tuzilishi $NiL \cdot NH_3$ va $NiL^2 \cdot NH_3$ bo'lgan nikel(II) komplekslar asosida o'stirilgan monokristallar RSA ma'lumotlari ham bir yo'la tasdiqlab beradi.



3-rasm. 5,5-dimetil-2,4-dioksogeksan kislota metil efiri benzoil gidrazoni nikel(II) kompleks birikmasi ($\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$) ning kristall strukturasi.

$\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ tarkibli monokristall $\text{NiC}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ metanol va xloroformda qayta kristallanib olindi, u monoklin tuzilishli bo'lib, elementar yacheyka parametrlari: $a = 12,133(3)$, $b = 8,275(2)$, $c = 18,304(4)$ Å, $\beta = 93,89(2)^\circ$, $V = 1833,6(8)$ Å³, $Z = 4$, pr.gr. $R2_{1/s}$ bo'lsa, $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ tarkibli kristallar $\text{NiC}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ esa, xuddi shunday metanol va xloroformda o'stirildi va ular ham monoklin tuzilishli hamda ular parametrlari: $a = 25,144(7)$, $b = 6,904(2)$, $c = 24,406(7)$ Å, $\beta = 97,28(2)^\circ$, $V = 4203(2)$ Å³, $Z = 8$, pr.gr. $J 2/a$ dan iborat.

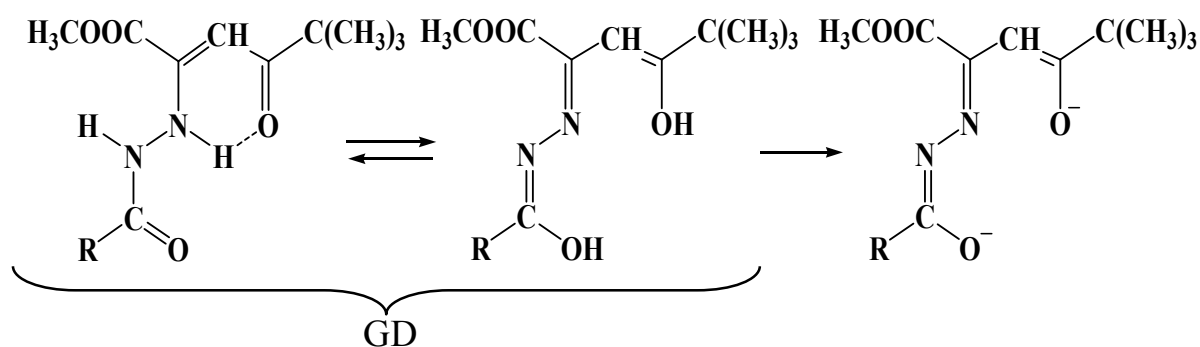
Nikel(II) komplekslar qutbsiz erituvchilarda yaxshi eruvchanligi va diamagnitligi ularni PMR spektroskopiyasida o'rganishni osonlashtiradi. Nikel(II) komplekslarning PMR spektrlari erkin ligand spektrlaridan keskin farq qiladi. Murakkab efir guruhining CH_3 -radikali protonlari signallari δ 3,44 dan 3,82 m.h., gacha kuchsiz maydon oralig'ida benzoilgidrazid fragmentidagi fenil radikali o'rinbosarining tabiatiga bog'liq holda namoyon bo'ladi.

1,3-karbonil birikmalar bilan ketoefir tipidagi asilgidrazon hosilalari prototrop, halqa-zanjirli, halqa-halqali muvozanat holatida bo'lishi juda qulay.

Shuni ta'kidlash lozimki, olti a'zoli metallhalqa va murakkab efir guruhining β -diketon fragmenti deyarli perpendikulyar $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ kristall molekulasida ikki almashingan fenil halqasining gidrazon fragmentining azot atomi bir tekislikda

joylashgan uglerod va azot atomi orasidagi bog' C(14)N(4)C(17), C(14)N(4)C(18), C(17)N(4)C(18) orasida burchak 120° (3-rasm.).

Kompleks molekulasida yassi-kvadrat tuzilishga ega. $NiL^1 \cdot NH_3$ kompleks hosil bo'lish jarayonida (G) \rightarrow (D) tipidagi o'zgarish sodir bo'ladi. Bu o'zgarishda N–H- C–H- bog'larda O atomiga tomon protonlar migrastiyasi kuzatiladi:



H–C₍₇₎ 1,812 Å bog' H–C₍₁₎ bog'iga nisbatan 1,838(7) Å sezilarli qisqa, olingan natijalarga mos keladi. Natriy atomi donor atomi koordinatsion tekisliklardan chetlashtirilgan (H, O(1), O(2), N(1)). Strukturadagi besh va olti a'zoli metall halqalar amalda o'zaro yassi va koplanar. Besh va olti a'zoli metall halqa atomlarida maksimal chetlashish mos ravishda 0,004 va 0,003 Å ga teng.

Besh va olti a'zoli metall halqalar molekulasida yana bitta molekulararo vodorod boglanish C(18)-N(18)...O(1) 2,861(3)Å, valent burchagi $104,2^{\circ}$ ga teng. Bu fragmentlarning bog uzunligi C(22)-N(22) va N(22)...O(1) mos ravishda 0,92 va 2,46Å [20-25].

1.6. Ko'p funksional polinukleofil organik ligandlarning oraliq metallar bilan koordinatsion birikmalari

Ushbu bo'limda oraliq metallarning Shiff asoslari va boshqa polidentat ko'p funksional organik ligandlar bilan hosil qiladigan koordinatsion birikmalar bo'yicha adabiyot ma'lumotlari umumlashtirildi. Koordinatsion birikmalarning tuzilishi, fizik-kimyoviy va boshqa xossalari monografiyalarda [20], risolalar va to'plamlarda [25-32], sinchkovlik bilan ko'rib chiqilgani uchun bizlar geterotsiklik va azometin ligandlar va ular asosidagi turli kompleks birikmalarning tuzilishi va

xossalari to'g'risidagi yangi, eng qiziqarli natijalarni umumlashtirishga urinib ko'rdik.

Adabiyotlar tahlili ko'rsatdiki, koordinatsion birikmalar kimyosi rivojlanishining asosiy yo'nalishi bir nechta donor atomlarni saqlovchi geterotsiklik hosilalar sintezi va ularning tadqiqoti hisoblanadi. Tadqiqotchilarning e'tibori, birinchi navbatda, yangi organik ligandlarni izlashga va ularning amaliy qo'llanilish sohasini aniqlashga qaratilgan [26-28]. Shunga muvofiq, β -dikarbonil birikmalar atsil- va arilgidrazonlarining assortimentini kengaytirish bilan bir qatorda metallokomplekslarning hosil bo'lish sharoitlari, tuzilishi, barqarorligi va xossalari aniqlash maqsadida ularning kompleks hosil qilish jarayonlarini har tomonlama o'rganilishi katta qiziqish uyg'otadi.

Kimyoviy va elektron tuzilishi bo'yicha har xil funksional guruhlarni saqlovchi organik ligandlar assortimentini kengaytirish maqsadida elektron va fazoviy tuzilishlarni sistematik o'rganish uchun zamonaviy tadqiqot usullari qo'llaniladi. Bularning barchasi kompleks hosil bo'lish jarayonlarining xususiyatlarini aniqlash uchun zarurdir [29-30]. Ajratib olingan kompleks birikmalarning tuzilishi va xossasini aniqlash uchun olimlar UB-, IQ-spektroskopiya, termogravimetriya, kvant-kimyoviy hisoblashlar [31], mass-spektrometriya ^1H va ^{13}C YaMR, EPR spektroskopiya, magnetokimyoviy o'lchashlar, shuningdek difraksion analiz kabi mustaqil tadqiqot usullaridan foydalanadilar.

Azobirikmalar azo-guruh hisobiga oraliq metallar bilan kompleks hosil qilish reaksiyalarida ligandlar sifatida ishtirok qilishi mumkin. Bu reaksiya nafaqat koordinatsion kimyo va oraliq metallar kimyosining rivojlanishi uchun qiziqish uyg'otadi, balki buzilgan va ifloslangan unumdor tuproqlarni tiklash kabi muhim aspektga ham egadir [32-37].

RFA o'simliklar va mikroorganizmlar biologiyasi va fiziologiyasi Instituti va Saratov davlat universiteti xodimlari 5¹-(4-nitrofenildiazonil)-benzo(2,3b)-5-R-1,4-diaza(1-iza-4oksa)bitsiklo-[3,3,0]-oktan-8-onning Cu(II) atsetat va xlorid bilan 2:1 nisbatda azobirikish reaksiyasini o'tkazdilar. Boshlang'ich birikmalar

enolizatsiyaga uchratiladi, azoligandning mis atomi bilan bog‘lanishi almashinish mexanizmi bo‘yicha OH-guruhi ishtirokida boradi, bir vaqtning o‘zida azoguruhdagi azot atomlaridan biri qo‘shimcha koordinatsion bog‘lanadi:

Azohosilali geterotsiklik sistemalarning kompleks hosil qilish mexanizmlarida ulardagi geteroatomlardan birining xarakteriga bog‘liq holda tafovutlari [35-40] ishda ko‘rsatilgan.

Porfirinlarning platina va palladiyli komplekslari lyuminissent reagentlar sifatida analitik biokimyoda keng qo‘llaniladi. Mualliflar [42] tomonidan platina β -formil-tetra-mezo-(*para*-metoksikarbonilfenil) porfirin kompleksining sintezi amalga oshirildi (reaksiya unumi 29%). Reaksiya unumini oshirish maqsadida mualliflar tetra-mezofenilporfirinni metoksil-guruhlarini *meta*- va *para*-holatda saqlovchi o‘rinbosarlar bilan almashtirdilar. Platina va palladiy hosilalari bilar bir qatorda boshqa oraliq metallar (Co, Cu va Ni) bilan kompleks birikmalar Vilsmeyerning formillash reaksiyasi bo‘yicha olindi. Metallokomplekslarning formil hosilalari va sikllanish mahsulotlarining UB-spektrlarida 12-15 nm ga batoxrom siljish kuzatiladi, IQ spektrlarida esa verdinlar uchun xarakterli bo‘lgan $\nu_{(C=O)} \approx 1660-1670 \text{ sm}^{-1}$ chiziqlar mavjud.

Olingan birikmalar orasida Pt-kompleks (III b) eng barqaror bo‘lib chiqdi va TsOH hamda xloroform-benzol (100:1) aralashmasidagi xloranil bilan ishlov berilganda ham hech qanday o‘zgarishlarga uchramadi, bu esa uning quyi reaksiya qobiliyatidan dalolat beradi. Keyingi mualliflar [45-50] Pt-kompleks (IV b) sintezini Cu- (IV g) kompleksidan kelib chiqqan holda bajardilar. TGF-H₂SO₄ (6:1) aralashmasi bilan misning yo‘qotilishi natijasida erkin asos – verdin (VI a) hosil bo‘ladi. Platinani kiritish uchun (VI a) birikmaga benzonitrildagi dixlorplatina sis-bis-(benzonitril) ta’sir qilindi (reaksiya unumi 65%). Platinaning formilporfirinlar (III b) va (IV b) bilan olingan komplekslarining tozaligi 10% A – 90% V (elyuent A – H₂O; elyuent V – atseton-atsetonitril) sistemasida yuqori effektiv suyuq xromatografiya yordamida aniqlandi. Ikkala modda ham ancha toza hisoblanadi va ulardagi qo‘shimchalarning miqdori 2-3% dan oshmaydi. Izomer barqarorligi (yashash davri) bo‘yicha bir-biridan keskin farq qiladi:(III b) uchun –

140 s, (IV b) uchun – 300 s, bu esa o‘rganilayotgan porfirinlar amfifilligiga metoksi guruhlar holatining jiddiy ta‘siridan dalolat beradi [39]. Shunday qilib, formilporfirin metallokomplekslari orasida fosfoessentli nishon sifatida qo‘llanilishi jihatidan eng qulayi – bu kislotali muhitda barqaror bo‘lgan (IV b) birikmasi hisoblanib, uni yuqori unum bilan olish mumkin.

