

**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

**QAHHOROVA MAFTUNA O'TKIROVNA**

**BITIRUV MALAKAVIY ISHI**

**MONOKARBONIL BIRIKMALAR HOSILALARI ASOSIDA  
Ni(II) KOMPLEKSLARI OLINISH VA TUZILISHI**

Ilmiy rahbar

prof. B.B. Umarov

Himoya qilishga ruxsat etildi.

“\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2018 yil

Kafedra mudiri

prof. M.R. Amonov

Fakultet dekani v.v.b.

prof. M.R. Amonov

**Buxoro – 2018**

## MUNDARIJA

Kiri sh.....	4
<b>I. ADABIYOTLAR TAHLILI.....</b>	<b>7</b>
1.1. Monokarbonil birikmalar asil-, tioasilgidrazonlar va ularning .....	
tautomerlari.....	7
1.1.1. Dastlaki ligandlarning tuzilishi.....	7
1.1.2. Asil- va tioasilgidrazonlarning metallar bilan hosil qilgan .....	12
1.1.3. Monokarbonil birikmalar asilgidrazonlarining komplekslari.....	12
1.1.4. Monokarbonil birikmalar tioasilgidrazonlarining kompleks.....	17
1.2. Nikelning S- metilizotiosemikarbazid va <i>orto</i> -merkaptobenzaldegid.....	28
1.3. Salitsil aldegid sianatsetilgidrazonlari bilan mis(II), kobalt(II) va .....	30
1.4. 2,4-dioksibenzaldegidtiosemikarbamidi bilan Cu(II), Zn(II) va .....	32
1.5. Mis (II) ning N,N-dietilbenzgidrazid bilan hosil qilgan.....	33
1.6. Mis(II) ning 8-xinolinaldegid semikarbazoni bilan koordinasion.....	36
<b>II. EKSPERIMENTAL QISM.....</b>	<b>38</b>
2.1. Reaktivlar, tahlil va tadqiqot usullari .....	38
2.2. Monokarbonil birikmalar tioatsilgidrazonlari sintezi.....	38
2.2.1. 3,3-dimetilbutanon tioatsilgidrazoni sintezi (HL <sup>1</sup> ).....	38
2.2.2. Siklogeksanon tiosemikarbazoni sintezi (HL <sup>2</sup> ) .....	39
2.3.1. 3,3-dimetilbutanon tioatsilgidrazonining Ni(II) kompleks .....	40

2.3.2. Siklogeksanon tioatsilgidrazonining Ni (II) kompleks birikma-.....	41
<b>OLINGAN NATIJALARNING TAHLILI.....</b>	<b>43</b>
3.1. Monokarbonil birikmalar tioasilgidrazonlari tuzilishi.....	43
3.2. Monokarbonil birikmalar tioatsilgidrazonlari Ni(II) kompleks .....	45
<b>X U L O S A .....</b>	<b>48</b>
<b>FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....</b>	<b>48</b>

## KIRISH

Respublikamizda qishloq xo'jaligi ekinlarini himoyalash va o'sishini tezlashtiruvchi pereparatlar ishlab chiqarish etarli darajada emas. Ozbekiston 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 modernizasiya va diversifikasiya qilish, «prinsipial jihatdan yangi mahsulot va texnologiya turlarini o'zlashtirish» va «mamlakat oziq-ovqat xavfsizligini yanada mustahkamlash, ekologik toza mahsulotlar ishlab chiqarishni kengaytirish» ga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada milliy iqtisodiyotning yetakchi tarmoqlarini, jumladan, kimyo sanoatini rivojlantirishda, yo'naltirilgan organik sintez asosida yangi ligandlar olish va ularning d-metallar bilan komplekslarini qo'llash dolzarb vazifalardan bo'lib, muhim ahamiyat kasb etadi [1-2].

Monokarbonil birikmalar – aldegid va ketonlarning semi-, tiosemikarbazonlari, shuningdek, atsil- va tioatsilgidrazonlari murakkab tuzilishli birikmalar bo'lib, turli xil tautomer, geometrik va konformatsion shakllarga ega.

Atsilgidrazonlardan farqli ravishda tioatsilgidrazonlar oltingugurt atomining kislorod atomiga qaraganda yuqori elektronoakseptor xususiyati ularning tuzilishi va xossalari ta'sir etadi.

Zamonaviy koordinatsion birikmalar kimyosida hozirgi kunda bajarilayotgan ilmiy izlanishlarning asosiy qismini yangi funksional almashingan organik ligandlar va ular asosida olingan oraliq metallar kompleks birikmalarining tuzilishi va xossalari o'rganish tadqiqoti tashkil etadi. Tarkibida karbonil guruhi saqlagan birikmalar aminoguruhli birikmalar bilan kondensatlanish reaksiyasiga kirishib, metallar bilan kompleks birikmalar hosil qilish qobiliyatiga ega bo'lgan

ko'pdentatli ligandlar hosil qiladi. 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. Bunday moddalarning katalizatorlik xossalari, biologik faolligi, o'ta o'tkazuvchanlik, uchuvchanlik kabi bir qator xossalari ularning amaliy ahamiyati to'g'risida xulosa chiqarishga yetarlidir.

**Ishning dolzarbligi.** Monokarbonil birikmalar hosilalari asosida Ni(II) komplekslarning tuzilishi qutbli va qutbsiz erituvchilarda eritilganda va kristall holatda turli tautomer shakllarda bo'ladi. Ularning oraliq metallar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari koordinatsion birikmalar kimyosida o'zining nazariy va amaliy ahamiyati bilan muhim o'rin tutadi. Atsil- va tioasilgidrazonlarning murakkab tuzilishi, turli xil tautomer shakllar hosil qilish qobiliyati, ayniqsa, ularda uchraydigan chiziqli, halqa-zanjirli, halqa-halqali tautomer muvozanatlarni o'rganishi borasidagi ilmiy tadqiqotlar koordinatsion birikmalar kimyosining nazariy jihatdan boyishiga hissa qo'shib kelmoqda. Chunki monokarbonil birikmalarning atsil-, tioasilgidrazonlari molekula tarkibiga turli xil elektrodonor yoki elektronoakseptor guruhlar kiritish natijasida uning tuzilishi va xossalari o'zgarishini aniqlash qiziqarli ilmiy tadqiqot natijalariga erishishga zamin yaratadi. Shu tufayli olinadigan birikmaga fizik-kimyoviy, stereokimyoviy, elektron va magnit xossalari berishning sintetik imkoniyatini o'rganishga asos bo'ladi [3-6]. Ko'zlangan maqsadlarni amalga oshirish uchun qo'llaniladigan monokarbonil birikmalar asil- va tioasilgidrazonlarini sintez qilish, turli tautomer shakllarini o'rganish kabi muammolarni hal etishga qaratilgan.

**Ilmiy tadqiqot ishining asosiy mazmuni:** Monokarbonil birikmalar tioasilgidrazonlari Ni(II) komplekslari sintezi va tuzilishini o'zbek, rus va xorij ilmiy adabiyotlaridan foydalangan holda, 3,3-dimetilbutanon va siklogeksanon tioasilgidrazonlari sintez qilindi. Olingan ligandlarning Ni(II) ioni bilan komplekslari ajratib olindi. Olingan mahsulotlarning tuzilish fizik tadqiqot usullari

natijalariga ko'ra qutbli va qutbsiz erituvchilarda turli tautomer shaklarda bo'lishinini isbotlab berdi.

**Ishning maqsadi:**

- monokarbonil birikmalar tioasilgidrazonlarini sintezi va tuzilishiniga oid ilmiy adabiyotlari keng tahlil qilish,

- 3,3-dimetilbutanon va siklogeksanon tioasilgidrazonlari sintezi, tuzilishini qutbli va qutbsiz erituvchilarda turli tautomer shaklarda bo'lishini aniqlash, ular asosida nikelli komplekslarning tuzilishini o'rganish.

*Asosiy tadqiqot usullari:* element analiz, IQ, YaMR tadqiqotlar.

*Ishning ilmiy yangiligi:* olingan ikkita ligand va ular asosida nikelli komplekslar ilk bora sintez qilinib, tuzilishi o'rganildi.

*Ishning ilmiy va amaliy ahamiyati* 3,3-dimetilbutanon va sikloseksanonning tioasilgidrazonlar bilan kondensatlanish mahsulotining tuzilishi fizikaviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilindi. Ularning Ni(II) komplekslari sintez qilindi.

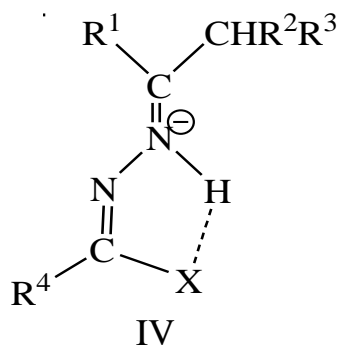
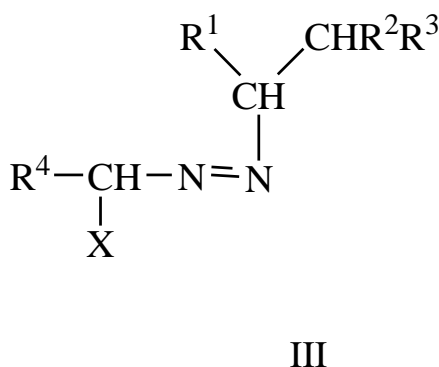
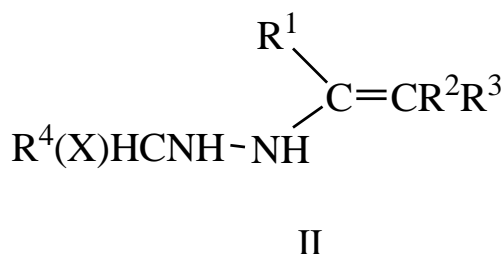
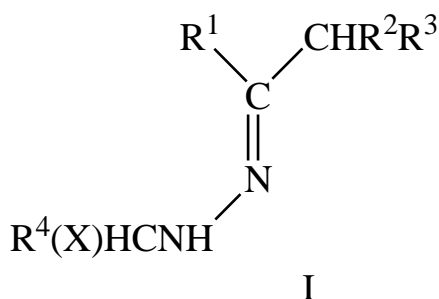
*Ishning hajmi va tuzilishi.* Bitiruv malakaviy ishi 52 betdan iborat bo'lib, kirish, adabiyotlar tahlili, eksperimental qism, olingan natijalar tahlili va xulosa qismlardan tashkil topgan. Ishda 9 ta jadval, 6 ta rasm keltirilgan. Ishni rasmiylashtirish jarayonida 35 nomdagi ilmiy adabiyotlardan foydalanildi.

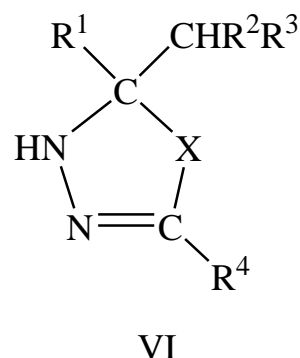
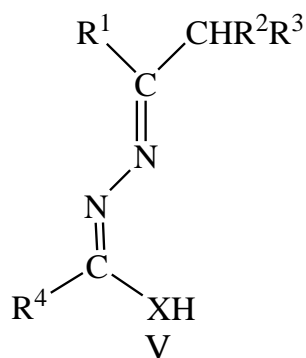
# I. ADABIYOTLAR TAHLILI

## 1.1. Monokarbonil birikmalar asil-, tioasilgidrazonlar va ularning tautomerlari

### 1.1.1. Dastlaki ligandlarning tuzilishi

Asil- va tioasilgidrazonlarning monokarbonil birikmalar (a'ldedidlar va ketonlar) bilan kondensatlanish mahsulotlari shartli ravishda azometin hosilalari deb,  $C=N-R$  qarash mumkin. Birikmalarda R-o'rinbosar sifatida amid ( $NHCO^4$ ) yoki tioamid ( $NHCSR^4$ ) fragmenti ishtirok etadi. Erkin R-o'rinbosari sifatida azometin fragmentidagi azot atomi bilan birga qo'shni karbonil ( $C=O$ ) yoki tion ( $C=S$ ) guruhining kiritilishi olingan ligandlarning potensial jihatdan mavjud bo'ladigan tautomer va geometrik izomerlar sonini keskin oshiradi [3-6]. Masalan, agar monokarbonil birikmalarning azometinlari uchun atigi ikkita tautomer shakllar imin ( $CH(R^1R^2)C=N$ ) va amin  $C(R^1R^2)C-NH$ ) mavjud bo'lsa [7-8], ularning asil- va tioasilgidrazonlari uchun ehtimolligi mumkin bo'lgan tautomer shakllarining soni 6 taga etadi:



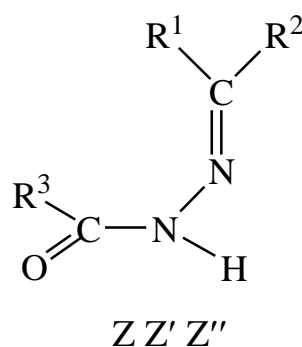
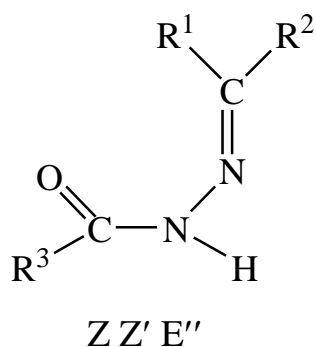
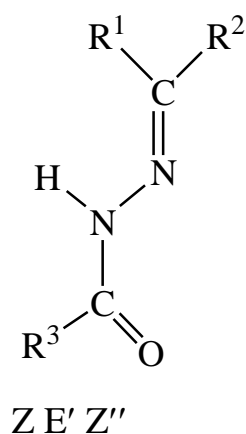
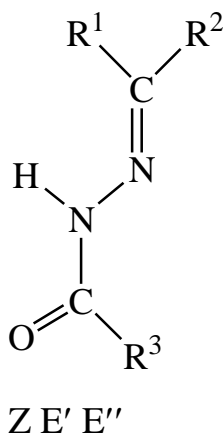
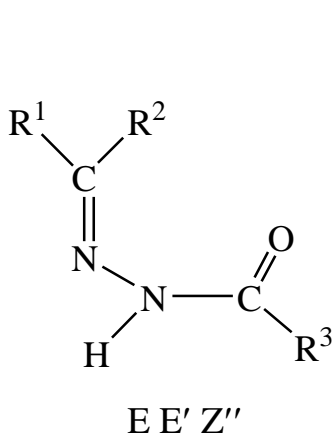
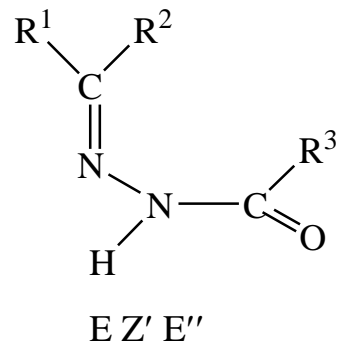
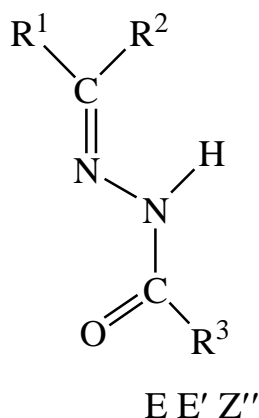
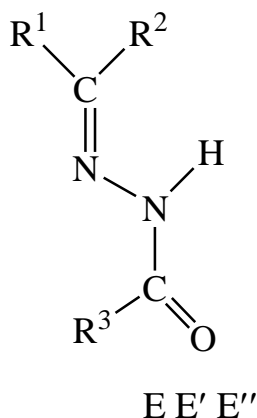


Biz keyinchalik tautomerlarning II va III formalariga boshqa to'xtalmaymiz, chunki odatda ular erkin ligandlarda va metall ionlarining kompleks birikmalari tarkibida uchramaydi. VI halqali tautomer hisobga olinmaganda qolgan tautomer shakllarning barchasi xelat hosil qiluvchanligi bilan ajralib turadi. Shu sababli ham kompleks birikmalarning tuzilishini o'rganishda asil- va tioasilgidrazonlar qaysi tautomer shaklda ekanligini aniqlash lozim.

Dastlab asilgidrazonlar ( $X=O$ ) aldegidlarning ( $R^2=H$ ) va ketonlarning ( $R^1=Alk$ ) hosilalari tuzilishi haqidagi ma'lumotlarni ko'rib chiqamiz. Erkin ligandlar uchun oksiazin (V) shaklidagi tautomerlar mavjud bo'lmasa ham metallarning asilgidrazonlar bilan olingan ichki kompleks birikmalarida ligandlarning deprotonlangan qoldig'i bu holda mavjud bo'ladi [6, 9]. Kondensatlanish mahsulotlarining [I] gidrazon shakli uchun spektroskopik va nazariy hisoblash usullarining natijalariga ko'ra [10, 11],  $S=N$  va  $C=O$  funksional guruhlarini o'z ichiga olgan tutash tizim hosil bo'ladi, bunda azot atomi ham erkin elektron jufti bilan ishtirok etib,  $\pi-p-\pi$  tutashish hosil qiladi. Bu tizim o'z navbatida asilgidrazon fragmentidagi  $C=N-NH-C=O$  ishtirokchi elektronlarning bir tekislikda joylashuvini taminlaydi, oqibatda azot-azot va amid guruhidagi azot-uglerod bog'larining qisman qo'shbog' bo'lishiga olib keladi. Shuning uchun ham bu xildagi asilgidrazonlar uchun fazoviy jihatdan bir tekislikda joylashgan turli xildagi sakkizta izomerlar bo'ladi, ular bir-biridan  $C=N$  qo'shbog'iga nisbatan o'rinbosarlarning turlicha oqibatidagi geometrik Z, E-izomeriya va formal jihatdan



oddiy bog' hisoblangan  $N^{sp^2}-N$  va amid guruhidagi  $C^{sp^2}-N$  bog'larga nisbatan  $Z'$ ,  $E'$ ,  $Z''$ ,  $E''$ -izomeriya namunalaridir:

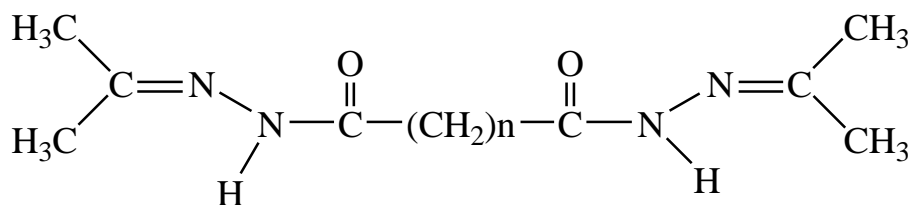


## VII

Adabiyotlarda  $C=N$  bog'iga nisbatan struktur faktorlar va tashqi sharoitlar ta'sirida geometrik va konfigurasion izomerlar orasidagi muvozanatga va uni o'rnatishga bag'ishlangan chuqur ilmiy izlanishlar mavjud emas. Asilgidrazon fragmentidagi formal jihatdan oddiy bog'lar hisoblangan  $N-N$  va  $C-N$  lar atrofidagi o'rinbosarlarning fazoviy aylanishi uchun to'sqinlik qiluvchi

bar'erning mexanizmlari ham olimlar diqqatini o'ziga jalb qilmagan. Mavjud ma'lumotlar ham uzoq-yuluq bo'lib, ayniqsa ketonlarning asilgidrazonlari kam o'rganilgan. Olingan ilmiy natijalarning tahlili shuni ko'rsatdiki, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> o'rinbosarlarning, erituvchining tabiatiga ko'ra yuqorida qayd qilingan barcha izomerlar amalda aniqlangan [6, 9, 12, 13]. Bu ma'lumotlar qo'shimcha ravishda ligandlarning ayrim tautomer shakllari metall ionlari ishtirokida barqarorlashuvi mumkinligini ko'rsatadi.

Ligandlarning IQ-spektrlarida tegishli ravishda amid I, amid II va amid III uchun taalluqli bo'lgan  $\nu_{(N-H)}$ ,  $\nu_{(C=O)}$  bog'lariga xarakteristik tebranish chastotalari 3200, 1690, 1570 va 1265  $\text{cm}^{-1}$  atrofida qayd etilgan. Malon kislota digidrazidi hosilasining CD<sub>3</sub>OD eritmasining PMR spektrida  $\delta$  2,18 m.h. CH<sub>2</sub> guruh protonlari signali,  $\delta$  1,95 m.h. da C=N bog'iga nisbatan *cis*-holatda joylashgan guruh protonlari  $\delta$  2,01 m.h. da C=N bog'iga nisbatan *trans*-holatda joylashgan CH<sub>3</sub> guruh protonlarining signallari rezonanslashadi. Shunday qilib, olingan ma'lumotlar bu ligandning quyidagi VIII strukturaga ega ekanligini ko'rsatadi:



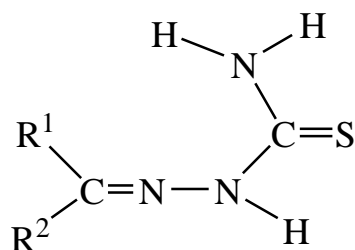
### VIII

Yaqin kunlarga tiokislotalarning gidrazidlari (tioasilgidrazinlar) bilan kondensatlanish mahsulotlari haqidagi ma'lumotlar kam tahlil qilingan edi, bu mahsulotlar uchun ham chuqur spektral izlanishlar olib bormasdan ularga chiziqli gidrazon kursatildi [5-16]. Olib borilgan chuqur tadqiqotlar ayniqsa YaMR spektraskopiyasining qo'llanilishi shuni ko'rsatdiki amalda bu mahlotlarni o'rganish ancha murakkab va qiziqarli bulib chiqdi [17-18]. Haqiqatda esa kondensatlanish mahsulotlari karbonil fragmenti va gidrazid koldig'i tuzilishiga ko'ra qo'llaniladigan erituvchining tabiatiga qarab tioasilgidrazonlar amalda yoki chiziqli tioasilgidrazon (I) shaklda yoki halqali 1,3,4- tiodiazolin (VI) shaklda

uchraydi ayrim hollarda esa bu ikki tautomer orasida muvozanat paydo bo'ladi. Ba'zida ular bilan birga bipolyar betain (IV) tautomer shakl mavjud bo'ladi. Tioasilgidrazonlarning halqa-chiziqli muvozanati haqidagi asosiy xulosalar quyidagicha ta'riflanishi mumkin. Qutbsiz erituvchi hisoblangan erituvchining eritmasida hech qachon (IV) shaklidagi betain tautomer qayd qilinmagan. C=N bog'i fragmentidagi o'rinbosarlarning hajmi ortgan sari yoki uning elektron donorligi kuchaysa ochiq zanjirli tiogidrazon (I) shaklning bo'lishi uchun qulay imkoniyat tug'iladi; bu fragmentidagi uglerod atomining elektrofilligi payishi yoki unga sterik jixatdan boshqa o'rinbosarning yaqinlashuvi mumkin emasligi bilan izoxlanadi. Oligan ligandlarning tioasilgidrazon qismidagi o'rinbosarning xajmi kaltalashsa va elektronakseptorligi ortsa tautomer muvozanat xalqali 1, 3, 4-tiodiazolin (VI) shaklga tomon siljiydi.

Shunday qilib, tioformilgidrazon kondensatlanish mahsulotlari ochik (II) tioasilgidrazon shaklda mavjud bo'lsa, tiopivaloilgidrazon kondensasion mahsuloti esa halqali 1,3,4-tiodiazolin (IV) shaklda mavjud. Kuchli qutblangan erituvchilardan DMSO-d<sub>6</sub> yoki DMFA-d<sub>7</sub> da chiziqli ochiq tioasilgidrazon (I) shakldagi mikdoriy nisbat keskin ortadi. Ba'zi hollarda esa bipolyar betain (IV) shakl xam qayd qilinadi.

Asil-, tioasilgidrazonlar va semikabazonlardan farqli o'larok aldegid va ketonlarning tiosemikabazonlari RSA usuli bilan o'rganilgan. Bular asetontiosemikabazon [20], 5-gidroksi-2-formil-piridin [19], 4-formilpiridin [20], 2-formiltiofen [21] hosilalaridir. Bu kabi ligandlarning barchasi gidrazon shaklidagi konfiguratsiya holatda mavjud bo'ladi:



Keltirilgan barcha asil- va tioasilgidrazonlarning tuzilishlari haqidagi malumotlardan shunday xulosaga kelish taqoza qiladiki, funksional guruxlar soni

uncha ko'p bo'lmasa xam, bu ligandlar turli tautomer shakllarda mavjuddir va o'rinbosarlar hamda erituvchi tabiatiga ko'ra har xil konfigurasion holatda bo'lishi mumkin. Qoida buyicha metallar ulardan biri bilan tautomer yoki izomer shaklda bog'lanadi. Shuning uchun ham ularning tuzilishlari hakidagi malumotlardan kompleks birikmalarning tuzilishini muhokama qilishda foydalanamiz.