Zamonaviy koordinatsion kimyoda eng yorqin ob‘ektlaridan biri oraliq metallarning poliyadroli kompleks birikmalari hisoblanadi. Markaziy atomda toq elektronlarning mavjud bo‘lishi umumiy magnetizm effektini keltirib chiqaradi. Bunday hodisa, ko‘pgina mualliflarning fikricha, nanoelektronika, sensorika va kataliz uchun yangi materiallarning asosini tashkil qiladi. Biroq, bugungi kunda berilgan strukturali va xossalari komplekslarning maqsadli sintezi murakkab vazifa hisoblanadi. Poliyadroli klasterlarning katta qismi metall ionlarining kichik o‘lchamli ko‘prikchali fragmentlar: galogenid-, gidroksid- va atsetat ionlar bilan “tikilishi” hisobiga hosil bo‘ladi. Bunday birikmalar paramagnit markazlari orasidagi kichik, taxminan 3 \AA masofa bilan xarakterlanadi. Poliyadroli komplekslar sintezi uchun qulay ligandlar sifatida polikarbon kislotalarni ko‘rsatish mumkin. Shunga o‘xshash ligandlar orasida atsilgidrazinlar va karbonil birikmalar kondensatsiyasining mahsulotlari – atsilgidrazonlar katta qiziqish uyg‘otadi [19]. Gidrazid fragmentidagi azot va kislorod atomlarida bo‘linmagan elektron juftlarning mavjud bo‘lishi barqaror besh a‘zoli xelat sikllarning hosil bo‘lishiga olib keladi.

Ta‘kidlash joizki, atsilgidrazonlar kabi azometin hosilalar, hattoki xelat sikllar yopilganda ham, barqaror kompleks birikmalar hosil qilmaydi. Karbonil kislotalarning gidrazonlari va 3d-metallar asosida poliyadroli komplekslarni olish imkoniyati cheklangandir. Bunda markaziy atomlari okso-ko‘prikchalar hisobiga bog‘langan salitsilidengidrazonlar asosidagi dimerlar ko‘proq o‘rganilgan. Masalan, alifatik karbon kislotalar salitsilidengidrazonlarining CuCl_2 bilan reaksiyasi natijasida amid shaklli gidrazonlarning biyadroli komplekslari hosil bo‘ladi, ularning strukturasi RSA ma‘lumotlari bilan tasdiqlangan.

Tuzilishi bo'yicha o'xshash dimer komplekslar nikel va rux tuzlarining alifatik kislotalar salitsilidengidrazonlari bilan ta'sirlanishidan olinadi. bunday komplekslar tuzilishining o'ziga xos xususiyatlaridan biri fenoksildagi kislorod atomining ko'prikchali funksiyasi hisobiga biyadroli fragmentning hosil bo'lishi hisoblanadi va shuni ham hisobga olish kerakki, aromatik kislotalar salitsilidengidrazonlaridan ikki turdagi biyadroli komplekslar hosil bo'lib, ular ko'prikchali atomning tabiati bilan farq qiladi [19].

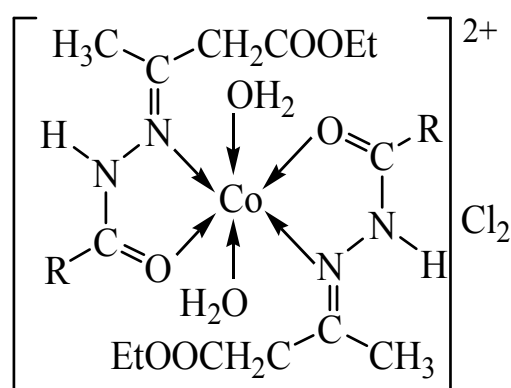
Bunday dimerlar uchun ko'prikchali kislorod atomi orqali kuchli almashinish ta'sirining amalga oshishi xarakterlidir. Bu komplekslarning batafsil tuzilish va magnetokimyoviy tahlili almashinish parametri $-2J$ qiymatining valent burchak $\varphi(\text{Cu-O-Cu})$ kattaligiga sezgirligini ko'rsatadi. Valent burchakning $\varphi = 130-140^\circ$ qiymatida $-2J \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ kattalikdagi antiferromagnit ta'sirlanish amalga oshadi. Mis atomlari orasidagi masofa ko'payishi bilan antiferromagnitli ta'sir ulushi chiziqli kamayib boradi. Almashinish parametri $-2J$ qiymatining valent burchak φ va markaziy atomlari orasidagi masofa d ga bog'liqligi quyidagi ifodalar bilan tavsiflanadi [46]:

$$-2J = 77,6\varphi - 7555 \qquad -2J = 40,6d - 13389$$

Piridin va morfolin kabi Lyuis asoslari ishtirokida kompleks hosil bo'lish reaksiyalarining o'tkazilishi natijasida oksoko'prikchalar uziladi va gidrazonning deprotonlangan imidol shaklini saqlovchi monoyadroli komplekslar (a) hosil bo'ladi [19, 29]. Dimer strukturali piridin adduktleri judam kam hollarda uchraydi (b).

Yaqin kunlarga lantanidlarining atsilgidrazonlar bilan koordinatsion birikmalari tadqiqotchilarning diqqat e'tiboridan chetda qolib kelmoqda edi. Faqatgina oxirgi o'n yil ichida, birinchi navbatda, disproziy komplekslariga bag'ishlangan bir nechta qiziqarli ishlar paydo bo'ldi [48]. Bunday birikmalarga bo'lgan qiziqish molekulyar magnit xossalari namoyon qiluvchi komplekslarni izlash bilan bog'liq bo'ldi. Lantanidlar 8 va undan yuqori koordinatsion sonlarni namoyon qiladi, shuning uchun barcha koordinatsion joylarni to'ldirish uchun gidrazonlar ko'pincha ikki va undan ortiq metall atomlarini bog'lagan holda,

ko‘prikcha funksiyasini bajaradi. Reaksiyani o‘tkazish sharoitlariga bog‘liq holda, salitsilidengidrazonlar monodeprotonlangan (amid) va bideprotonlangan (imin) shakllarda koordinatsion bog‘lanishi mumkin. Ta‘kidlash joizki, reaksiya neytral va kuchsiz ishqoriy muhitda o‘tkazilganda ko‘prikcha sifatida fenoksid fragmentining kislorod atomi (v), kuchli ishqoriy muhitda esa amidning kislorod atomi (g) ishtirok qiladi. Metallning tabiati va muhitning pH qiymatiga bog‘liq holda [19] mualliflar tomonidan atsetosirka efir gidrazonlari qatori uchun ikki turdagi komplekslar olindi: umumiy formulasi $M(H_2L)_2Cl_2$, bunda $M = Ni(II), Cu(II)$, H_2L – ligandlar va umumiy formulasi $M(HL)_2$, bunda $M = Ni(II), Cu(II)$, HL – ligandlar anioni. Metallarning xloridlari bilan atsetosirka efir atsilgidrazonlari spirt-atseton muhitida ta’sirlashganda formulasi $M(H_2L)_2Cl_2$ umumiy tarkibga javob beruvchi komplekslar hosil bo‘ladi. Kompleks birikmalarning IQ spektrlari va murakkab efir guruhining $\nu_{(C=O)}$ intensivligi boshlang‘ich ligandlarning spektrlariga nisbatan sezilarli o‘zgarishlarni ko‘rsatmaydi. Yutilish chiziqlari $\nu_{(C=O)}$ va $\nu_{(C=N)}$ ning holati uzun to‘lqinli soha tomon tegishlicha $20-40\text{ sm}^{-1}$ va $5-10\text{ sm}^{-1}$ ga siljiydi.



Efir qismning $\nu_{(C=O)}$ valent tebranishlari 20 sm^{-1} ga yuqori chastotali siljishga uchraydi, bunda yutilish chiziqlarining qandaydir kengayishi kuzatiladi. SHuningdek, atsetosirka efiri *para*-nitrobenzoilgidrazonining kompleks hosil qilishida “amid I” yutilish chizig‘ining ancha kichik siljishini ham ta‘kidlash kerak. Bu quyidagiga bog‘liq bo‘lishi mumkin, ya’ni aromatik halqaning *para*-holatida turgan elektron akseptor NO_2 -guruh gidrazon guruhidagi kislorod

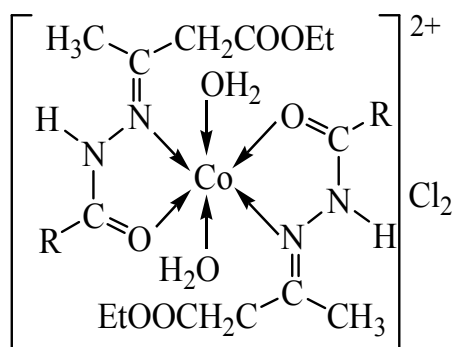
atomining elektron zichligini kamaytirgan holda, uning koordinatsion qobiliyatini pasaytiradi [19].

Ni(II) va Co(II) komplekslari spektral xossalarning monokarbonil birikmalar atsilgidrazonlarining koordinatsion birikmalari bo'yicha adabiyotlardagi ma'lumotlar [19, 29] bilan taqqoslanishi shuni ko'rsatdiki, tridentat AUE atsilgidrazonlari metallarning ionlari bilan faqat amiddagi kislorod atomi va azometindagi azot atomi orqali koordinatsion bog'lanadi. Oldinroq ko'rsatilgan ediki [19], PMR spektroskopiya ma'lumotlariga muvofiq, boshlang'ich ligandlar asosan atsilgidrazon tautomer shaklda ($A_{E,Z}$) mavjud bo'ladi.

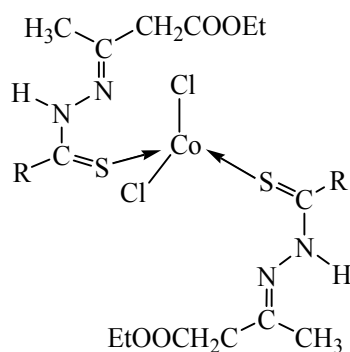
Yutilish maksimumining nisbatan qisqa to'liqlik holati, ehtimol, gidrazon fragmentidagi π -r- π tutashishga bog'liqdir. Alohida olingan ligandning yutilish spektri ham benzol halqasida lokallashgan $\pi \rightarrow \pi^*$ ga mansub $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ chiziq bilan xarakterlanadi. Kobalt (II) komplekslarining eritmalarida och-pushti rangga ega. Bu eritmalarining yutilish spektrlarida spektrning ko'rinadigan sohasida ~ 8700 , $\sim 19600 \text{ cm}^{-1}$ da chiziqlar, shuningdek 21750 cm^{-1} da kengayish kuzatiladi. Dastlabki ikki chiziqning paydo bo'lishi $\Delta = 8700 \text{ cm}^{-1}$ kattaligida Tanabe va Sugano [36] diagrammasidagi o'tishlar energiyasiga mos keladi. Tanabe va Sugano diagrammasiga muvofiq 16400 cm^{-1} da kutiladigan ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}(F)$ o'tish chizig'i kuzatilmaydi. Kobalt (II) komplekslarining DMFA dagi eritmalarida ko'k rangga ega hamda yutilish spektrlarida ~ 6800 , $\sim 14800 \text{ cm}^{-1}$ chiziqlari va $\sim 16200 \text{ cm}^{-1}$ dagi kengayish bilan xarakterlanib, ularning intensivligi komplekslar suvli eritmalarining intensivligiga nisbatan bir necha tartibga katta bo'ladi. Bu chiziqlar kobalt (II) tetraedrik qurshovining ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ va ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ o'tishiga mansubdir, 16200 cm^{-1} dagi kengayish esa spin-orbital o'zaro ta'sirlanish natijasida ${}^4T_1(R)$ qavatning parchalanishiga bog'liq bo'ladi.

Komplekslar etanol eritmalarining UB-sohasidagi yutilish spektrlari tegishli ligandlarning yutilish spektrlariga o'xshash bo'ladi. Metall bilan kompleksning hosil bo'lishi ligandning yutilish chizig'i intensivligining deyarli ikki marta ko'payishiga, shuningdek UB-spektrda qo'shimcha chiziqning paydo bo'lishiga olib keladi. Kobalt (II) komplekslari eritmalarining suv va DMFA dagi elektr

o'tkazuvchanliklari bir-biridan sezilarli farq qiladi. Komplekslar suvli eritmalarining molyar elektr o'tkazuvchanlik kattaliklari 1:2 turdagi elektrolitga mos keladi, DMFA dagi komplekslar deyarli noelektrolitlar kabi namoyon bo'ladi.

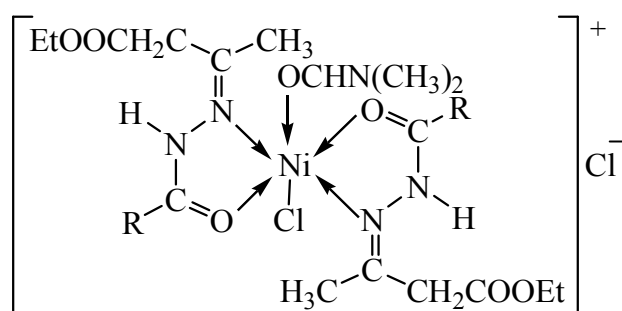


Komplekslarning yutilish spektrlari va elektr o'tkazuvchanlik bo'yicha olingan ma'lumotlar taqqoslanganda shunday xulosaga kelindi, suvda ular ikkita xlorini yo'qotadi, ularning joyini ikkita suv molekulari egallaydi va kobaltning koordinatsion sonini oltigacha ko'taradi [19]. Bu birikmalarning DMFA dagi eritmalari uchun olingan analiz natijalarida boshqacha sonlar olinadi, ya'ni komplekslarning deyarli noelektrolitik xarakteri ikkita xlor ionining kobaltga koordinatsion bog'langanligini ko'rsatadi, yutilish spektrlari esa kompleksning tetraedrik tuzilishi haqida dalolat beradi. Binobarin, oxirgi holat ligandlarning Co(II) ioniga nisbatan monodentatlik sharoitida amalga oshadi. Bizningcha, DMFA da ligandning amiddagi kislorod atomi koordinatsion bog'lanadi va azometindagi azot atomining markaziy ion bilan koordinatsion bog'i uziladi, bu hodisa kobalt(II) ning ketonlar tiosemikarbazonlari bilan kompleks eritmasida ham kuzatilgan edi:



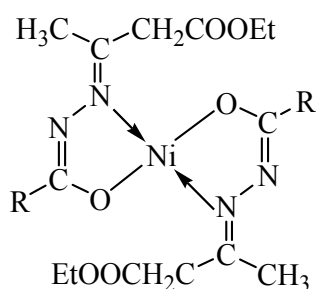
Erituvchiga bog'liq holda Co(II) komplekslarning turli konfiguratsiyalari to'g'risida olingan xulosalar, shuningdek ularning magnit momentlari bilan ham

tasdiqlanadi. Kutilganidek, komplekslarning suvdagi eritmaları uchun μ_{eff} qiymatlari bu birikmalarning DMFA dagi eritmalariga nisbatan bin qancha katta bo'ldi. Suv va DMFA dagi nikel(II) molekulyar komplekslari $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^2)_2\text{Cl}_2$ va $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^4)\text{Cl}_2$ ning yutilish spektrlarida ~ 9000 , $\sim 15000 \text{ cm}^{-1}$ sohada chiziqlar va $\sim 25000 \text{ cm}^{-1}$ da kengayish mavjud bo'lib, ular nikel(II) ning oktaedrik qurshovi uchun xarakterlidir. Topilgan bu chiziqlar nikel(II) ning oktaedrik maydonidagi ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ o'tishlariga mansub. $\sim 13000 \text{ cm}^{-1}$ dagi kengayish spin-orbital ta'sirlashuv natijasida ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ -qavatning parchalanishiga bog'liq. Komplekslarning suvli eritmaları och-zangori, DMFA dagi eritmaları yashil rangga ega. Komplekslarning shu erituvchilarda PMR usuli bilan o'lchangan μ_{eff} kattaliklari bir-biriga yaqin va komplekslarning oktaedrik tuzilishini tasdiqlaydi. Nikel(II) komplekslari suvli eritmalarining molyar elektr o'tkazuvchanligini o'lchash natijalari, ularning yutilish spektrlari va μ_{eff} qiymatlari ularning kobalt(II) komplekslariga o'xshash oktaedrik tuzilishidan dalolat beradi. Shu vaqtning o'zida DMFA da Ni(II) komplekslari 1:1 turdagi ikki ionli elektrolitlar sifatida namoyon bo'ladi, chunki ularning oktaedrik tuzilishini e'tiborga olsak, eritmaga dissotsilanadigan xlor ionlaridan biri DMFA molekulasiga almashinadi.



Yuqorida tavsiflangan AUE aroilgidrazonlari asosidagi nikel(II) ning molekulyar komplekslariga KOH bilan ishlov berilganda (pH 7-9 gacha) suv-atseton muhitida element analiz ma'lumotlari bo'yicha $\text{Ni}(\text{HL})_2$ tarkibga javob beruvchi komplekslar olindi, bu erda HL –monodeprotonlangan ligand [19]. Shunday tarkibli mis(II) komplekslari ikki usul bilan olindi: birinchi usulda $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suvli eritmasiga ligandning spirtli eritmasi ta'sir qilinadi, keyinchalik

ammiakning suvli eritmasi qo‘shiladi; ikkinchi usulda mis(II) atsetat va ligandning 1:2 nisbatda olingan eritmaları aralashtiriladi. Komplekslarning IQ spektrlarida 1738-1750 cm^{-1} sohada intensiv chiziqlar kuzatilib, ular murakkab efir guruhining $\nu_{\text{C=O}}$ tebranishlariga mansub bo‘ladi. Shunday qilib, IQ-spektroskopiya ma’lumotlari dastlabki xulosani chiqarishga imkon beradi, ya’ni qattiq holatda ichki molekulyar kompleks birikmalar (IMKB) quyidagi tuzilishga ega bo‘ladi:



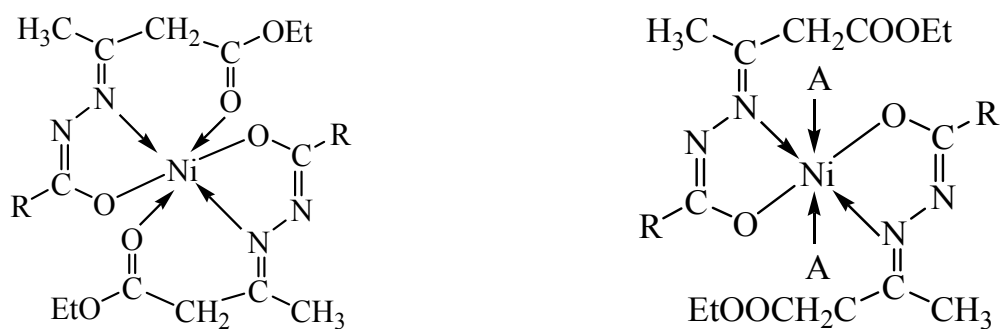
Besh a’zoli xelat halqaning hosil bo‘lishi, berilgan vaziyatda unga izomer bo‘lgan olti a’zoli halqaning hosil bo‘lishiga nisbatan energetik jihatdan qulay hisoblanadi.

Olimlar [19] tomonidan ta’kidlandiki, metallarning 1-aroil-3,5-dimetil-5-gidroksipirazolinlar bilan komplekslarida deprotonlangan shaklning mavjud bo‘lishi ligandlarning o‘ziga xos xususiyatlaridan ko‘ra ko‘proq istisno hisoblanadi. Binobarin, boshlang‘ich β -dikarbonil birikmaning tabiati ularning atsilgidrazinlar bilan kondensatlanish mahsulotlarida nafaqat u yoki bu tautomer shaklning yoki tautomer shakllar aralashmasining vujudga kelishini aniqlaydi, balki muayyan turdagi koordinatsion birikmalarning hosil bo‘lish sababi ham hisoblanadi.

Muhokama qilinayotgan qattiq holatdagi nikel(II) IMKB ning stereokimyosi haqidagi qo‘shimcha xulosalarni μ_{eff} qiymatlaridan ham qilish mumkin, X = OCH₃, H va NO₂ da ular tegishli 3,37, 3,41 va 2,67 M.B. ga teng (T = 293 K). Dastlabki ikkita birikmalar oktaedrik komplekslar uchun odatiy μ_{eff} qiymatiga ega bo‘lib, ligandlar molekulasida α -oksiazin fragmentidagi kislorod atomlarining qo‘shimcha koordinatsiyalanishi hisobiga monomerlarning oktaedrga assotsilanishini ko‘rsatadi, bunday holat mono- va dikarbonil birikmalar

benzoilgidrazonlarining nikel(II) bilan IMKB da uchraydi. Nikel(II) ning $X = \text{NO}_2$ bilan kompleksi uchun noodatiy μ_{eff} kattaligi shu bilan bog'liqliki, yassi-kvadrat monomerlar oktaedrik assotsiatlarga to'liq aylanmaydi .

Kompleks birikmalarning qattiq holatdagi va CCl_4 eritmasidagi IQ spektrlarining taqqoslanishi shuni ko'rsatdiki, eritmada $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ ning 15 sm^{-1} ga quyi chastotali siljishi kuzatiladi, yutilish chiziqlarining qolgan holati o'zgarmaydi. Ehtimol $\text{C}=\text{O}$ guruhini saqlagan nikel (II) ning koordinatsion bog'i ancha kuchsiz bo'lishi va kuchli koordinatsion erituvchilarda oson uzilishi kerak. Kompleks birikmalarning foydalanilgan erituvchilardagi eritmalar yutilish spektrlari taqqoslanganda aniqlandiki, Ni(II) kompleksining oktaedrik konfiguratsiyasiga bog'liq bo'lgan uzun to'liqinli chiziq ko'rsatilgan erituvchilar qatorida tegishli 500 va 2000 sm^{-1} ga gipsoxrom siljishga uchraydi. Ehtimol buni murakkab efir fragmentidagi $\text{C}=\text{O}$ guruhining o'rniga Ru molekulasining koordinatsiyalanishi hisobiga spirt va Ru da kompleks kristall maydoni kuchining ortishi sifatida ko'rib chiqish zarur. Bayon etilganlarga asoslangan holda, AUE aroilgidrazonlar bilan Ni(II) ning IMKB formulasini quyidagicha ifodalanadi:



Ni(II) ning IMKB dan farqli o'laroq, tarkibi bo'yicha o'xshash bo'lgan Cu(II) komplekslari CCl_4 da eritilganda ularning IQ spektrlari o'zgarmaydi. Bu komplekslar mis(II) xloridning suvli eritmasi bilan ligandning spirtli eritmasi ta'sirlashganda yoki mis(II) atsetat va ligandlarning spirtli eritmaları aralashtirilganda hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan $\text{M}(\text{NL})_2$ komplekslarning IQ spektrlarida $1735\text{-}1750 \text{ sm}^{-1}$ sohada intensiv chiziq kuzatilib, u COOC_2H_5 murakkab efir guruhidagi $\text{C}=\text{O}$ bog'ning valent tebranishlariga mansub bo'ladi. Kompleks engidrazin shaklning (B) azoti hisobiga hosil bo'lganda esa, bu

bog'lanishning valent tebranish chiziqlari jiddiy uzun to'liqlik siljishni ko'rsatishi kerak, chunki C=O bog' tutash olti a'zoli xelat metallotsikl tarkibiga kiradi. N-H bog'ning valent tebranishlari sohasidagi chiziqlar hamda amid guruhiga mansub tebranishlar chiziqlarining yo'qolishi mis(II) komplekslari α -oksiazin tautomer shakldagi kislorod atomiga metallning koordinatsion bog'lanishi hisobiga hosil bo'lishini ko'rsatadi. Bunday tuzilishli komplekslarga NCO⁻ guruhining tebranishlari keltirib chiqaradigan ikkita intensiv chiziqlar mos keladi.