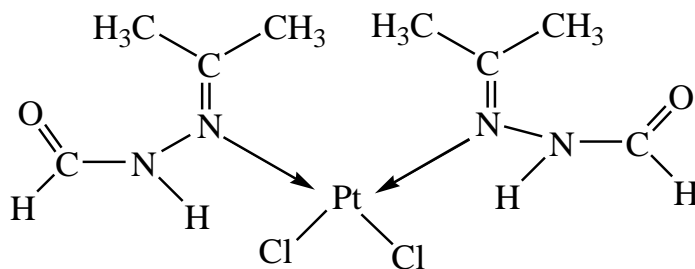
### 1.1.2. Asil- va tioasilgidrazonlarning metallar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari

Asil- va tioasilgidrazonlarning molekularida I (X=S) uchta donor atomlarining mavjudligi uning bidentant koordinasion imkoniyatini kupaytiradi. Turli tautomer shakllarning tasiri, geometrik va konfigurasion izomerlari borligi reaksiya jarayonida deprotonlanib metallga almashinuvchiligi ularning koordinasion jihatdan boyligi va hali yaxshi o'rganilmaganligini bildiradi [4,6].

Ikki valentli oraliq metallar bilan bu ligandlar odatda  $M(HL)_2 A_2$ ,  $M(HL)A_2$  tarkibli molekulyar komplekslar yoki  $ML_2(L\text{-deprotonlangan ligand})$  tarkibli kompleks birikma hosil qiladi.

Molekulyar kompleks birikmalarda ligandlar chiziqli tautomer (I) shaklda ishtirok etib, IQ spektraskopik malumotlarga ko'ra [3-4,6] azometin guruh azot atomi va amid (tion) fragmenti kislorodi (oltingugurti) bilan koordinasion bog' hosil qiladi.

Aseton benzoilgidrazoni bilan platina(II) ionining hosil qilgan kompleks birikmasi kutilgandan qiziqarli holatni nomoyon qildi va koordinasion bog'lanish qoidasidan istisno holatda RSA natijalariga ko'ra quyidagi koordinasion tuzilishga ega ekanligini isbotladi:



## IX

Bu kompleksda ligadning  $Z' Z''$ -konfiguratsiyasi barqarorlashgan. Tautomerlarning 1,3,4-tiodiazolin (VI) shakldagi hech bir yaqin yoki tioasilgidrazon yoyinki tiosemikarbazon hosilalari uchun ham kompleks birikmalari olinmagan. Bu esa tautomerlarning (IV) va (V) formalarining o'ta barqaror besh azoli metallosikllarining hosil bo'lishiga olib keladi. Shu bilan birga birikmalar orasidagi geometrik va xelat hosil qiluvchanligi faqat  $EE'Z''$  va  $ZE'Z''$  larning o'ziga xosligi bilan ajralib turadi. Shu sababli ikkita xulosaga kelish mumkin:

Birinchisi – kompleks hosil qilish jarayonida organik ligandlarning 1,3,4-tiodiazolin tautomer shakli qayta guruhlanib, chiziqli tautomer holatga o'tadi.

Ikkinchisi – ligandlar E Z yoki Z Z konfiguratsion shakllarda [12,13] yoki aralashma shaklda bo'lib, besh a'zoli metall halqa hosil qiladi va qulay Z,Z' yoki E,E' konfiguratsion izomerlarga aylanadi.

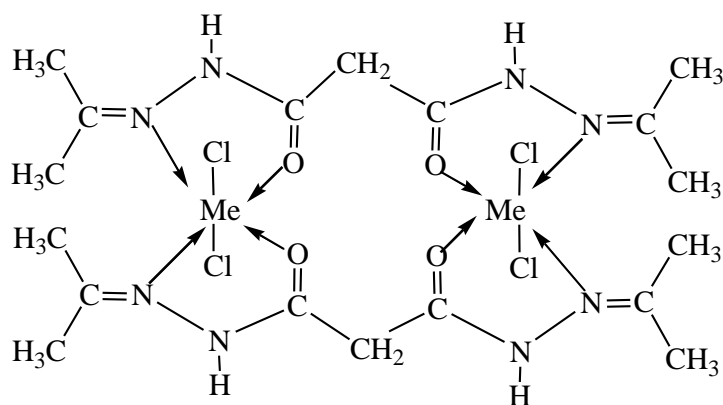
### 1.1.3. Monokarbonil birikmalar asilgidrazonlarining komplekslari

Asetonning malon kislotasi digidrazidi (VII) bilan marganes (II) xloridi va kadmiy (II) xloridi orasidagi koordinatsion birikmalari o'rganildi va sintez qilindi [14-22]. Bu kompleks birikmalar  $M(N_2L)Cl_2$  tarkibli asetonli ligandlar spirtli eritmasi bilan metall xloridlarining spirtli eritmasi 1:1 nisbatda aralastirib olindi. Olingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari dastlabki ligandlarning IQ spektrlari solishtirilganda ayrim o'zgarishlar kuzatiladi, masalan amid I tebranishlari  $20-40\text{ cm}^{-1}$  ga quyi chastotali sohaga siljigan va N-H bog'ining valent tebranishi aksincha  $20-50\text{ cm}^{-1}$  yuqori chastotali sohaga siljigan. Amalda tegishli tebranish chastotalarining bunday o'zgarishi asetosirka kislota etil efiri asilgidrazonlarning komplekslarida ham kuzatilgan [23], bu birikmalarda ligandning metall ioniga kordinatsion bog'lanishi azometin guruhining azot atomi va amid fragmentining kislorod atomi orqali amalga oshadi. Shuning uchun ham olingan  $M(N_2L)Cl_2$  kompleksidagi ligand azometin azotlari va ikkita amid kislorodlari hisobidan ikkita metall ionlari bilan kordinatsion bog' hosil qiladi deb

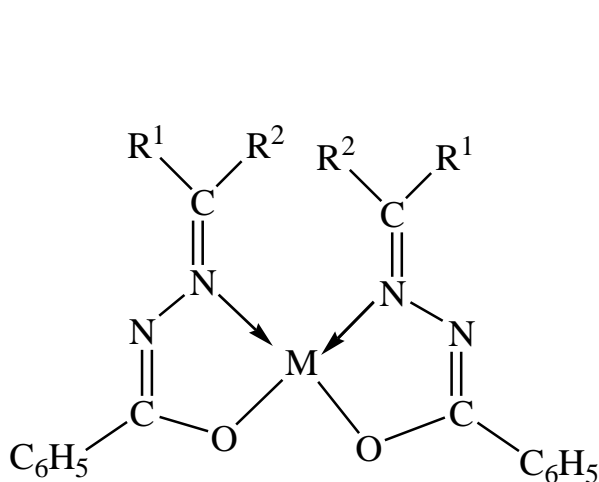
xulosa chiqarish mumkin.  $\text{Cd}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$  kompleksining  $\text{CD}_3\text{OD}$  eritmasidagi PMR spektrida metilen guruhi protonlari-dan  $\delta$  2.07 m.h. maydonda signallar qayd qilingan va ikkita metil guruhi protonlarining rezonanslashuvi  $\delta$  1.97 va 1.88 m.h. sohalarida kuzatiladi. Erkin ligandlarning eritmasidan olingan PMR spektridagi tegishli signallarga nisbatan kompleks birikma rezonans signallari birmuncha kuchli maydonga siljigan, bu hodisani kadmiy atomi 3d-elektronlarining diffuzion tasiri bilan izohlash mumkin. Olingan kompleks birikmalarning tuzilishini aniqlashda Styuart- Brigleb modelidan foydalanib olimlar shunday xulosaga kelishdiki, bir metall atomi birgina ligandning to'rtta kordinasion bog' hosil qilgan atom va kislorod atomlari qurshovida bo'lishi mumkin emas. Ularning fikricha yuqoridagi fikrni etiborga olib, olingan molekulyar kompleks birikma uchun qo'sh yadroli (IX) tuzilish mos keladi va undan azot hamda kislorod atomlari sis-kordinasion poliedr hosil qiladi. Endi keton va aldegidlarning aroilgidrazonlarining metallar bilan hosil qilgan ichki kompleks birikmalari haqidagi tegishli malumotlarni kurib chiqamiz. Ikki valentli oraliq metallarning ichk kompleks birikmari sis- va trans- tuzishlari shaklida bo'lishi mumkin.

Bundan tashqari,  $\text{R}^1$  va  $\text{R}^2$  o'rinbosarlarning har xil bo'lishi oqibatida azometin bog'i atrofida yangi izomerlar vujudga keladi. Bunday izomerlar olimlarning [24] ish jarayonida olingan ko'rinadi.

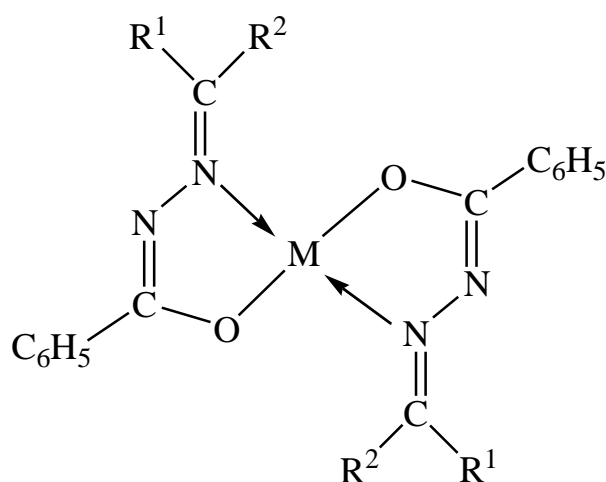
Benzoy aldegidi asilgidrazonining mis(II) ionini bilan olingan yashil rangli kompleksi ( $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ ) *anti-trans*- konfigurasiyaga ega, tarkibi xuddi shunday bo'lgan ammo ranggi jigari kompleks uchun *sin-anti*-konfigurasion ( $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ) shakl mos keladi.



X



XI



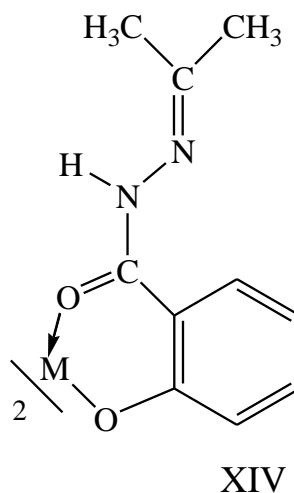
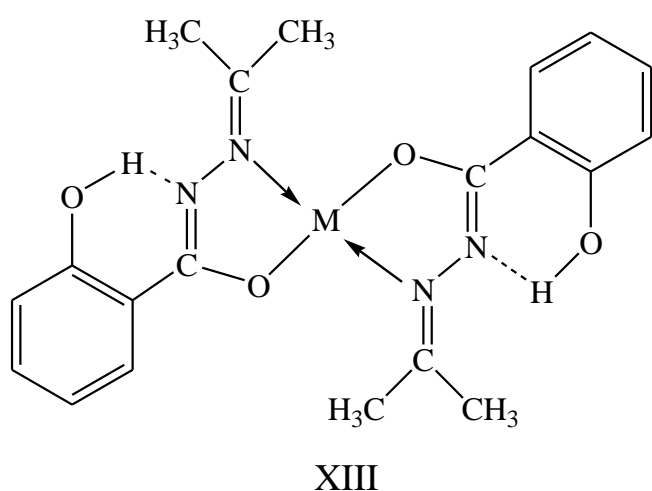
XII

Akademik N.A. Parpiev o'z shogirdlari va safdoshlari bilan [25] aldegid va ketonlarning benzoilgidrazonlari asosidagi misli komplekslarini EPR usulida atroflicha o'rganishgan. Bu komplekslarning xloroform va toluoldagi eritmalaridan xona haroratida olingan spektrlar to'rtta o'ta nozik struktura chiziqlaridan iborat. Ularning intensivligi va konstantasi turlicha bo'ldi. Bu mis(II) ioni yadrosining spin qiymati ( $J=3/2$ ) ga mos keladi. O'ta nozik strukturaning intensivligi katta eng ingichka chiziqda ( $m_j= 3/2$ ) beshta komponentdan iborat, nisbiy intensivligi 1:2:3:2:1 kabi bo'lgan qo'shimcha o'ta nozik struktura qayd etiladi, bu qo'shimcha o'ta nozik struktura mis(II) ioni koordinasion qurshovidagi bir-biriga *trans*-holatda joylashgan ikkita o'zaro ekvivalent azot donor atomlarining 77 K haroratda muzlatilgan namunalaridan olingan EPR spektrlarida

parallel va perpendikulyar orientasiyadagi o'ta nozik struktura chiziqlari yaxshi ajraladi. Umuman olganda EPR spektrining parametrlari bu kompleks uchun *trans*-tekis-kvadrat tuzilishdagi (X) formulaga mos kelishini isbotlaydi.