Shunday qilib, besh a'zoli xelat halqaning hosil bo'lishi engidrazin shaklga (B) javob beruvchi olti a'zoli xelat halqaning hosil bo'lishiga nisbatan energetik jihatdan qulay bo'ladi. Binobarin, bu erituvchida C=O bog'ining Cu(II) ioniga koordinatsion birikishi kuzatilmaydi va komplekslar, ehtimol, yassi-kvadrat tuzilishga ega bo'ladi. Bu xulosa komplekslarning EPR spektrlari ma'lumotlari bilan to'liq tasdiqlanadi. EPR parametrlarining qiymatlari bir-biriga nisbatan *trans*-holatda joylashgan ikkita besh a'zoli metallotsikllardan tarkib topgan yassi-kvadrat tuzilishli Cu(II) komplekslarning parametrlariga yaqin bo'ladi. Mis(II) ning ketonlar aroilgidrazonlari va aldegidlari tiobenzoilgidrazonlari bilan komplekslari kabi mis(II) ning AUE aroilgidrazonlari bilan komplekslari EPR spektrlariga muvofiq, donor erituvchilarda eritilganda adduktlar hosil qiladi.

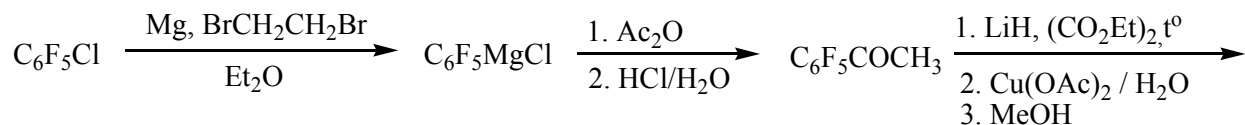
Shunday qilib, o'tkazilgan tahlillar ko'rsatdiki, atsilgidrazonlar har xil tuzilishdagi kompleks birikmalarni olish keng imkoniyatlar yaratib beradi. Xelat shaklli fragmentlarda o'rinbosarlarni almashtirgan holda berilgan yadroli va xossalari koordinatsion birikmalarni maqsadli sintezini amalga oshirish mumkin. Ta'kidlash joizki, bunday ligandlar bilan ishlarning ko'pchiligi quyi konformatsion harakatchanli sistemalarga bag'ishlangan. Turli β -dikarbonillar atsilgidrazonlarining qo'llanilishi organik ligandlarning elektron, sterik va koordinatsion qobiliyatini o'zgartirish hisobiga komplekslar olinishining qo'shimcha imkoniyatlarini ochib beradi.

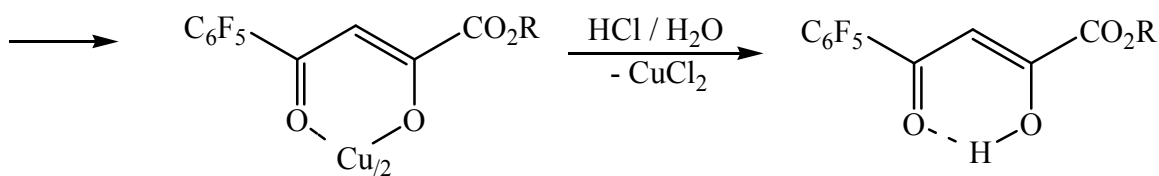
1.7. Ftorli ketoefirlar asosida olingan organik birikmalarning tuzilishi

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 [15-39].

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 (15-20°C 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 80-90°C darajada tezlik bilan ichki molekulyar halqalanib 5,6,7,8-tetraftor-4H-xromen-4-on-2-karbon kislota efirlari (3 a,b)ga aylanadi:





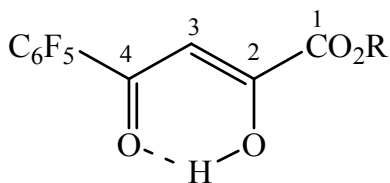
(1a, b), 39-52%(2a, b), 95%

8-sxema

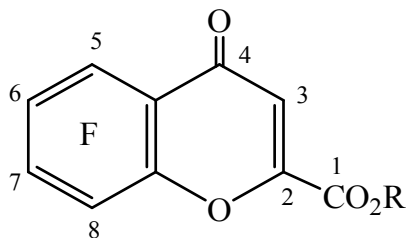
Olingan alkilpentaftorbenzoilpiruvat (2) yoki ularning mis(II) li xelatlar (1) ning NH – (gidrazin, fenilgidrazin, 1,2-etilendiamin (EDA), 1,2-fenilendiamin (OFDA)), NH–, OH – (gidroksilamin, 2-aminofyenol), NH –, SH – (2-aminotiofenol) kabi nukleofillar bilan reaksiyasi o’rganildi [44-48]. Sintez qilib olingan (1,2) birikmalar molekulasida ko’p reaktiv 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 [44-48].

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

Sintez qilingan (2 b, 3b,v) yangi moddalarning reaktiv qobiliyatini aniq tasavvur etib, muhokama qilish uchun MNDO-90 dasturining AM-1 yo’nalishi bo’yicha atomlardagi zaryadlar taqsimotini va elektrofil markazlardagi Fukui indeksini (quyi vakant molekulyar orbitallar (QVMO) aniqlash uchun yarim empirik kvant kimyoviy hisoblash bajarildi [49].



(2b)



(3b,v)

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 yanol 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.

EKSPERIMENTAL QISM

2.1. Reaktivlar, ularni tozalash va tadqiqot usullari

2,4-dioksopentan kislota etil efiri va aroilgidrazinlar bilan kondensatlanish mahsulotlarini olishda ishlatiladigan organik erituvchilarni oddiy haydash usulida va boshqa reagentlar esa ilgari ma'lum bo'lgan usullar bilan tozalangan va quritildi, kristall moddalar metanol va etanoldagi eritmalarida qayta kristallash orqali, suyuqliklar haydash usuli bilan tozalandi va aralashmalardan sof holda ajratildi. Ajratib olingan organik tridentat ligandlarni tozalashda distillangan suv, metanol, etanol va dietil efiri bilan bir necha marta qayta yuvildi va ochiq havoda quritildi. [19, 29, 49].

Azot Dyuma usulida, uglerod va vodorod kislorod ishtirokida yondirilib, Karlo-Erba 1120 element analizatorida aniqlandi. Analiz natijalari EVM HEC-985 da hisoblashlar olib borildi.

IQ spektrlar Spekord-300IR spektroskopida $400-4000\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida presslangan KBr tabletkalarida yozib olindi.

Ligandlar olinishda ishlatiladigan dialkiloksalatlar va tegishli metilketonlar, 2,4-dioksopentan kislota etil efiri va benzoy kislota gidrazidlari tozalangan va tozaligi adabiyotlarda keltirilgan natijalar, element analizi, ayrim hollarda YaMR- ^1H spektroskopiyasi usuli bilan ham tekshirib turildi. Reaksiyaning borishi yuqqa qatlamli xromatografiya (YQX) usuli bilan nazorat qilib borildi. Diketoefirlarning aroilgidrazidlari [50-53] adabiyotlarda keltirilgan usullar asosida tegishli kislota efirlari bilan aroilgidrazidning o'zaro ta'siri natijasida sintez qilindi.

Ligandlarning 5-10% li eritmalarining YaMR- ^1H spektrlari (Varian) (600 МГц) spektrofotometrlarida olindi. Kimyoviy siljishlar etalonga nisbatan o'lchandi. Etalon sifatida tetrametilsilan va geksametildisilan, deteriylangan erituvchilar: CCl_4 , CDCl_3 va DMSO-d_6 ishlatildi. Tautomer muvozanatni aniqlash uchun eritmalar 1-2 sutka davomida saqlandi. Tautomer tarkibni aniqlash uchun turli tautomer shakllarga mos keluvchi signallar birlashtirildi.

RSA analizi bo'yicha tajribalar O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi Bioorganik kimyo instituti "Fizikaviy tadqiqot usullari" ilmiy

laboratoriyasida “*Xcalibur, Oxford Diffraction*” CCD-difraktometrida (CuK α -nurlanish, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, grafitli monoxromator) da olindi. Ekspremental ma’lumotlar CrysAlisPro dasturi yordamida yig’ildi. Yutilish uchun tuzatishlar CrysAlisPro dasturiy paketidagi “multi-scan” usuli [56-57]. bilan o’tkazildi. Birikmalar strukturasi dasturlar majmui [58] yordamida bevosita usul bilan tadqiq qilindi.

2.2. Ketoefirlar aroilgidrazonlari sintezi

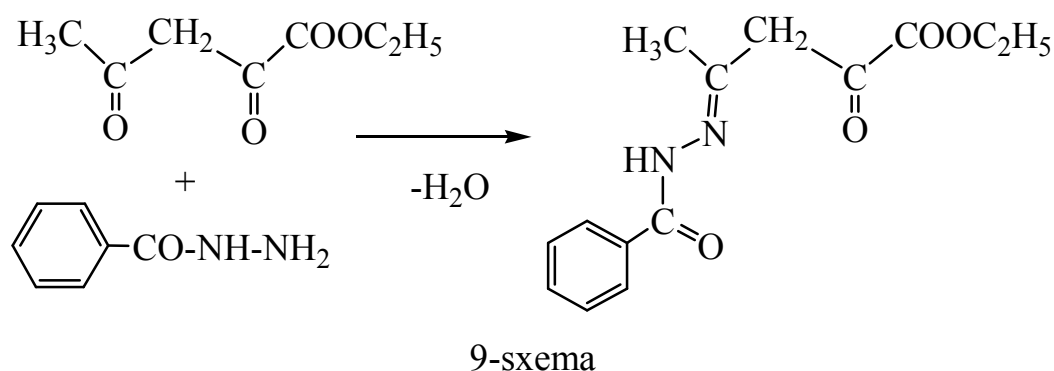
2.2.1. 2,4-Dioksokarbon kislotalar etil efirining aroilgidrazonlar bilan o'zaro ta'siri

Turli elektron va sterik funksiyali terminal o'rinbosarlarni saqllovchi 2,4-dioksopentan kislotalarining etil efiri ilgari ma'lum bo'lgan metodlar asosida [9,10,19,24] adabiyotlar bo'yicha sintez qilindi.

2,4-dioksopentan kislota etil efiri aroilgidrazonlari ma'lum metodika [9,10,19, 29] bo'yicha sintez qilindi.

2.2.2. 2,4-dioksopentan kislota etil efiri aroilgidrazonlar sintezi

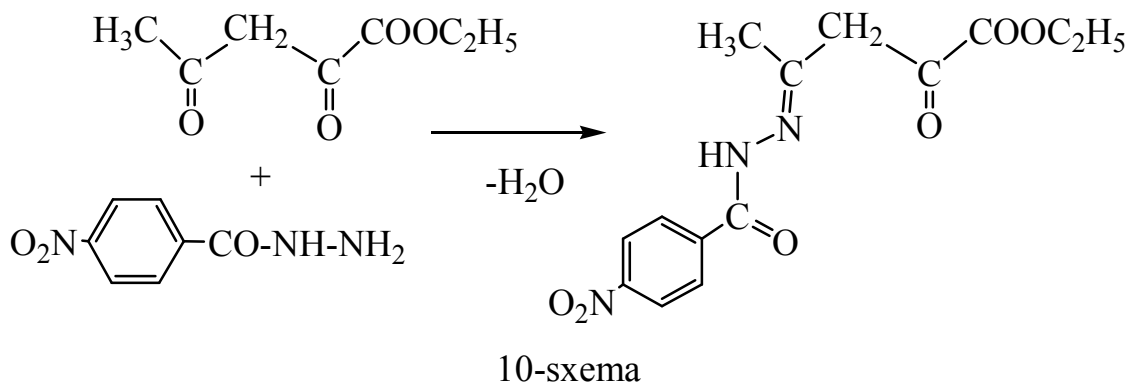
2,4-dioksopentan kislota etil efirining benzoilgidrazoni sintezi. 0,864 g (0,006 mol) 2,4-dioksopentan kislota etil efirining absolyut etanoldagi eritmasiga 0,816 g (0,006 mol) benzoilgidrazinining absolyut etanoldagi eritmasi qo'shildi va reaksiyon aralashma 20-25 °C da qoldirildi. Reaksiyaning nazorati yupqa qatlamli xromotografiya (YUQX) usuli bilan Silufol UV-254 plastinkasida (elyuent CHCl_3) amalga oshirildi. Reaksiya tugagandan keyin erituvchi yo'qotildi. Natijada 1,06 g (63%) 2,4-dioksopentan kislota etil efirining benzoilgidrazoni (H_2L^1) olindi.