Kompleks birikmalarning toluldagi eritmasiga kuchli donor xossali erituvchilar (DMSO, DMFA, Py) EPR spektrining shakli o'zgaradi; g-faktor qiymati ortadi va o'ta nozik struktura qiymati kamayadi, bulardan tashqari spektrning kuchli maydondagi to'rtinchi komponentida ichki azot atomlaridan qayd etilgan o'ta nozik struktura chiziqlari yo'qoladi. EPR spektridagi parametrlarining bunday o'zgarishi tekis-kvadrat tuzilishidagi koordinasion qurshov o'rtacha oksial holatga erishuvchi molekulasining koordinasiyalanishi natijasida 1:1 nisbatdagi yangi addukt hosil bo'lishini va kvadrat piramida tuzilishidagi koordinasion qurshov paydo bo'lishidan dalolat beradi. Azot atomlaridagi qo'shimcha o'ta nozik struktura yo'qolishi dastlabki kompleks bilan hosil bo'lgan addukt orasida muvozanat paydo bo'lishini va mis atomining kvadrat tekisligidan oksial holatdagi donor erituvchi tamonga siljishi bilan tushuntiriladi.

Aseton salitsilgidrazoni asosida olingan mis(II) [26-27], nikel (II) [26] va kobalt(II) [26] ichki kompleks birikmalari potensial jihatdan besh azoli (XI) va olti azoli (XII) metall halqa tutgan tuzilishga ega bo'lishi mumkin:





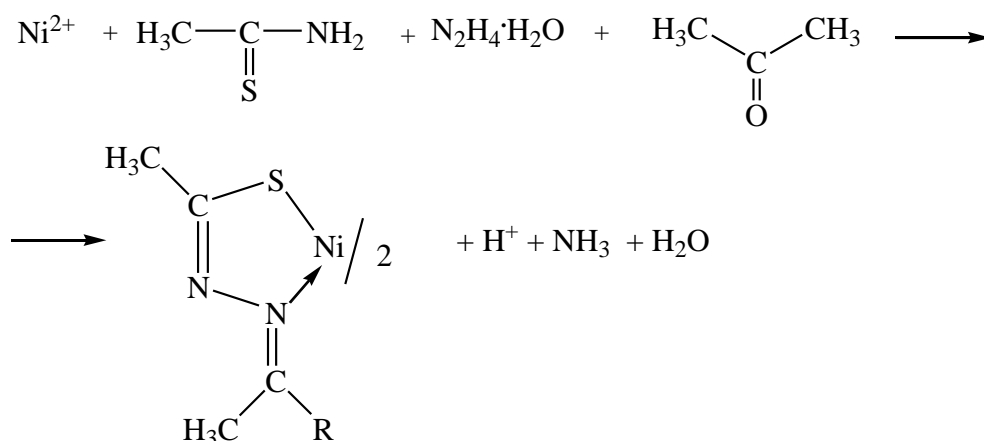
Mis(II) komplekslari (X) EPR spektrlarining parametrlari

Birikmalar R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>	Erituvchilar	g ±0.001	a <sub>cu</sub> ±1e	a <sub>n</sub> ±0.1e	g'' ±0.003	A±3 <sub>e</sub>
H H	toluol	2.100	91	11.3		
H C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	toluol	2.115	70	10.5		
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	toluol	2.114	78	12.3	2.223	181
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	tol-etanol	2.121	72	-	2.225	168
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	tol-DMFA	2.125	72	-	2.252	167
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	tol-DMSO	2.125	70	-	2.249	172
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	DMSO	2.132	68	-	2.249	172
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Toluol-Ru	2.129	61	-	2.258	167
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Ru	2.134	61	-	2.258	167

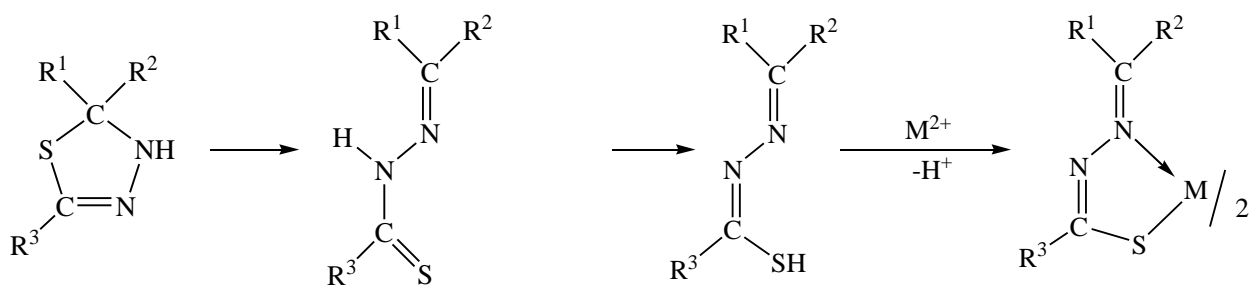
Dastlabki ligand bilan misli kompleks birikmalarining IQ spektrlari solishtirilganda  $3300 \text{ cm}^{-1}$  sohada qayd qilingan  $\nu_{(N-N)}$  valent tebranish chastotasi va  $1640 \text{ cm}^{-1}$  sohadagi  $\nu_{(S=O)}$  yutilish yo'qoladi, ammo ichki molekulyar vodorod bog' hosil qiluvchi gidroksil guruhiga xos valent tebranishlari saqlanib qoladi. Shu malumotlar asosida kompleks birikma uchun XI tuzilish formulasi taalluqli bo'ladi. Bu xulosalarning to'g'riligini ayni shu kompleks birikma RSA natijalari [27] asosida to'liq o'z isbotini topdi va uning amalda tekis- kvadrat (XI) tuzilishi yana bir marta aniqlandi.

#### 1.1.4. Monokarbonil birikmalar tioasilgidrazonlarining kompleks birikmalari tuzilishi

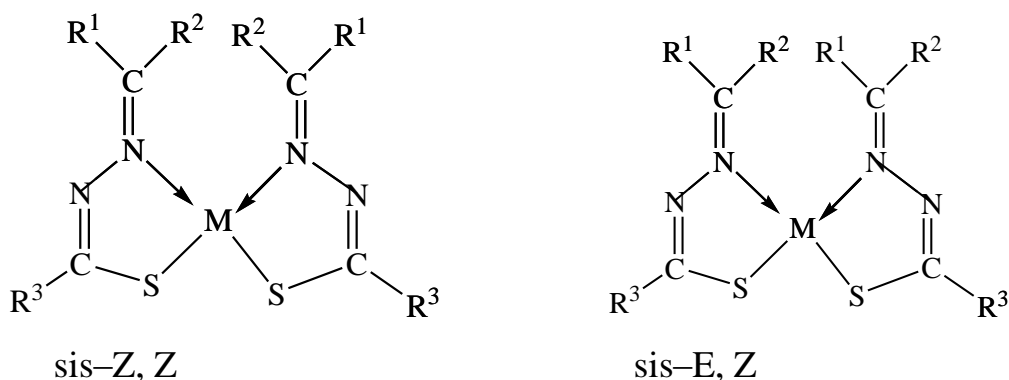
Ketonlarning tioasilgidrazonlari asosida kompleks birikmalar ancha ilgari sintez qilingan bo'lsa ham [28, 29] oddiy aldegidlar hosilalari bilan bu xildagi ichki kompleks birikmalar endigina olindi va o'rganish boshlandi [2, 5]. Masalan, aseton va asetofenon tioasilgidrazoni asosidagi nikel (II) kompleks birikmasi tegishli ketonlar bilan gidrazin-gidrit, tioasetamid va nikel (II) tuzi eritmalari ekvimolyar nisbatda aralashtirib, templat usulida sintez qilindi [29]:

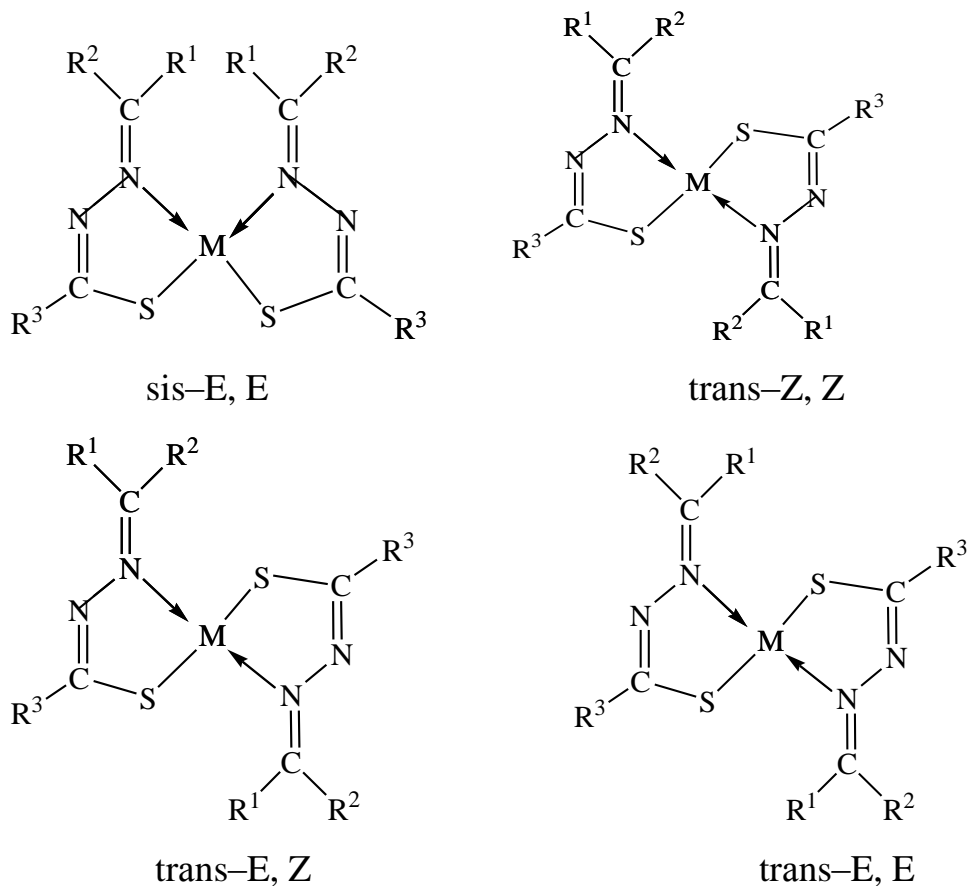


Barcha ikki valentli metallarning kompleks birikmalari  $\text{ML}_2$  (L-monodeprotonlangan ligand qoldig'i) tarkibiga ega bo'lib, ulardagi ligand qoldig'i N, S – atomlari orqali bidentat bog'langan. Aldegid va ketonlarning dastlabki tiobenzoilgidrazonlari halqali tautomer (VI) shaklda ekanligini [17-18] inobatga olinganda kompleks hosil bo'lish jarayonida 1,3,4-tiodiazolin tiogidrazoni tautomer shakl orqali halqa-chiziqli qayta guruhlashadi:



Bir-biridan farq qiluvchi  $\text{R}^1$  va  $\text{R}^2$  o'rinbosar tutgan tekis-kvadrat tuzilishdagi birikmalar uchun olti xil stereoizomerlar bo'lishi mumkin:





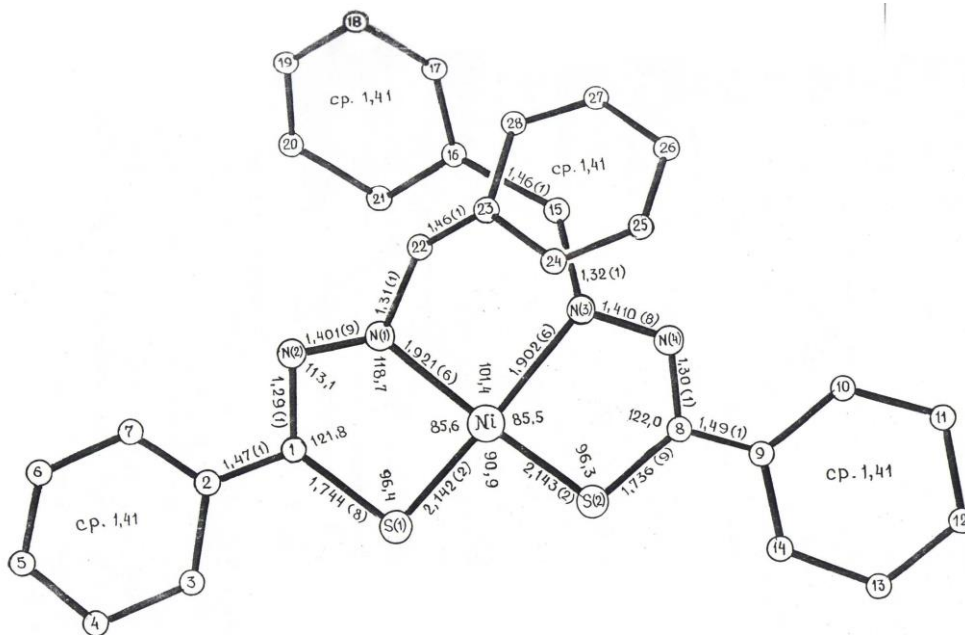
### XV

Tetraedr tuzilishdagi kompleks birikmalar uchun *sis-trans* izomeriya ayniya holatga o'tadi, yani ular orasidagi yo'qoladi va izomeriya azometin ( $R^1, R^2$ )  $C=N$  bog'iga nisbatangina saqlanib qoladi. 2-jadvalda nikel va mis (II) kompleks birikmalari uchun RSA usuli bilan topilgan asosiy kristallografik parametrlari keltirilgan. Benzoy aldegid tiobenzoilgidrazoni [5] va asetofenon tioatsetilgidrazoni [28] asosida olingan nikel(II) kompleks birikmalari *sis-ZZ*-tuzilishga ega ( $R^1=H, CH_3; R^2=C_6H_5; R^3=CH_3, C_6H_5$ ). Bir qarashda bunday stereoisomer shakllarning mavjudligi juda qiziq va g'ayrioddiy tuyuladi, chunki bir-birining ro'parasida turgan ikkita fenil halqalari orasida katta fazoviy o'zaro itarishuv kuchlari mavjuddek ko'rinadi. Ammo, aslini olganda, kompleks birikmaning molekulasida tetraedrik og'ish kuzatiladi va pirovard natijada benzol halqalari fazoviy jihatdan bir-biri bilan o'zaro itarish kuchini sezmaydi. Ikkita besh azoli metall halqalar orasidagi fazoviy burchak  $R^1=H, R^2=R^3=C_6H_5$  bo'lgan kompleks birikma uchun  $20,6^\circ$  va  $R^1=R^3=CH_3; R^2=C_6H_5$  kompleks uchun  $19^\circ$  ga

teng.  $R^1=R^3=CH_3$ ;  $R^2=C_6H_5$  o'rinbosarlari tutgan kompleks birikma metall halqalari orasidagi burchakning kattalashuvi oqibatida S(1)–Ni–N(3) o'qlari bo'yicha  $21,6^\circ$  tashkil etadi [28].

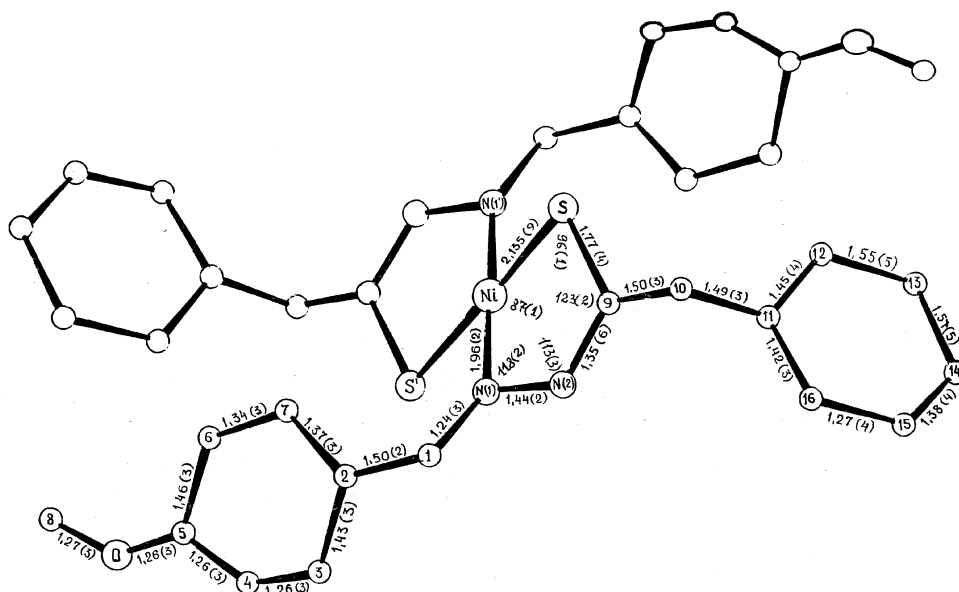
Besh azoli metall halqalaridagi (XIV) atomlarining “o'rtacha” tekislikdan og'ishi  $R^1=H$ ,  $R^2=R^3=C_6H_5$  o'rinbosarlari kompleks uchun  $0,16 \text{ \AA}$ , o'rinbosarlari  $R^1=R^3=CH_3$ ;  $R^2=C_6H_5$  bo'lgan kompleksda  $0,60 \text{ \AA}$  gacha bo'ldi [28]. Har shakl komplekslardagi xelat ichi burchaklaridan S–Ni–N ( $85^\circ$ ) burchagi xelatlararo S–Ni–S ( $91^\circ$ ) va S–Ni–N ( $102^\circ$ ) burchaklaridan ancha kichik.  $R^1=H$ ,  $R^2=R^3=C_6H_5$  o'rinbosarlari kompleks malekulasidagi S(8)–S(9) va N(3)–C(15) kabi burilish burchaklari  $13,7$  va  $10,6^\circ$  ga teng bo'ldi, ikkinchi ligand qoldig'i bu xildagi burchaklar S(1)–S(2) va N(3)–S(22) bog'lari bo'yicha tegishli ravishda  $2,2$  va  $8,4^\circ$  ga teng.

RSA natijalariga ko'ra anis aldegidi feniltioatsetilgidrazoni asosidagi nikel(II) va mis(II) komplekslari ( $R^1=H$ ,  $R^2=4-CH_3OCH_4$ )  $R^3=C_6H_5$  uchun butunlay boshqacha, yani *trans-Z,Z* va *trans-E,E* tuzilishga ega ekan. Asosiy valent burchaklari haqidagi ma'lumotlar 2- va 3-rasmlar keltirilgan.



**1-rasm. Benzaldegid tiobenzoilgidrazoni nikel(II) kompleksi strukturasi**

Tiobenzoilgidrazonlar va feniltioatsetilgidrazonlar hosilalarning asosida olingan ichki kompleks birikmalar tuzilishidagi har xilliklar keyingi komplekslar uchun  $\pi$ -akseptorlik tasiri fenil halqasi tamonidan metallgacha etib bormasligi bilan izohlanadi va o'z navbatida [30], oraliq metallarning oltingugurt tutgan ichki kompleks birikmaning *sis*-tuzilishining barqarorligiga olib keladi. Bu kki kritall molekulalari uchun  $S_2$  kristallografik simmetriya o'qiga ega. Yuqorida muhokama qilingan *sis-Z,Z*-tuzilishidagi nikelli komplekslardagidek bularda ham Ni–S bog' kattaliklari amalda bir xildir. 4-jadval ma'lumotlariga ko'ra har ikki kompleks birikmalarining besh azoli metall halqasi "konvert" shakliga o'xshaydi. Ayni shu xil ligandlarning mis(II) ioni bilan hosil qilgan komplekslari qat'iy tekis tuzilishga ega va besh azoli halqalar ham bir tekislikda joylashgan (5-jadval).



**2-rasm. Anisaldegid feniltioatsetilgidrazoni Ni(II) kompleksi strukturasi**

Nikel(II) va mis(II) komplekslari (XIII) solishtirilganda birinchi kompleks birikmalar uchun xelat ichidagi burchaklar xelatraro burchaklarga juda yaqin, shu ligandning ikkinchi kompleks birikmasi uchun xelat ichi burchaklari tashqi xelat burchaklaridan birmuncha kichik. Kompleks birikmalar konfigurasion tuzilishida bir qaraganda juda kichik o'zgarishlar kiritilishi (masalan, fenil halqasi o'rniga

benzil radikali) keskin o'zgarishlarga olib keladi, bu o'z navbatida aldegid va ketonlar tioasilgidrazonlari asosida sintez qilingan har bir nikel va mis kompleks birikmalarining fazoviy tuzilishini chuqur o'rganishni taqoza qiladi. Shuning uchun ham asetontiobenzoilgidrazoni bilan olingan nikel(II) va mis(II) kompleks birikmalari sintez qilindi va ularning monokristallari o'stirilib, RSA usuli bilan talqin etildi[6, 29, 30].

Aseton tiobenzoilgidrazoni asosida olingan nikel(II) kompleks birikmasi (4-rasm, 6-jadval) *sis*-tetraedrik og'gan tuzilishiga ega. Ikkita metall halqa orasidagi fazoviy burchak  $37.29^\circ$  ga teng. Demak, bu natijalardan shu narsa aniqlandiki, fenil halqasi o'rniga metil guruhining kiritilishi (benzoy aldegidi o'rniga aseton olinganda) kompleks molekulasidagi tetraedrik og'ishni ikki martagacha oshiradi. Ammo har holda birikmaning diamagnit xossasi saqlanib qoladi. Olingan komplekslarning diamagnit xossasini paramagnitlikka aylan-tirish uchun tetraedrik og'ish burchagi  $90^\circ$  ga yaqin bo'lishi lozim.

2-jadval

Benzoy aldegidi tiobenzoilgidrazoni nikel(II) kompleksi strukturasi  
atomlarning "o'rtacha" tekislikdan og'ishi

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

Izoh: \* – Bu atomlar tegishli tekislik doirasiga kirmaydi

Anis aldegidi feniltioatsetilgidrazoni nikel(II) kompleksi strukturasiidagi  
atomlarning “o’rtacha” tekislikdan og’ishi

Atom va uning og’ishi, Å						
S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	Ni*		
0.01	-0.02	0.04	-0.04	-0.67		
C(II)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(10)*
0.02	0.03	0.04	-0.09	0.09	-0.02	-0.02
Ni(I)	S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	C(10)*	C(I)
0.02	-0.18	-0.20	0.04	0.16	0.22	-0.58
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(I)*
-0.01	0.01	-0.02	0.01	-0.01	0.01	-0.02

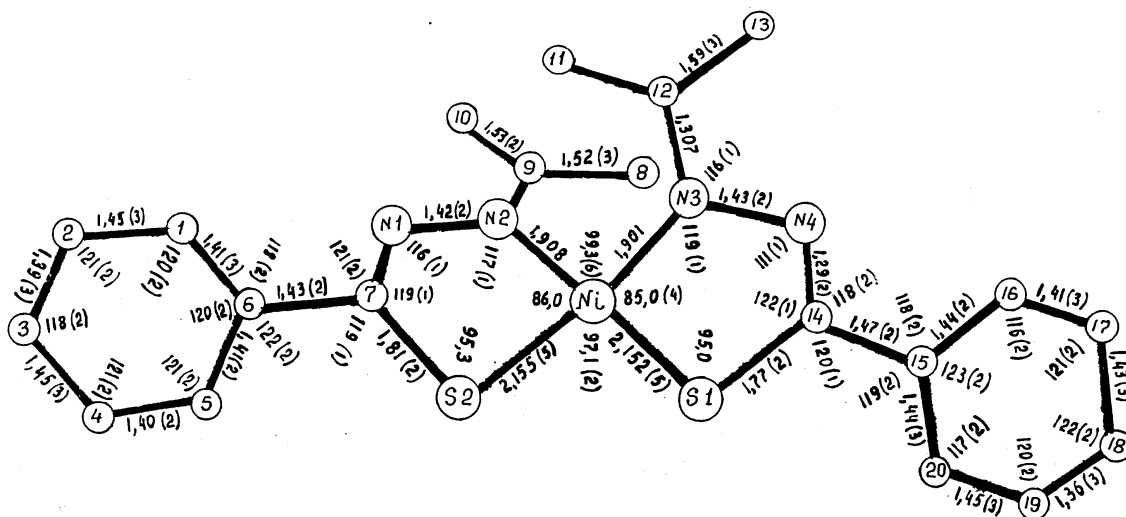
Izoh: \* – Bu atomlar tegishli tekislik doirasiga kirmaydi

Anis aldegidi feniltioatsetilgidrazoni mis(II) kompleksi strukturasiidagi atomlarning  
“o’rtacha” tekislikdan og’ishi

Atom va uning og’ishi, Å						
Cu	S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	C(I)*	C(10)*
0.00	0.00	0.00	0.01	-0.01	-0.01	-0.02
S(I)	N(I)	N(2)	C(9)	Cu*		
0.00	-0.00	-0.01	-0.01	0.00		
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(I)*
0.00	-0.03	0.03	0.00	-0.02	0.02	0.06
C(II)	C(12)	C(13)	(14)	C(15)	C(16)	C(10)*
0.02	-0.09	0.10	-0.07	0.05	0.03	0.11

Izoh: \* – Bu atomlar tegishli tekislik doirasiga kirmaydi

Bu olingan ma’lumotlar asosida shunday xulosa chiqarish mumkinki, ligandlarning azometin fragmentidagi o’rinbosarlar metil guruhidan ham katta hajmdagisi bilan almashtirilganda, bu komplekslar diamagnetizmdan paramagnit holatga o’tadi.