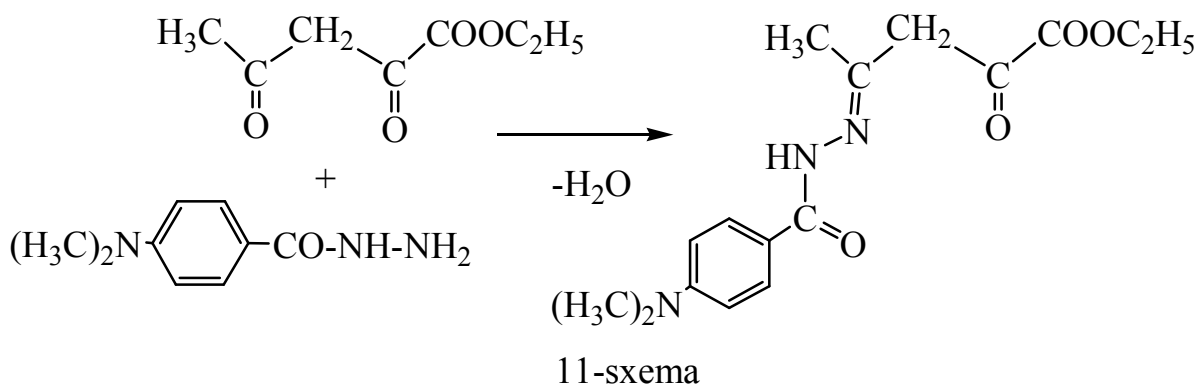
H_2L^1 ligandning suyuqlanish haroratlari va element analiz natijalari 1-jadvalda berilgan.

2,4-dioksopentan kislota etil efirining para-nitrobenzoil-gidrazoni sintezi. 0,864 g (0,006 mol) 2,4-dioksopentan kislota etil efirining absolyut etanoldagi eritmasiga 0,816 g (0,006 mol) para-nitrobenzoilgidrazinining absolyut etanoldagi

eritmasi qo‘shildi va reaksiyon aralashma qaytarma sovutgich ulangan kolbada suv hammomi bilan 1-1,5 soat mobaynida isitildi. Reaksiyaning nazorati yupqa qatlamli xromotografiya (YUQX) usuli bilan Silufol UV-254 plastinkasida (elyuent CHCl_3) amalga oshirildi. Reaksiya tugagandan keyin erituvchi yo‘qotildi. Natijada 1,06 g (78%) 2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-nitrobenzoilgidrazoni (H_2L^2) olindi. H_2L^2 ligandning suyuqlanish haroratlari va element analiz natijalari 1-jadvalda berilgan.



2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-dimetilaminbenzoilgidrazoni sintezi. 0,864 g (0,006 mol) 2,4-dioksopentan kislota etil efirining absolyut etanoldagi eritmasiga 0,816 g (0,006 mol) *para*-dimetilaminbenzoilgidrazinining absolyut etanoldagi eritmasi qo‘shildi va reaksiyon aralashma qaytarma sovutgich ulangan kolbada suv hammomi bilan 1-1,5 soat mobaynida isitildi. Reaksiyaning nazorati yupqa qatlamli xromotografiya (YUQX) usuli bilan nazorat qilib borildi. Reaksiya tugagandan keyin erituvchi yo‘qotildi. Natijada 1,06 g (72%) 2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-dimetilaminbenzoilgidrazoni (H_2L^3) olindi.



H_2L^3 ligandning suyuqlanish haroratlari va element analiz natijalari 1-jadvalda berilgan.

1-jadval.

2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-almashgan aroilgidrazonlarining reaksiya unumi, suyuqlanish harorati va element analiz natijalari

Birikmalar	Unum, %	$T_{\text{suyuq.}}$, °C	Topilgan, %			Brutto-formula	Hisoblangan, %		
			C	H	N		C	H	N
H_2L^1	63	132	60,79	5,82	10,19	$C_{14}H_{16}N_2O_4$	60,86	5,84	10,14
H_2L^2	78	136	52,25	4,68	13,11	$C_{14}H_{15}N_3O_6$	52,34	4,71	13,08
H_2L^3	72	127	60,19	6,58	13,20	$C_{16}H_{21}N_3O_4$	60,17	6,63	13,16

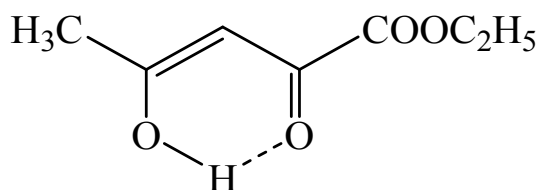
OLINGAN NATIJALAR TAHLILI

3.1. Ketoefir *para*-almashgan aroilgidrazonlarining tuzilishi va tautomeriyasi

3.2. 2,4-dioksopentan kislota etil efirining tuzilishi

Ketoaldegidlar va ketoefirlar kabi 1,3-dikarbonil birikmalarning atsil-, aroilgidrazonlari va ularning hosilalari prototrop, halqa-zanjir va halqa-halqa muvozanatlarni o'rganish nuqtai nazaridan istiqbolli ob'ektlardan hisoblanadi. Bu holat mazkur bitiruv malakaviy ishida nukleofillar sifatida *para*-almashingan aroilgidrazinlarni tanlashga sabab bo'ldi.

Dialkiloksalatlar va tegishli metilketonlarning o'zaro ta'siridan 2,4-dioksokarbon kislotalarning etil efirlari olindi. YaMR-¹H spektroskopiya ma'lumotlariga muvofiq, olingan namuna – 2,4-dioksopentan kislota etil efiri eritmalarda keto-enol shaklda mavjud bo'ladi. Bu to'g'risida murakkab efir fragmentidagi etil radikali CH₃- va CH₂-guruhlar protonlarining δ 2,26 va 4,36 m.h.da triplet va kvadruplet ko'rinishdagi signallar ma'lumot beradi, karbonil guruhiga qo'shni bo'lgan CH₃-guruhning 3 ta protonlar signali δ 1,30 m.h. da qayd qilindi. Vinil va gidroksil guruhlar protonlarining signali δ 6,37 va 7,28 m.h.da kuzatilib, ular xelat ichki molekulyar vodorod bog'ining hosil bo'lishini ko'rsatadi:

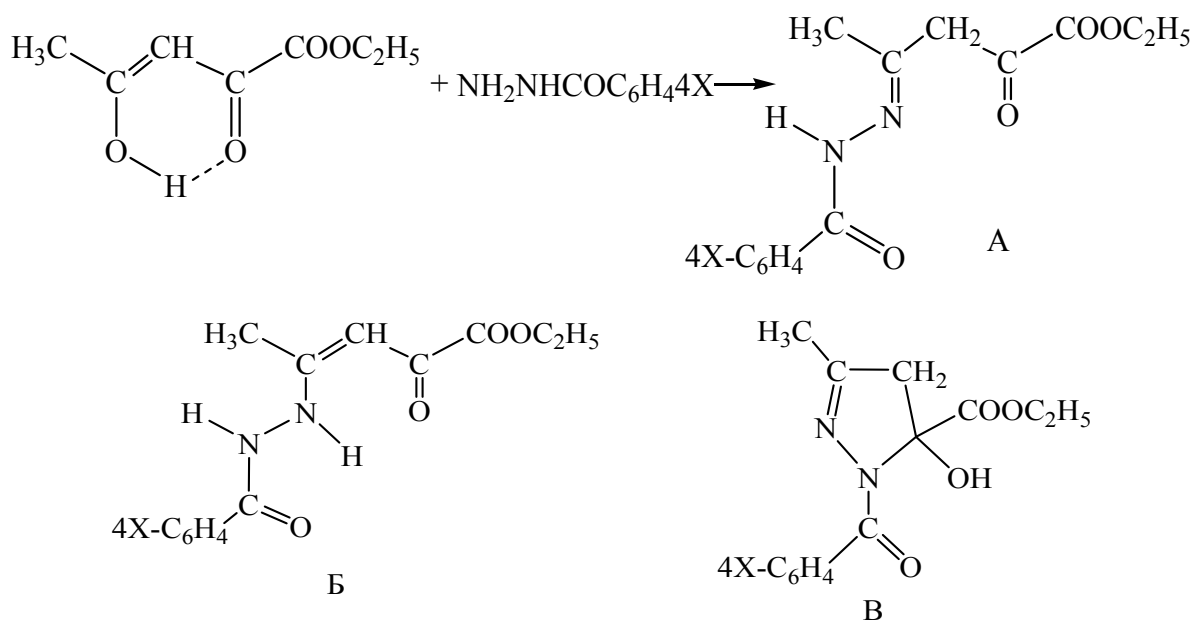


3.3. 2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-almashingan hosilalari tuzilishi

1,3-diketonlar atsil- va tioatsilgidrazonlari tautomer imkoniyatlar nuqtai nazaridan juda ahamiyatli birikmalar sinfini tashkil qilib, olimlarimiz tomonidan ularga bo'lgan qiziqish kun sayin ortib bormoqda [9, 10, 24]. 2,4-dioksopentan kislota etil efiri aroilgidrazonlarining tuzilishiga bo'lgan qiziqish, birinchi navbatda shu bilan belgilanadiki, ular turli tautomer shakllarda mavjud bo'lish qobiliyatiga

ega. Dikarbonil komponentning tuzilish xususiyatlariga bog‘liq holda 1,3-diketonlar aroilgidrazonlarining qatorida chiziqli (gidrazon, yengidrazin) va halqali tautomer shakllar orasida uchlamchi halqa-zanjir muvozanatlarni kuzatishimiz mumkin. Shuni ta’kidlash joizki, juft prototrop muvozanat 1,3-ketoeфирlar atsilgidrazonlari va 1,3-ketoaldegidlar hosilalari uchun kuzatiladi [8, 9, 10, 24].

Biz bitiruv malakaviy ishni bajarish davomida 2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-almashingan aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlarining tuzilishi o‘rgandik va uchta yangi tridentat organik ligandlar oldik. YaMR-¹H spektroskopiya ma’lumotlariga ko‘ra, erkin 1,3-ketoeфир, aynan 2,4-dioksopentan kislota etil efiри keto-yenol shaklda mavjud bo‘ladi (12-sxema). Ketoefir asosida olingan aroilgidrazonlarning (H₂L¹ – H₂L³) tarkibi va tuzilishi element analiz, IQ- va YaMR-¹H spektroskopiya usullari bilan aniqlandi:



X = H (H₂L¹), NO₂ (H₂L²), (CH₃)₂N (H₂L³).

12-sxema

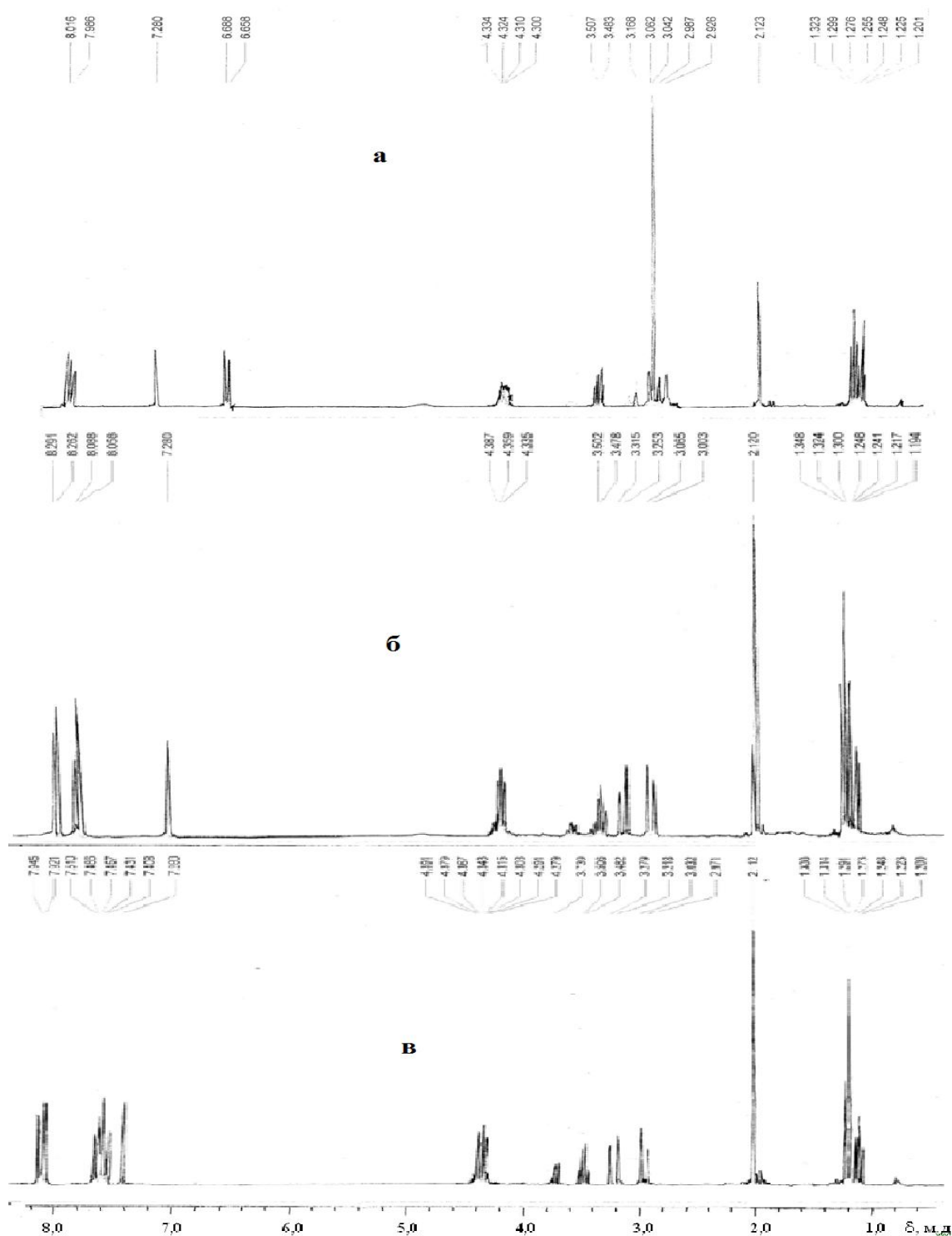
H₂L¹–H₂L³ birikmalar molekulasida infragizil spektrlarida β-diketon qismining murakkab efir fragmentidagi karbonil guruhi (C=O) bog‘ valent tebranish chiziqlari 1750-1765 sm⁻¹ da kuzatiladi. Bu birikmalarning IQ spektrlari uchun ~3400 sm⁻¹ sohada ν_(O-H) valent tebranishlarning keng chizig‘i xarakterli hisoblanadi, amidli fragmentning valent tebranishlari yutilish chizig‘i 1660-1680 sm⁻¹ da qayd qilinadi. Birikmalarning IQ spektrlarida karrali bog‘larning valent

tebranishlari sohasida intensiv yutilish chiziqlari 1633, 1595, 1574, 1558 va 1490 cm^{-1} da mavjud. 1633 cm^{-1} dagi yutilish chizig'i C=N bog'ning mavjudligidan darak beradi, qolgan yutilish chiziqlari aromatik halqaning bog'lariga va N-H bog'ning deformatsion tebranishlariga tegishlidir. IQ spektrlarning tahlili shundan dalolat beradiki, sintez qilingan $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^3$ birikmalar qattiq holatda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer (B) shaklda mavjud bo'ladi.

Sintez qilib olingan $\text{H}_2\text{L}^1\text{-H}_2\text{L}^3$ birikmalarning eritmadagi tuzilishi haqidagi xulosalarni batamom tasdiqlash maqsadida biz ularning CDCl_3 eritmasida YaMR- ^1H spektrlarini oldik. Olingan spektr ma'lumotlari halqali tautomer (B) shaklning saqlanib qolinishini tasdiqladi.

Misol sifatida H_2L^1 ning YaMR- ^1H spektrini parametrlarini tahlil qilamiz. Muhim ma'lumotni pirazolin halqasidagi metilen guruhi protonlarining δ 2,98-3,03 va 3,17-3,28 m.h. da nosimmetrik dublet signallari namoyon qilib, SSTK $J_{\text{AB}} = 21$ Gs bo'lgan tipik AB-sistemani hosil qiladi (4-rasm, 2-jadval). Bu molekula tarkibida xiral markazning mavjudligi bilan tushintiriladi, bu markaz 5-gidroksi-2-pirazolin halqaning to'rtinchi holatidagi uglerod atomi hisoblanadi [9,24]. H_2L^3 ning β -dikarbonil qismidagi etil guruhi protonlari δ 1,28 m.h.da va gidrazon fragmentidagi $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ o'rinbosari δ 4,34 m.h.da 3:2 nisbatda triplet va kvadruplet signallarni beradi, fenil halqasining beshta protonlari (5H) esa, δ 7,46 va 7,93 m.h.da kengaygan multiplet signallar ko'rinishida rezonanslashdi.

Barcha ligandlar uchun 5-gidroksi-2-pirazolin halqaning beshinchi uglerod atomi bilan bog'langan gidroksil guruhning yakka protonning signali δ 7,28 m.h.da kuzatiladi (2-jadval). Molekulaning amid qismidagi benzol halqasida *para*-holatda joylashgan o'rinbosarlar o'zining elektron donor yoki elektron akseptor tabiati bilan molekulaning barcha chetki o'rinbosarlar va funksional guruhlardagi protonlarning kimyoviy siljishiga kuchli ta'sir ko'rsatadi (4-rasm, 2-jadval) [24]. Ayniqsa bu aromatik yadro va pirazolin halqada 4-holatda joylashgan uglerod atomi protonlaridan chiqadigan signallar uchun ma'lumot beradi. Elektron akseptor nitro-guruhning ta'siri ostida bu protonlarning signallari H_2L^2 birikma uchun



4-rasm. 2,4-dioksopentan kislota etil efiri benzoil gidrazoni (H_2L^1) – (a), 2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-nitrobenzoilgidrazoni - (H_2L^2) – (б), 2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-dimetilaminbenzoilgidrazoni-ning(H_2L^3) –(B) $CDCl_3$ eritmasidagi YaMR- 1H spektrlari.

kuchsiz maydonlar sohasida δ 0,35-0,61 m.h. da rezonanslashadi, benzol halqaning *para*-holatiga elektronodonor N,N-dimetilamin guruh kiritilgan benzol halqasi

protonlarining signallari esa kuchli maydon sohasiga δ 0,75 m.h. siljiganligini ko'rsatadi (4-rasm, 2-jadval). Muhokama qilinayotgan tadqiqot natijalari shunday birikmalar sinfi uchun oldinroq olingan natijalarga mos keladi [9-10]. Taxminan shunday o'zgarishlar xiral markaz va oksipirazolinli geterotsiklning 5-holatidagi assimetrik C* atomi ta'siri ostida AB-sistemani hosil qiluvchi ikkita sterik noekvivalent protonlar signallarining kimyoviy siljishida ham kuzatiladi (2-jadval).

2-jadval.

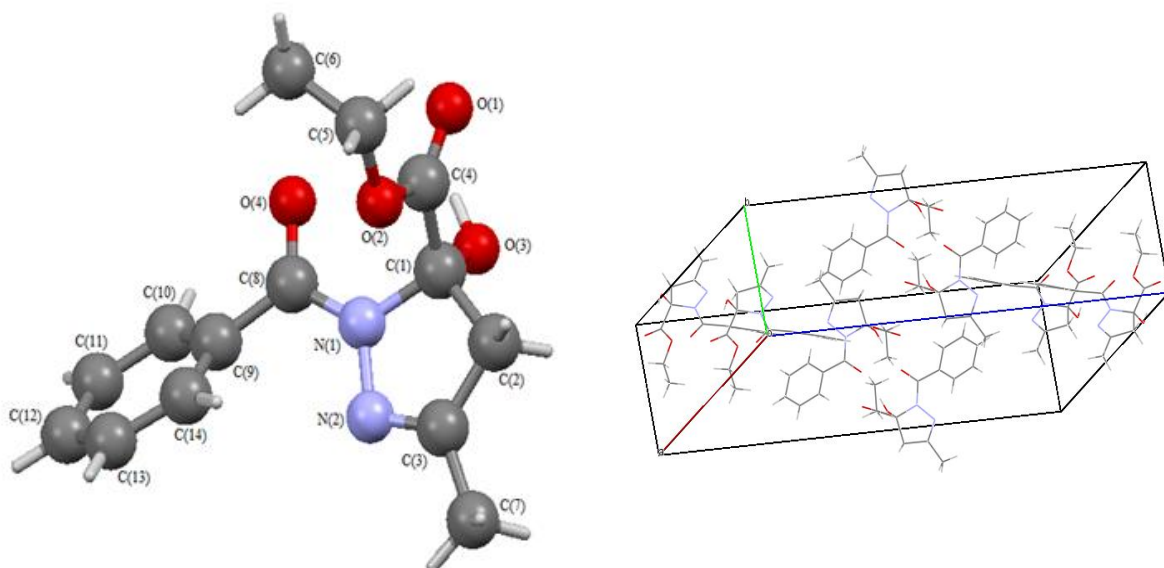
2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-almashingan benzoilgidrazonlari (H₂L¹–H₂L³) ning CDCl₃ eritmasida olingan YaMR-¹H spektrlari parametrlari, δ , m.h.