3-rasm. Aseton tiobenzoilgidrazoni nikel (II) kompleksi strukturasi.

5-jadval

Aseton tiobenzoilgidrazoni nikel(II) kompleksi strukturasiidagi atomlarning  
“o’rtacha” tekislikdan og’ishi

Atom va uning og’ishi , Å					
Ni*	S(I)	S(2)	N(2)	N(3)	
0.00	-0.34	0.34	-0.38	-0.39	
S(1)	N(3)	N(4)	C(14)	Ni*	
-0.01	0.05	-0.07	0.04	-0.32	
S(2)	N(I)	N(2)	C(7)	Ni*	
-0.01	-0.08	0.05	0.04	-0.31	
Ni	S(2)	N(3)	N(4)	C(14)	
-0.23	0.10	0.13	-0.04	0.03	
C(I)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
-0.02	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.02
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)
0.03	-0.02	0.02	-0.03	0.03	-0.03

Izoh: \* – Bu atomlar tegishli tekislik doirasiga kirmaydi



Aseton tiobenzoilgidrazoni mis(II) kompleksi strukturasidagi atomlarning  
“o’rtacha” tekislikdan og’ishi

Atom va uning og’ishi , Å					
Cu	S(I)	S(2)	N(2)	N(3)	
0.00	-0.65	0.67	0.73	-0.75	
S(2)	N(3)	N(4)	C(14)		
0.00	0.00	-0.01	0.01		
S(I)	N(I)	N(2)	C(7)		
0.00	-0.01	0.00	0.01		
Cu	S(I)	N(I)	N(2)		
-0.04	0.03	-0.03	0.05		
Cu	S(2)	N(3)	N(4)	C(14)	
0.09	-0.09	-0.10	0.03	0.07	
C(I)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C(15)	C(16)	C(17)	C(18)	C(19)	C(20)
0.00	0.01	-0.02	0.01	0.00	0.00

Izoh: \* – Bu atomlar tegishli tekislik doirasiga kirmaydi

6-jadval qiymatlaridan ko’rinadiki, nikel(II) ioni atrofidagi besh azoli metall halqa hosil qilgan atomlardan o’tkazilgan “o’rtacha” tekislikka nisbatan nikel atomi taxminan 0.31-0.32 Å bir tamonga “chiqadi”. Bundan shunday xulosa chiqarish mumkinki, ilgari tahlil qilingan asetofenon tioatsetilgidrazoni asosida olingan (benzaldegid tiobenzoilgidrazoni bilan) kompleks birikmalardek bu ko’rilayotgan kompleks birikmaslarda ham besh azoli metall halqalar “konvert” tipida qisman og’gan. Ko’rib chiqilgan nikel(II) kompleks birikmasidek, o’xshash tarkibli mis(II) kompleks birikmasi undan farqli ravishda tetraedrik og’gan *trans*-konfiguratsiyaga ega (5-rasm, 7-jadval). Fikrimizning to’g’riligini tasdiqlovchi kattalik mis kompleks birikmasi-dagi ikkita besh azoli metall halqa orasidagi burchak ( $58.55^{\circ}$ ) tegishli nikelli kompleks birikmasidagi xuddi shunday burchakdan ( $37.29^{\circ}$ ) keskin farq qiladi. Shu bilan birga 7-jadval malumotlaridan ko’rinadiki, mis(II) kompleks birikmasidagi besh azoli metallhalqalar, nikelli komplekslardan farqli ravishda,

ilgari tahlil qilingan mis(II) kompleks birikmalaridan (3-rasm, 5-jadval) amalda tekisligicha qolmoqda. Shunday qilib,  $R^1$ ,  $R^2$ , va  $R^3$  o'rinbosarlarining o'zgarishi oqibatida mis(II) kompleks birikmalaridagi metallhalqalar tekisligicha qolsa ham *trans*- tetraedrik og'gan konfigurasiyaga ega bo'ladi. Kompleks birikmalarning tuzishi-dagi bunday o'zgarishlar ularning donor asoslarga nisbatan reaksiyon qobiliyatini keskin o'zgatiradi.

7-jadval

Aldegidlar va ketonlarning Cu(II) tioasilgidrazonli komplekslarining EPR spektrlari parametrlari va MO koeffisientlari

Toluoldagi eritmasi

Birikmalar			$g \pm 0.001$	$a_{Cu}$ $10^{-4} \text{sm}^{-1}$	$a_N \pm 0.2e$	$\alpha^2$	$\alpha'^2$
$R^1$	$R^2$	$R^3$					
H	$C_6H_5$	$C_6H_5$	2.068	71.5	15.8	0.63	0.35
H	$C_6H_5$	4- $CH_3OC_6H_4$	2.068	72.7	15.9	0.65	0.36
H	$C_6H_5$	2,6,- $Cl, O_2C_6H_3$	2.071	65.2	15.3	0.62	0.34
$CH_3$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	2.066	67.1	9.4	0.61	0.21
$CH_3$	$C_6H_5$	$C_6H_5$	2.068	62.0	9.5	0.58	0.21

Piridindagi eritmasi

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

Aldegid va ketonlarning tioasilgidrazonlari asosida olingan mis(II) kompleks birikmalarining EPR spektrlarining parametrlari va ular asosida hisoblab topilgan mis-ligand bog'ining kovaletlik darajasini ifodalaydigan molekulyar orbitallarning koeffisientlari  $\alpha^2$  va  $\alpha'^2$  kattaliklari 8- jadvalda keltirilgan. Bu qiymatlaridan eng avval kompleks birikma molekulasida tarkibidagi  $R^3$  o'rinbosarlarining donor-akseptorlik xossalari EPR spektrlarining o'ta nozik struktura, qo'shimcha o'ta nozik struktura va  $\alpha^2$  va  $\alpha'^2$  koeffisientlarini belgilaydigan mis-ligand bog'ining

kovalentlik darajasiga sezilarli tasir etadi. Monokarbonil birikma hosilalaridagi protonning metoksil guruhi bilan almashinishi natijasida mis-ligand bog'ining kovalentlik darajasini oshiradi, aksincha agar ular tarkibidagi ikkita proton nitroguruh va xlor atomi kabi elektronakseptor guruhlarga almashtirilsa, mis-ligand bog'ining kovalentlik darajasi keskin kamayadi [6,29,30].

Aldegid hosilalaridan farqli ravishda ketonlarning tioasilgidrazonlariga o'tganimizda EPR spektridagi g-faktor qiymatlari aytarli o'zgarmasa xam, o'ta nozik struktura va qo'shimcha o'ta nozik struktura konstantalari keskin kamayadi, shu bilan kovalentlik darajasi ( $\alpha'^2$ ) koeffisienti ham kamayadi. Olib borilgan RSA tadqiqotlaridan toluoldek qutbsiz erituvchidagi EPR spektri pramatrlaridagi bunday o'zgarishlarni koordinasion qurshovlar orasidagi og'ish burchagining kattalashuvi belgilaydi, bunda mis (II) ionining toq elektroni va ligand qoldig'i donor atomlari orasidagi delokallashuv keskin kamayib ketadi.

Toluol va piridin eritmalarida olingan EPR spektrining parametrlari solishtirilganda ancha qiziqarli malumotlar beradi. 8- jadval kattaliklaridan ko'rinadiki, aldegid hosilalari bilan olingan kompleks birikmalarning toluoldagi eritmasidan piridinli eritmaga o'tganda, ular kristall holda ham toluolda ham tekis tuzilishini saqlab qoladi va g-faktor qiymati oshib, o'ta nozik struktura qiymati keskin kamayadi. Bu o'z navbatida mis(II) ioni koordinasion qurshovi o'zgarganini, yani kompleks birikma bilan piridin orasida addukt hosil bo'lganini ko'rsatadi. Bu kompleks birikmalardan farqli ravishda keton hosilalari asosidagi komplekslarning toluoldagi va piridindagi eritmalarining EPR spektri parametrlarida o'zgarish sezilmaydi. O'z-o'zidan tushunarliki, bu eritmada piridin va kompleks birikma orasida addukt hosil bo'lmaydi. Shu narsa ravshanki, ketonli hosilalar orasidagi mis(II) kompleks birikmalarining tetraedrik og'ishi oqibatida piridin molekulasi bilan mis(II) orasida qo'shimcha koordinasion bog' hosil bo'lishiga imkon bermaydi.

Shunday qilib, aldegid va ketonlarning tioasilgidrazonlari bilan olingan mis(II) kompleks birikmalarining tuzilishi ularning donor asoslarga nisbatan

reaksion qobiliyatini bevosita belgilaydi. RSA talqini natijalariga ko'ra, aldegid hosilalari asosidagi kompleks birikmalar *trans*-planar tuzilishga ega bo'lgani uchun adduktlar hosil qiladi (3-rasm). Tetraedrik og'gan, *sis-trans* tuzishdagi kompleks birikmalar addukt hosil qila olish qobiliyatini to'liq yo'qotadilar (5-rasm).

Bir tarafdin aldegidlarning tioasilgidrazonlari, ikkichi tarafdin ketonlar-ning hosilalari asosidagi mis(II) kompleks birikmalarining reaksiyon qobiliyati orasidagi bunday prinsipial farq tuzilishi bir- biriga ancha yaqin bo'lgan koordinasion birikmalarning piridin kabi donor asoslarga nisbatan reaksiyon qobiliyatini aniqlashga imkon beradi. Addukt bo'lmasligi bilan birga EPR spektri parametrlaridan o'ta nozik struktura konstantalarining nisbatan kichik qiymati komplekslarning tetraedrik tuzishi haqida aniq malumotlar beradi.

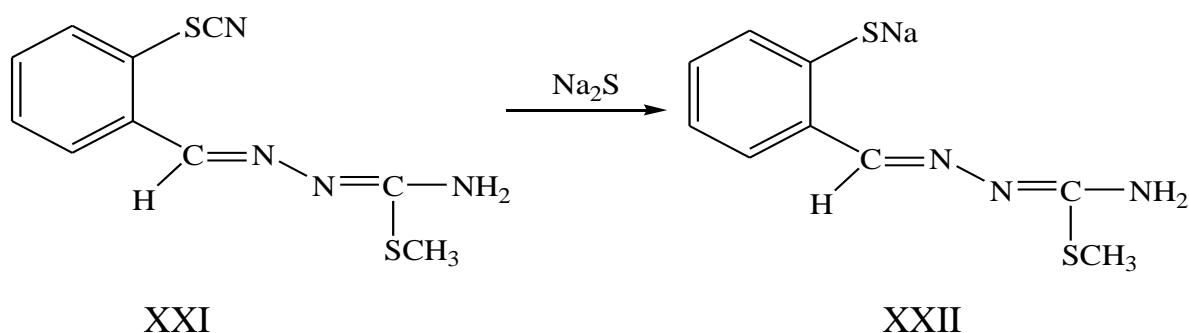
## **1.2. Nikelning S- metilizotiosemikarbazid va *orto*-merkaptobenzaldegid asosidagi $N_2S_2$ , $N_2OS$ donor atomli ligandlari bilan koordinasion birikmalari**

Oraliq metallarning tetradentant ligandlar; o-oksibenzaldegid yoki  $\beta$ -diketonlarning S-alkilizotiosemikarbazidlari bilan kondensailanish mahsuloti templat usuli bilan olinishi ilgari [31-33] amalga oshirilgan edi. Bunday kompleks birikmalar [masalan: XVI, XVII,  $X=O$ ] koordinasion tugun  $MN_2O_2$  shaklida bo'ladi:

S-alkilizotiosemikarbozidlar bifunksional aldegid va ketonlar bilan kondensatlanishi umumiy xarakter ega bo'lib, ular kompleks birikma hosil qilish uchun dastlabki xelat blok sifatida foydalanish mumkinligi haqida [4] ishda xulosa chiqarilgan edi.[34] da ko'rsatilishicha ilgari muhokama qilingan usulda *orto*-rodanobenzaldegid ishtirokida yangi tipdagi kompleks birikmalar (III) sintez qilish mumkin. Yuqorida keltirilgan templat sintez usullarining muvaffaqiyatli chiqish sabablari shundaki, *orto*-rodanobenzaldegid natriy sul'fidi ishtirokida birlamchi aminlar va metallar asetatlari bilan tetradentant ligand sifatida  $MN_2O_2$

koordinasion qurshovli ichki kompleks birikma (XVI, X= O va XVII) hosil qiladi [35-39]:

*Orto*-rodanobenzaldegidning S-metilzotiosemikarbazoni (XXI) Na<sub>2</sub>S va (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni bilan metanolda o'zaro tasir etilganda nikel(II) kompleks birikmasi [(XVI), X= S, M=Ni, (R=CH<sub>3</sub>)] olinadi. (XVIII) uchun taxminiy S-metilzotiosemikarbazonning *orto*-merkaptobenzaldegid (XXII) ning natriyli tuzi, (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni bilan bosqichma-bosqich va so'ngra atsetilaseton bilan kondensatlanishi *orto*-chumoli efirida olib boriladi:



*Orto*-rodanobenzaldegid va uning S-metilzotiosemikarbazoni asosida olingan kompleks birikmalarning element analizi va mass-spektrometrik tahlil natijalari (XVI) va (XVIII) formula to'g'ri kelishini ko'rsatadi. (XVI) va (XVIII) kompleks birikmalarning IQ spektrlarida metall-xelat halqaning azometin guruhiga xos bo'lgan azometin guruhining xarakteristik S=N valent tebranish chastotalari [35-39] qiymatlari quyi chastotali sohaga siljiydi va 1587 (I), 1590 sm<sup>-1</sup> (XVIII) sohada kuzatiladi, bu chastota o-rodanobenzaldegidning S-metilzotiosemikarbazoni uchun 1650sm<sup>-1</sup> sohada qayd qilingan. Bundan tashqari erkin uchun xos bo'lgan NCS (2140sm<sup>-1</sup>) va NH (3300-3500sm<sup>-1</sup>) guruhlarinig tebranishlari ham ichki kompleks birikmalar (I va III) uchun qayd qilinmaydi. Olingan kompleks birikma (XVI) CDCl<sub>3</sub> eritmasidagi PMR spektrida CCH<sub>3</sub> guruh protonlari δ 2.79 m.h. maydonda, N=CH guruhidagi protonlardan δ 8.76 va 8.88 m.h. oralig'ida kuzatilsa, tegishli signallar (III) kompleks birikmasi uchun δ 2.70, 8.23 va 8.46 m.h. maydonlarda qayd qilinadi.

Bularning barchasi olingan metallarning tekis-kvadrat tuzilishi va diamagnit hosila ekanligidan dalolat beradi. Bu kompleks birikmalar (XVI va XVIII) barqaror bo'lganligi uchun vakuumda qizdirilganda parchalanmasdan gaz holatiga o'ta oladi va ularni mass-spektrometriya usuli bilan tahlil qilishga imkon beradi. Ikkala modda uchun ham molekulyar ion va  $[M]^{2+}$  uchun xarakterli spektr cho'qqilari beradi va bu ularning elektron oqimi tasiriga o'ta bardoshliligini ko'rsatadi.

Modda dastlab S-  $[M-SH]^+$ ,  $[M-SCH_2]^+$ ,  $[M-SCH_3]^+$ ,  $[M-HN-CSCH_3]^+$  kabi bo'lakli ionlar hosil qilib ajraladi.

Yuqoridagilardan olingan metall-xelat kompleksda  $MN_2S_2$  va  $MN_2OS$  tugunda M-S bog' bo'lishi bilan farqlanadi deb xulosa qiladi.

### **1.3. Salitsil aldegidni sianatsetilgidrazonlari bilan mis(II), kobalt(II) va nikel(II) ionlarining kompleks birikmalari**

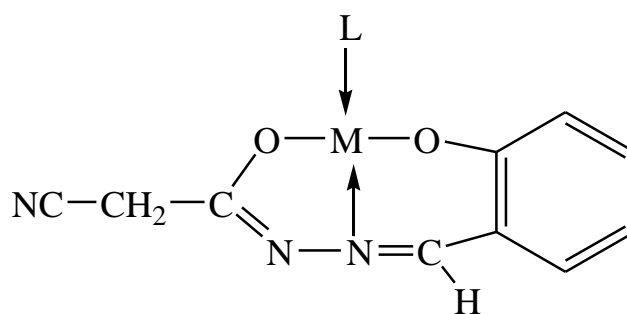
Atsetilgidrazin hosilalari masalan, sianatsetilgidrazin kompleks birikmalar sintezi jarayonida hosil bo'lish sharoitiga bog'liq ravishda ichki sferada ikki xil tautomer holda ishtirok etadi (XVI, XVII). Salitsil aldegidning sianatsetilgidrazoni asosida yangi ligand bilan kompleks hosil qilishi olimlarda katta qiziqish uyg'otdi. [40] ishda salitsilaldegidning gidrazoni Cu(II), Co(II) va Ni(II) bilan kompleks birikmalari sintezi va xossalari muhokama qilingan. Salitsil aldegidni sianatsetilgidrazoni dastlabki ikki moddaning kondensatlanishi bilan olinadi.

Olingan  $M(H_2L)X_2 \cdot nH_2O$ ,  $M(H_2L)_2X_2 \cdot nH_2O$  kompleks birikmalarning IQ spektrlari erkin holdagi  $H_2L$  ligandining elektroni bilan solishtirilganda shu narsa aniqlandiki, organik ligand molekulasida markaziy ion bilan karbonil va gidroksil guruhlari kislorod atomlari hamda azometin guruhining azot atomi yordamida tridentant-halqali bog' hosil qilgan. Mis, nikel atomlarining sul'fatli va nitratli kompleks birikmalarining IQ spektrlari tahlil qilinganda kislota qoldig'i anionlarining faqat tashqi sferada joylashganligi isbotlandi. Kompleks birikmalarning magnit xossalari o'rganilganda  $Ni(H_2L)X_2 \cdot nH_2O$  kompleksi

diamagnit,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  kompleksi paramagnit ( $\mu_{\text{eff}}=1,8-2,4$  B.M.) zarracha ekanligi aniqlandi. Haqiqatdan ham ularning suvli eritmalaridagi molyar elektr o'tkazuvchanligini tekshirilganda 1:2 nisbatdagi uchta ioni bor elektrolit ekanligi qayd etildi.

Spektral tadqiqotlar va termogravimetrik tahlil natijalari hamda olingan kompleks birikmalarning tarkibiga ko'ra kobalt(II) va nikel(II) ionlarining  $\text{M}(\text{H}_2\text{L})_2\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  komplekslari oktaedrik, biroq  $[\text{M}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Ni}$ ) birikmalari tekis-kvadrat tuzilishi bilan farqlanadi. Mis(II) va nikel(II) tuzlari bilan salitsilaldegidi sianatsetilgidrazoni kuchsiz ishqoriy muhitda reaksiyaga kirishsa, qizg'ish-jigar rangli  $\text{NiL}(\text{NH}_3) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  va yashil rangli  $\text{CuL} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleks birikmalari ajratib olindi. Bu kompleks birikmalar suvda va oddiy organik erituvchilarda erimaydi. Yangi moddaning IQ spektrlari tahlil etildi, effektiv magnet moment qiymatlari mis(II) ioni uchun, yani uning kompleksi uchun ( $\mu_{\text{ef}}=1,87$  B.M.) Ni(II) kompleksi uchun 0 ga teng ekanligi isbotlandi.

Olib borilgan tadqiqot ishlarining barchasi kompleks birikmalarning tekis-kvadrat tuzilishini ko'rsatdi:



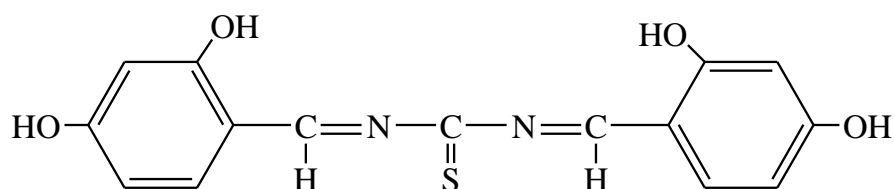
XXIII

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

#### 1.4. 2,4-dioksibenzaldegidtiosemikarbamidi bilan Cu(II), Zn(II) va Ni(II) komplekslarining olinishi va biologik faolligi

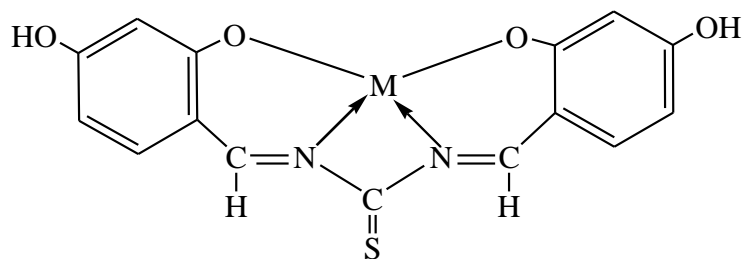
2,4-dioksibenzaldegid yoki salitsil aldegidining tiosemikarbazid, semi-karbazidlar bilan o'zaro kondensatlanish mahsulotlari sifatida olingan Schiff asoslarining oraliq metallar bilan olingan kompleks birikmalari antibakterial va

virusga qarshi xususiyatlari [41-46] va  $O^{2-}$  anionini faol parchalashi [44,45] ilgari aniqlangan edi. 2,4-dioksibenzaldegid bilan tiokarbamid sintezidagi SHiff asoslarining mis(II), nikel(II), rux(II) kabi metallar bilan olingan kompleks birikmalarining sintezi va biologik faolligini aniqlashga erishdilar. Olingan ligandlar va kompleks birikmalarning tadqiqotlari va mass-spektrometriyasi ligand tarkibi  $C_{15}H_{12}N_2O_4S$  ekanligidan dalolat beradi. Uning PMR spektridagi  $\delta$  6,12 m.h. sohada metilen guruhi protonlariga tegishli 2H, benzol halqalarining protonlari (6H)  $\delta$  6,25-8,04 m.h. sohada rezonanslashadi,  $\delta$  9,84 m.h. da OH-guruh protonlari (4H) ga taalluqli. Kuchli intensiv signal  $\delta$  252 m.h. maydonda qayd qilindi, bu azometin (C=N) guruhining uglerod atomlari bilan bog'langan ikkita protonga tegishli singallardir:



XXIV

Bu ligand asosida olingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari erkin ligand IQ spektridan  $506-415\text{ cm}^{-1}$  sohadagi yangi tebranish chastotalarining paydo bo'lishi bilan farq qiladi: bular  $\nu_{(Cu-N)} - 506$ ,  $\nu_{(Ni-N)} - 488$ ,  $\nu_{(Ni-O)} - 500\text{ cm}^{-1}$  va metall-kislorod bog'lariga xos tebranishlar  $\nu_{(Cu-O)} - 415$ ,  $\nu_{(Ni-O)} - 418$ ,  $\nu_{(Zn-O)} - 420\text{ cm}^{-1}$ . Olingan barcha eksperimental natijalar ligandning metall ioni bilan azometin guruh azot atomlari va *orto*-holatdagi OH-guruhining deprotonlashib bog'lanishini isbotlaydi:



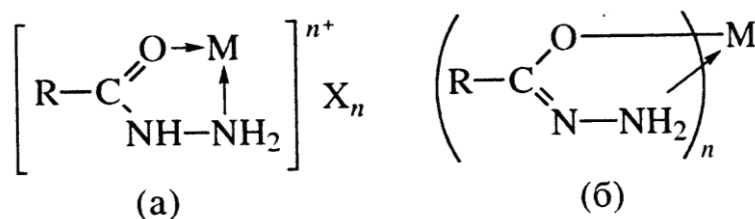
XXV



Sintez qilingan birikmalarning (XXX) biofaolligi o'rganilganda ular  $O^{2-}$  anion-radikalini oson parchalash qobiliyati aniqlandi. Tirik organizmlarni  $O^{2-}$  anion-radikalidan tozalash saraton kasalligining oldini olishga imkon beradi, shu narsa aniqlanganki,  $O^{2-}$  –tirik organizm-ning tez qarishi, holsizlanishi va konserogeniziga olib keladi [47, 48]. Olingan kompleks birikmalar daryo molyuskalarini ham yo'qotishga katta ta'sir ko'rsatadi, ammo bular daryodagi baliqlar va hayvonot dunyosiga ham qo'shimcha salbiy ta'sir qiladi [42].

### 1.5. Mis (II) ning N,N-dietilbenzgidrazid bilan hosil qilgan komplekslarining kristallik tuzilishi

Karbon kislota gidrazidlari bidentat ligand bo'lib, metall atomi bilan kislorod va oxirgi azot atomlari ishtirokida besh azoli xelat halqa hosil qilib koordinasion bog'lanadi. IQ [49] tahlillari  $C=O$  va  $NH_2$  guruhiga xos valent tebranishi chiziqlarini quyi chastotali sohaga siljishini ko'rsatadi. Gidrazidlar metall ionlari bilan ikki xil tipda kompleks hosil qilish qobiyatiga ega. XXVI a) kation, XXVI b) neytral yoki zaryadsiz bo'lib, yani kompleksdagi gidrozdlar deprotonlashgan bo'ladi [50].