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

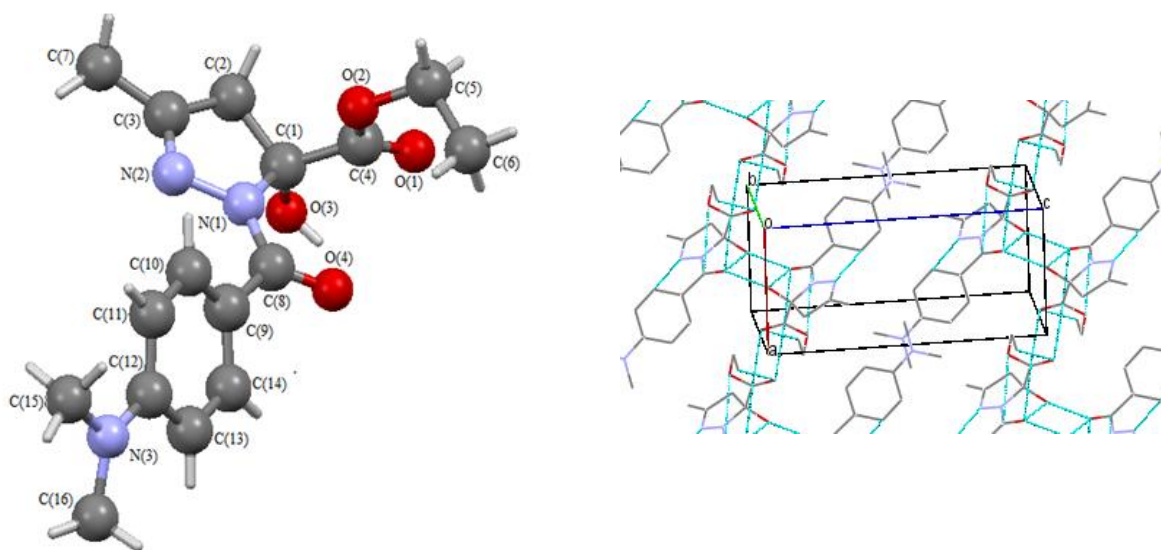
Ketoefirlar 5-gidroksi-2-pirazolin tuzilishida ekanligini IQ- va YaMR-¹H spektrlar bo'yicha olingan halqali strukturasi tasdiqlash maqsadida ikkita H₂L¹ va H₂L³ ligandlardan o'stirilgan monokristallar uchun RSA usuli qo'llanildi. Rentgenostruktur analiz "*Xcalibur, Oxford Diffraction*" avtomatik difraktometrda o'tkazildi ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, CuK α -nurlanish, grafit monoxromator, ω -skanerlash).

H₂L¹ ligandning C₁₄H₁₆N₂O₄ monokristali monoklin hisoblanadi va elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega bo'ladi: a=14,1683(5), b=8,28854(18), c=25,5886(9), $\alpha=90,0$, $\beta=111,457(4)$, $\gamma=90,0^\circ$, V=2796,71(15) \AA^3 , Z=2, pr.gr. C2/c.

H₂L³ ligandning C₁₆H₂₁N₃O₄ monokristallari monoklin hisoblanadi va elementar yacheykaning quyidagi parametrlariga ega bo'ladi: a=7,9240(11), b=8,2192(9), c=13,987(2), $\alpha=81,081(12)$, $\beta=81,939(12)$, $\gamma=62,199(13)^\circ$, V=1715,2(15) \AA^3 , Z=2, pr.gr. P-1.



5-rasm. 2,4-dioksopentan kislota etil efiri benzoilgidrazoni (H_2L^1) molekulyar strukturasi va molekullarning kristall yacheykalarining *as* tekislikdagi proeksiyasi.



6-rasm. 2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-dimetilaminbenzoilgidrazonining (H_2L^3) molekulyar strukturasi va molekullarining kristall yacheykalarining *as* tekislikdagi proeksiyasi.

5,6-rasmlarda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B) shaklga ega bo'lgan ligandlar molekulasining tuzilish sxemasi ko'rsatilgan. Har bir ligandning kristall panjarasida mustaqil molekullar bor. C(1)C(2)C(3)N(2)N(1) atomlaridan tashkil topgan besh a'zoli geterotsiklik pirazolin halqalar va molekulaning atsil qismidagi benzol halqalari deyarli yassi bo'ladi. Geterotsikllar tekisligidan atomlarning

H_2L^1 tarkibli ligandning valent bog‘lari kattaliklari va valent burchaklari

Bog‘	$d, \text{Å}$	Bog‘	$d, \text{Å}$
H_2L^1			
O(1)–C(4)	1.1971 (16)	C(2)–C(3)	1.495 (2)
O(2)–C(4)	1.3328 (16)	C(3)–C(7)	1.491 (2)
O(2)–C(5)	1.4586 (19)	C(5)–C(6)	1.490 (3)
O(3)–C(1)	1.3856 (16)	C(8)–C(9)	1.4931 (18)
O(4)–C(8)	1.2268 (16)	C(9)–C(10)	1.383 (2)
N(1)–N(2)	1.4021 (15)	C(9)–C(14)	1.380 (2)
N(1)–C(1)	1.4816 (16)	C(10)–C(11)	1,423(11)
N(1)–C(8)	1.3514 (17)	C(11)–C(12)	1.374 (3)
N(2)–C(3)	1.2780 (19)	C(12)–C(13)	1.379 (3)
C(1)–C(2)	1.5393 (18)	C(13)–C(14)	1.385 (2)
C(1)–C(4)	1.5369 (19)		
Burchak	$\omega, \text{grad.}$	Burchak	$\omega, \text{grad.}$
C(4)–O(2)–C(5)	116.48 (11)	C(14)–C(9)–C(10)	119.90 (13)
N(2)–N(1)–C(1)	113.44 (10)	O(3)–C(1)–N(1)	112.20 (11)
C(8)–N(1)–N(2)	124.26 (11)	O(3)–C(1)–C4	110.98 (11)
C(8)–N(1)–C(1)	122.18 (11)	O(3)–C(1)–C(2)	108.78 (11)
C(3)–N(2)–N(1)	107.02 (11)	N(1)–C(1)–C(4)	109.70 (10)
O(2)–C(4)–C(1)	110.90 (11)	N(1)–C(1)–C(2)	100.43 (10)
O(1)–C(4)–O(2)	125.57 (13)	C(4)–C(1)–C(2)	114.38 (11)
O(1)–C(4)–C(1)	123.49 (13)	N(2)–C(3)–C(2)	115.05 (12)
O(4)–C(8)–N(1)	118.68 (12)	N(2)–C(3)–C(7)	121.80 (14)
O(4)–C(8)–C(9)	122.04 (12)	C(7)–C(3)–C(2)	123.14 (14)
N(1)–C(8)–C(9)	119.27 (11)	C(3)–C(2)–C(1)	103.05 (11)
C(10)–C(9)–C(8)	117.89 (12)	C(9)–C(10)–C(11)	119.58 (15)
C(14)–C(9)–C(8)	121.94 (12)		

maksimal chetlanishi H_2L^1 va H_2L^3 uchun tegishli 0,0022-0,011 Å va 0,0036-0,0067 Å ga teng, fenil halqalar uchun esa bu chetlanish 0,0095 va 0,0067 Å ni tashkil qiladi. Bog‘lar uzunligining tahlili shuni ko‘rsatadiki, molekulada bir nechta qo‘shbog‘lar mavjud bo‘ladi: N(2)=C(3) 1,28 Å, O(1)=C(4) 1,20 Å va O(4)=C(8) 1,28 Å. O(1)=C(4) va O(4)=C(8) qo‘shbog‘lar orasidagi bog‘ uzunligining farqini quyidagicha tushuntirish mumkin, ya’ni O(4) kislorod atomi o‘zining bo‘linmagan p-elektroni bilan fenil halqaning yagona π -orbitali p- π -tutash

bog‘lanishda ishtirok qiladi. O(1)C(4)O(2) 125,57°, N(2)C(3)C(7) 121,8° va O(4)C(8)C(9) 122,04° valent burchaklarning kattaliklari shundan dalolat beradiki, C(4), C(3) va C(8) atomlari sp²-gibrid holatda bo‘ladi va yassi-trigonal konfiguratsiyani hosil qiladi.

4-jadval.

H₂L³ tarkibli ligandning valent bog‘lari kattaliklari va valent burchaklari

H ₂ L ³			
Bog‘	d, Å	Bog‘	d, Å
O(1)–C(4)	1,1974	C(1)–C(2)	1,5297
O(2)–C(4)	1,3243	C(1)–C(4)	1,5402
O(2)–C(5)	1,4609	C(2)–C(3)	1,4993
O(3)–S(1)	1,3922	C(3)–C(7)	1,4777
O(4)–C(8)	1,2257	C(5)–C(6)	1,4866
N(1)–N(2)	1,4042	C(8)–C(9)	1,4949
N(1)–C(1)	1,4815	C(9)–C(10)	1,3818
N(1)–C(8)	1,3550	C(9)–C(14)	1,3924
N(2)–C(3)	1,2757	C(10)–C(11)	1,3772
N(3)–C(12)	1,3790	C(11)–C(12)	1,3975
N(3)–C(15)	1,4439	C(12)–C(13)	1,4007
N(3)–C(16)	1,4416	C(13)–C(14)	1,3772
H ₂ L ³			
Burchak	ω, grad.	Burchak	ω, grad.
O(1)–C(4)–O(2)	126,00	N(1)–C(8)–C(9)	119,64
O(1)–C(4)–C(1)	123,16	N(2)–C(3)–C(2)	114,62
O(2)–C(5)–C(6)	110,87	N(3)–C(12)–C(11)	121,16
C(4)–O(2)–C(5)	115,95	N(3)–C(12)–C(13)	121,69
O(3)–C(1)–N(1)	112,13	C(12)–N(3)–C(15)	121,10
O(3)–C(1)–C(2)	109,19	C(12)–N(3)–C(16)	121,18
O(3)–C(1)–C(4)	110,92	C(2)–C(1)–C(4)	113,55
O(4)–C(8)–N(1)	118,15	C(8)–C(9)–C(10)	124,81
O(4)–C(8)–C(9)	122,20	C(8)–C(9)–C(14)	116,85
N(1)–N(2)–C(3)	107,50	C(9)–C(10)–C(11)	121,16
N(2)–N(1)–C(1)	112,78	C(10)–C(11)–C(12)	121,41
N(2)–N(1)–C(8)	125,16	C(9)–C(14)–C(13)	120,76
N(1)–C(1)–C(2)	100,95	C(11)–C(12)–C(13)	116,84
N(1)–C(1)–C(4)	109,77		

Atom burchaklarning kattaliklari va atomlararo bog‘larning uzunligi Xyukkelning aromatlik qoidasi talablarining bajarilishini ko‘rsatadi. Molekulaning o‘ziga xos xususiyatlaridan biri shundan iboratki, pirazolin halqada joylashgan C(2) uglerod atomi sp^3 -gibrid holatda bo‘ladi va shunga muvofiq, C(1)–C(4) va C(3)–C(7) bog‘lar geterotsiklning turli tomonlariga tetraedrik burchaklarga teng kattalikda chetga chiqadi.

H_2L^3 molekulasida benzoilgidrazid qoldiqning fenil halqasi pirazolin halqaga nisbatan fazoda $45,66^\circ$ ga buralgan bo‘ladi. Molekuladagi β -diketon qismning murakkab efir guruhi va oksipirazolin halqa orasidagi burchak $136,42^\circ$ ga teng va ular bitta tekislikning chegarasida yotmaydi.

5-jadval.

H_2L^1 va H_2L^3 kristall strukturasiidagi atomlarning
“o‘rtacha” tekislikdan og‘ishi (Å)

Atomlar va ularning og‘ishi, Å						
H_2L^1						
C(1)	C(2)	C(3)	N(1)	N(2)	C(7)*	C(8)*
0.0110	0.0045	0.0050	0.0056	-0.0022	-0.0055	-0.0052
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)*
-0.0095	0.0043	0.0052	-0.0097	0.0052	0.0035	-0.0053
H_2L^3						
C(1)	C(2)	C(3)	N(1)	N(2)	C(7)*	C(8)*
0.0035	0.0042	0.0037	0.0046	-0.0032	-0.0036	-0.0038
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(8)*
-0.0067	0.0053	0.0051	-0.0067	0.0042	0.0033	-0.0047
Izoh:* – ushbu atomlar hisoblangan tekislik tarkibiga kirmaydi.						

XULOSA

1. Ketoefir atsil- va aroilgidrazonlari, ularning tautomeriyasi hamda tuzilishiga oid ilmiy adabiyotlar keng tahlil qilindi.

2. 2,4-dioksopentan kislota bilan *para*-almashingan aroilgidrazinlarning o'zaro kondensatlanishidan 3 ta yangi organik birikmalar sintez qilindi.

3. Olingan polifunksional tridentat organik ligandlarning geometrik tuzilishi halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda bo'lishi kuzatildi. Ketoefirlarning *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari kristall holatda IQ spektrlari tahlili halqali pirazolin tushilishga ega ekanligini ko'rsatadi.

4. Sintez qilingan tridentat organik ligandlar deteriylangan xloroformdagi (CDCl_3) eritmasidan olingan ^1H NMR-spektroskopiyasi ma'lumotlarida AB-sistema hosil bo'lishi, halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda ekanligini isbotlaydi.

5. Qayta kristallash natijasida ajratib olingan H_2L^1 va H_2L^3 ligandlarning monokristallari o'stirilda va rentgenstruktur analiz usulida (RSA) tadqiq qilindi. RSA ma'lumotlari olingan ligandlar halqali 5-gidroksi-2-pirazolin shaklda ekanligini ko'rsatdi, IQ spektroskopiya xulosalarini tasdiqladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

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

2. 2017-2021 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. Якимович С.И., Николаев В.Н. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений // Вопросы физической органической химии.- Л.: Изд. ЛГУ, 2004.- Вып. 2.- С. 137-154.

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

5. Zelenin K.N., Yakimovitch S.I. 5-Hydroxy-4,5-dihydropirazoles // Targets in heterocyclic systems. Chemistry and properties. J. Italian Society of Chemistry.- 1998.- V. 2.- P. 207-231.

6. Ершов А.Ю., Лагода И.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Пакальнис В.В., Мокеев М.В., Шаманин В.В. Структура продуктов конденсации альдоз с гидразидом тиогликолевой кислоты // Журн. орг. химии.- 2009.- Т 45. Вып. 5.- С. 754-756.

7. Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений. Под ред. Р.Р. Костикова, Л.: изд-во Ленинградского госуниверситета.- 1990.- 156 с.

8. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных β -дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук.- Ленинград.- ЛГУ.- 1988.- 415 с.

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

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

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

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

13. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Бахронова Д.А., Абдурахмонов С.Ф. 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота этил эфири ацилгидразонининг таутомерияси // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 100-102 бетлар.

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

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

16. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование пара-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой

кислоты // Современные технологии и инновации горно–металлургической отрасли.- НавГГИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.

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

18. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и спектры ПМР ароилгидразонов эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Материалы конференции молодых ученых «Актуальных проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю.Юнусова Ташкент. 12 марта 2015.- С. 206.

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

20. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №12(54).- С. 50-53.

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

22. Турсунов М. А., Умаров Б. Б., Аvezов К. Г. Комплексы меди(II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Развитие науки и технологий. Научно–технический журнал.- 2018.- №2.- С.71-75.

23. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование пара-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой

кислоты // Современные технологии и инновации горно–металлургической отрасли.- НавГГИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.

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

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

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

27. Коган В.А., Зеленцов В.В., Ларин Г.М., Луков В.В. Комплексы переходных металлов с гидразонами. Физико-химические свойства и строение. М.: Наука.- 1990. 112 с.

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

29. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Перфторалкилли β-дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари.- Тошкент.- “DIZAYN-PRESS” МЧЖ нашриёти.- 2013.- 340 б.

30. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия: уч. пособ.- М.: ИКЦ “Академ книга”.- 2007.- 487 с.

31. Milway V.A., Niel V., Abedin T.S.M., Xu Z., Thompson L. K., Grove H., Miller D.O., Parsons S.R. Octanuclear and Nonanuclear Supramolecular Copper(II) Complexes with Linear “Tritopic” Ligands: Structural and Magnetic Studies // Inorg. Chem. - 2004.- V. 43.- P. 1874-1884.

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

33. Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов. Сборник научных трудов. Под ред. проф. Кривенько А.П.- Саратов.- Изд-во "Научная книга".- 2008.- 324 с.

34. El-Saied F.A., Ahmed M.Donia., Hamza S.M. Template synthesis and thermal behavior of some metal complexes of 2,6-diacetylpyridinemono (carbohydrazone) ligand // *Thermochim. Acta.*- 1991.- V. 189.- P. 197-311.

35. Ларин Г.М. Взаимное влияние металлов и лигандов в координационных соединениях // *Коорд. химия.*- 1993.- Т.19.- № 5.- С. 335-357.

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

37. Каримов З.Т. Координационные соединения 3-металлов с основаниями Шиффа и гидразонами.- Дис. ... канд. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1994.- 111 с.

38. Хусенов К.Ш. Комплексные соединения некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-тиадиазолов и салицилальдиминол. Дис ... канд. хим. наук.- Т.: ИУ АН РУз.- 1998.- 164 с.

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

40. Севинчов Н.Г. Комплексные соединения никеля, цинка, ванадила и меди с производными бис- β -дикетонатов. Дис ... канд.хим.наук.- Т.: НУУз.- 2011.- 133 с.

41. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии.- М.: Мир.- 2003.- 683 с.

42. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 536 с.

43. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии.- М.: Химия.- 1985.- С. 72-107.

44. Gabbott P. (ed) Principles and Applications of Thermal Analysis.- Singapore: Wiley-Bleekwell.- 2008.- 480 p.
45. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования.- М.: Изд-во МГУ.- 1985.- 208 с.
46. Ершов Б.А. Спектроскопия ЯМР в органической химии.- СПб.- Изд-во СПб(б)ГУ.- 1995.- 264 с.
47. K.G. Avezov, V.B. Umarov, S.A. Talipov, R.J. Kunafiev and V.Y. Ibragimov. (5-Hydroxy-3-methyl-5-trifluoromethyl-4,5-dihydro-1*H*-pyrazol-1-yl)-(2-hydroxyphenyl)-methanone IUCrData.- 2016.- № 3.- P 1-3.
48. Алиев З.Г., Гейн В.Л., Носова Н.В., Потемкин К.Д., Кривенко А.П. Конденсация 1,1,1-трифтор-2,4-пентандиона с бензальдегидом // Журн.орг. химии.- Санкт-Петербург.- 2006.- Т. 42.- № 9.- С. 1425-1426.
49. Реутов О.А., Курц А.А., Бутин К.П. Органическая химия. Учеб. пособие для ВУЗов.- М.: Изд-во МГУ, 1999.- часть I.- 560 с.
50. Дустов Х. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразонами. Дис. ... докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 376 с.
51. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф. Кетоальдегид ва кетоэфирларнинг хосилалари ва комплекслари / Материалы I Респ. конф. с международным участием “Зеленая химия в интересах устойчивого развития”.- СамГУ, Самарканд.- 26-28 марта 2012.- С. 242-243.
52. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование *пара*-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // Современные технологии и инновации горно–металлургической отрасли.- НавГГИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.
53. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Худоёрова Э.А. Таутомерия ряду бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Т.: УзМУ.- 102-105 бетлар.

54. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Бахронова Д.А., Абдурахмонов С.Ф. 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота этил эфири ацилгидразонининг таутомерияси // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 100-102 бетлар.

55. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия и конфигурация ароилгидразонов ацетоуксусных эфиров // Академик А.Ғ. Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” V Республика илмий-амалий анжумани. Термиз. 26-28 апрель 2017.- С. 395-396.

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

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

58. Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis programm // J. Appl. Cryst. 2009. №42, 339-341.

Buxoro davlat universiteti Tabiiy fanlar fakulteti 5 140 500 – kimyo ta’limi yo’nalishi IV kurs talabasi Qayumov Alisher Avazovichning “**2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-almashingan benzoilgidrazonlari sintezi va tuzilishi**” mavzusidagi bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

IV kurs kimyo guruh bitiruvchisi Alisher Qayumovning bitiruv malakaviy ishi organik kimyosi fanining oksikislotalarning murakkab efirlariga tegishli bo’lib, “2,4-dioksopentan kislota etil efiri *para*-almashingan benzoilgidrazonlari sintezi va tuzilishi” deb nomlanadi. Bitiruv malakaviy ishining kirish qismida ishning dolzarbligi, maqsad va vazifalari keltirib o’tilgan. Shuningdek, 1,3-dikarbonil birikmalarining azotli hosilalari qatorida prototrop muvozanat, murakkab efirlarning atsil- va aroilgidrazonlari, ularning tuzilishi va xossalari, hamda kompleks hosil qilish xususiyatlari mavzuga taalluqli xorij va o’zbek adabiyotlarda bajarilgan ilmiy ishlar tanqidiy tahlil qilingan.

Bitiruvchi ishning ikkinchi tajriba qismini sintez qilishda foydalanilgan reaktivlar, erituvchilar, ularning tozalash usullari haqida ma’lumot bergan. Shuningdek, ketokislota efirlarining *para*-almashingan aroilgidrazonlarini sintez qilish va ularning fizik konstantalarini, element tahlil natijalarini aniqlashga bag’ishlagan.

A.A. Qayumov tomonidan bajargan bitiruv malakaviy ishining uchinchi tahlil qismida 2,4-dioksopentan kislota etil efirini *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari bilan o’zaro kondensatlanishidan olingan (H_2L) ligandlarning kristall holatda (IQ- hamda RSA) va eritmadagi (Y_{aMR-^1H}) tuzilishlari o’rganilgan va spektral tahlil qilingan. Olingan ligandlarning kristall va eritmadagi tautomer shakllarini baholi qudrat muhokama qilgan hamda oldin bajarilgan ilmiy ishlar bilan solishtirgan.

Olingan organik ligandlarning geometrik tuzilishi gidrazon, chiziqli yengidrazin va halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shakllarda bo’lishini keltirib o’rgan. Ketoefirlarning benzoilgidrazonlari kristall holatda va deteriylangan xloroformdagi ($CDCl_3$) eritmasida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda, qutbli erituvchilar $DMCO-d_6$ dagi eritmasida tautomer murakkablashib chiziqli gidrazon va yengidrazin shakllar hosil bo’lishi IQ- va Y_{aMR-^1H} spektroskopiyalari orqali isbotlanganligi ishning o’z maqsadiga erishganligini ko’rsatadi. Qayta kristallash natijasida ajratib olingan ikkita ligand monokristallari rentgenstruktur analiz usulida tadqiq qilinganligi ishning yana bir katta yutug’i hisoblanadi.

Alisher Avazovich Qayumov o’zining kimyo fanidan yetarlicha bilimga ega ekanligi, ish O’zbekiston Respublikasi Oliy va o’rta ta’lim vazirligining bitiruv malakaviy ishiga qo’yilgan talablarga to’la mos kelishini inobatga olib bitiruv malakaviy ishini himoyaga tavsiya etaman.

Ilmiy rahbar

PhD., dots. M.A. Tursunov

BuxDU Tabiiy fanlar fakulteti 5 140 500 – kimyo ta’limi yo’nalishi
bakalavrianti Alisher Avazovich Qayumovning “**2,4-dioksopentan kislota etil
efiri *para*-almashingan benzoilgidrazonlari sintezi va tuzilishi**” mavzusidagi
bitiruv malakaviy ishiga

T A Q R I Z

Tarkibida karbonil guruhi saqlagan ketoefirlarni 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 xossalari sezilarli ta’sir ko’rsatadi. Shunga asoslangan holda maqsadli yo’naltirilgan sintezlar natijasida muhim xossalarga ega bo’lgan birikmalarni sintez qilish mumkin.

Qayumov Alisher Avazovichning bitiruv malakaviy ishi kompleks birikma hosil qiladigan tridentat organik ligandlar olish mavzusiga bag’ishlangan bo’lib, 2,4-dioksopentan kislota etil efirining *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidlari bilan kondensatlanishidan olingan organik ligandlar kristall holatda va deyteriylangan xloroformdagi eritmasida halqali 5-gidroksi-2-pirazolin tautomer shaklda bo’lishini IQ- va YaMR-¹H spektroskopiyalari orqali isbotlay olgan, hamda 2 ta ligandning monokristallarini o’stirgan va RSA natijalarini olgan.

Ishni yozishda ayrim kamchiliklar uchraydi:

- ishda kimyoviy birikmalar ketma-ketlik bilan raqamlanishi lozim,
- 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 57 betdan iborat bo’lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan. Ishda 12 ta sxema, 5 ta jadval va 6 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 58 nomdagi ilmiy adabiyotlardan foydalangan.

Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, A. Qayumov 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:

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