XXVI

N,N-almashingan gidrazidlar kam o'rganilgan ligand hisoblanadi. Ayrim rangli metallarning ariloksikarbon va 4-nitrobenzoy kislotalarning N,N-dimetilgidrazidlari bilan kompleks birikmalarining olinishi [51] ishda o'rganilgan. Sintez qilingan komplekslarining IQ spektrlariga asoslanib  $C=O$  guruh uchun valent tebranishlar quyi chastotali sohaga siljiganini ko'rsatadi. Mualliflar [51,52] bu ligandlar ham metall atomi bilan almashingan gidrazidlarga o'xshash kompleks birikma hosil qiladi deb hisoblashadi. Faqatgina  $NH_2$  guruhning o'zidagi ikkita

vodorod atomlaridan kuzatiladigan  $\nu_{\text{(NH)}}$  chastotalari kuzatil-maydi, chunki iminoguruhdagi vodorod atomlari  $\text{CH}_3$  guruh bilan almashingan. Shuning uchun IQ spektr oxirgi azot atomi xelat siklga ishtirok etadi deb xulosa chiqarish noto'g'ri hisoblanadi. Oxirgi azot atomidagi H ning  $\text{CH}_3$ -guruhiga almashinishi uning metall ioni bilan koordinasion bog' qilishda qiyinchilik tug'diradi. Bu erda koordinasiyaning boshqa xil ko'rinishi amalga oshadi. Masalan, N,N-dialkilgidrazidi monodentat ligand sifatida kiritilishi yoki amidlar singari to'rt azoli halqa hosil qilishi mumkin. Adabiyotlarda metallarning N,N-dialkilgidrazidlarining RSA tadqiqotlariga bag'ishlangan malumotlari uchratilmadi. Shuning uchun bu birikmalarning RSA da ligandlarning koordinasiya-lanishi va tuzilishi tug'dirdi. [51] ishda mualliflar Cu(II) ning N,N-dialkil-benzgidrazid ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SONHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) bilan kristall tuzilishini aniqlashdi.

$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHN}(\text{C}_2\text{H}_5))\text{Cl}_2]$  tarkibli kompleks birikmasining (1) kristall yacheykasida bir-biriga bo'lmagan alohida ikkita molekula joylashgan bo'lib, ular valent bog' kattaliklari valent burchaklari qiymatlari bilan juda yaqindir.

Benzoil N,N-dimetilgidrazidi markaziy ion kislorod va oxirgi azot atomlari orqali bidentat koordidinasiyalanadi va besh azoli metall halqa hosil qiladi [51]. Bu atomlardan tashqari mis atomining koordinasion qurshovi ikkita Cl anionlari ham joylashgan. Mis atomi halqali ligand tekisligida joylashgan bo'lib (1-rasm),  $\text{CuO}(1)\text{C}(1)\text{N}(1)$  va  $\text{CuN}(2)\text{N}(1)\text{C}(1)$  torsion burchaklari o'rtacha tekislikdan tegishli ravishda  $2.95^\circ$  va  $-5.29^\circ$  ga chetga chiqadi. Burchaklar orasidagi bu farq ligand molekulasi birmuncha fazoviy tekislikka nisbatan chetga chiqqanligini anglatadi. Ligandning xelat xalqasi konvert konfiguratsiyaga yaqin bo'lib, mis atomi shu "klapan" ichkarisida joylashgan. Markaziy ionning koordinatsion soni 4 ga teng bo'lib, Cu–N donor akseptor bog'i  $2.070 \text{ \AA}$  aloxida olingan Cu va N kovalent radiuslaridan ( $\text{KC}_{\text{Cu}}=4(1.27 + 0.66\text{ \AA})$  [53])  $0.140 \text{ \AA}$  ga katta hisoblab topildi. Ayni shuningdek, Cu(II) ioning kislorod bilan hosil qilgan donor–akseptor (Cu–O (1)) bog'i ham amaldagi kovalent bog'lariga nisbatan  $0.064 \text{ \AA}$  ga uzun ekanlini qayd etildi. Bularning barchasi va valent burchaklarining kattaligi ham:

O(1)–Cu(1)–Cl(2)  $93.9^\circ$ , Cl(1)–Cu(1)–Cl(2)  $98.01^\circ$  markaziy ion bilan ligand orasidagi koordinasion bog'lar zaifligini ko'rsatadi. Valent burchaglarining kattaligi tetraedrik qiymatlaridan og'ishi etil radikallari tasirida koordinasion markazning tekis-kvadrat ham emasligi bilan izohlanadi. N(2)Cu(1)O(1) uchun xelat burchak  $81.89^\circ$ . Bog'ning uzunligi Cu–Cl(1) 2.1974 , Cu–Cl(2) uchun 2.2178 Å ga teng. Cu(1)–Cl(2) va O(1)–Cu o'zaro perpendikulyarga yaqin bog'lanishga ega. Turli xil fazofiy tasirlar va etil guruhining hajmi kattaligi uchun ideal tetraedr dan biroz chetlanish kuzatiladi. Demak, mis atomi koordinasion poliedri siqilgan tetraedrdir. Etil guruh xelat xalqaning turdi tomonidan nosimetrik joylashgan bo'ladi. Bularning barchasi XVI kompleks birikmaning xelat molekulyar kompleks ekanligini isbotlaydi.

Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONHN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> tarkibli XVII kompleksda gidrazit qoldig'i deprotonlangan holatda bo'ladi. Unda ikkala molekula kristallograd bir–biriga nisbatan markaziy simmetrik shaklda joylashadi. Ligandlarning koordinasiyalanishi xuddi XVI dagidek O va N atomi bilan misning besh azoli xelat xalqa hosil qilishi bilan amalga oshadi. XVII kompleks ichki kompleks birikmalarga kiradi. XVII kompleks tahlili uning to'g'ri burchak biroz qochganligini ko'rsatadi. XVI dan farqli ravishda etil guruh har tomondan simmetrik joylashadi. XVI va XVII ning tuzilishidagi farq uning turliligi geometrik omillarga bog'liqligini ko'rsatadi. XVI kompleksda C–O bog' XVII kompleksdagiga nisbattan kuchli va u qo'shbog'dir. N–N bog' ham XVI ga nisbatan XVII da uzundur, O(1) Cu(1) N(1) bog'lar  $120.1(3)$  XVII da  $126.28(12)^\circ$  ga teng. XVII kompleksning termik parchalanishi 200–490°C oralig'ida bosqichli boradi. DTA ning 200°C da egri chizig'i endotermik effekt massa o'zgarmasligi, yani fazoviy o'tish suyuqlanishi bilan boradi. XVI kompleksning termik parchalanishi nibatan ancha past haroratda (100°C) da, XVII kompleks esa yuqori (200°C) da boradi. Bu RSA malumot-lariga mos bo'lib, misning ligandlar bilan bog' barqarorligi har xilligidan dalolat beradi.

## 1.6. Mis(II) ning 8-xinolinaldegid semikarbazoni bilan koordinasion birikmalarining olinishi va tuzilishi

Mis (II) tuzlarining xinolin aldegid semikarbazoni bilan tasirlashishidan umumiy formulasi  $\text{Cu (HL) X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (I–X=ClO<sub>4</sub>, n=3; II–X=NO<sub>3</sub>, n=2; III–X=Cl, n=0.5; IV–X= $\frac{1}{2}$ SO<sub>4</sub>, n=0) ega bo'lgan bir qator birikmalari ajratib olindi. Metall va ligand 1:1 molyar nisbatiga mos ravishda maxsulot hosil bo'lib, dastlabki moddalar nisbatiga bog'liq emas, organik reagent molekulyar shaklda koordinasiyalanadi. [Cu(HL)(NO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)•H<sub>2</sub>O (II) va [Cu(HL)Cl<sub>2</sub>]•0.5H<sub>2</sub>O (III) ning rentgen-strukturaviy tahlili asidoligand tabiati molekulyar struktura shaklla-nishiga bog'liq ekanligini (haqiqatdan ham har xil) ko'rsatadi. (XVIII) modda esa tetragonal-piramida tuzilishidagi molekulyar kompleks hosil qiladi. Koordinasion bog'langan Cl<sup>–</sup> ionining ko'prik funksiyasi tufayli dimer shaklida assosilanadi. Koordinasion poliedr mis atomi XVII va XVIII da assimetrik cho'zilgan tetragonal bipiramida shaklida bo'ladi. Cu–Cl–Cu bog' burchak qiymati 90<sup>0</sup>, ikkita tekislik orasidagi masofa (III) birikmada 2.978 Å ga teng bo'lib, modda molekulsida kuchsiz antiferromagnit tasirlashuv hodisasi namoyon bo'ladi.

Xalkogensemikarbazonlar organik birikmalarining turli tuman sinflariga kirib tadqiqotchilar etiborini biologik faolligi, ajoyib organik reagentligi, analiz usullarining asosini tashkil etishi va metallarni ajratish va konsentrasiyalashda ishlatilishi bilan tortadi. Semikarbazid fragmentining tarkibi, tuzilishini o'rganish va karbonilli qismini turlicha modellashni talab etadi, natijada ularning biologik faol modda va analitik kimyoda organik reagent sifatida qo'llanish imkoniyatini beradi. SHuningdek ularning turli-tuman xossalari spesifik kompleks hosil qilishini metall ionlari bilan tasirlashish jarayonini tadqiq qilish, hosil bo'ladigan moddalarning tarkibi va tuzilishini o'rganish, sintez qonuniyatlarini o'rganish dolzarbdir. Masalan, aniqlanishicha salitsil aldegid semikarbazoni biologik faol emas, lekin uning Cu(II) bilan kompleksi antineoplastik xossaga ega bo'lib, ko'krak qafas kletkalari MSF-7 bo'yicha saratonga qarshi xossaga ega.

Bu qator birikmalardan 2-piridin aldegidning tiosemikarbazoni hosilalari metall komplekslari rakka qarshi faollikga egadir. Bu qator tiosemikarbazonlar N,N,S-tridentat ligand sifatida ikkita besh azo metall xalqa shaklida koordinasiyalanadi. 2-piridin aldegid siklik tabiati bilan 8-xinolin aldegidga yaqindir. Bu aldegidning bitta tiosemikarbazoni o'rganilgan. Yangi kompleks xuddi ilgarigi kompleks birikmalardagidek, dentatlikka ega bo'ladi, lekin metall xalqa o'lchami bilan farq qiladi, chunki xinolindagi azot ham koordinasion bog' hosil qiladi.

Struktur malumotlar bankida (KBSD) metallarning 8-xinolin aldegid semikarbazonlari bilan komplekslari tuzilishi haqida malumotlar mavjud. [54] ishning maqsadi Cu(II) ionining HL bilan kompleks sintez qilish usilini ishlab chiqish, qattiq xolda tarkibini aniqlash, strukturasi va xossalarini tadqiq qilishdan iborat.

## II. EKSPERIMENTAL QISM

### 2.1. Reaktivlar, tahlil va tadqiqot usullari

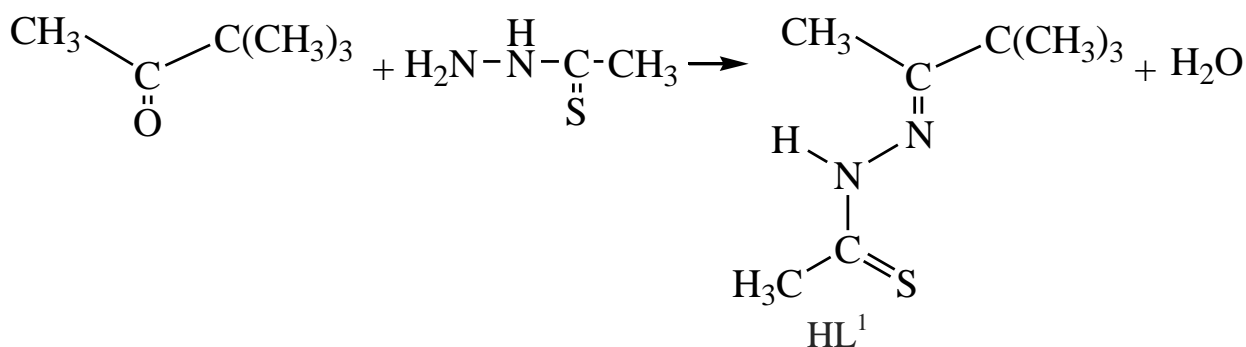
Ilmiy ishni bajarish uchun foydalanilgan organik erituvchilar va boshqa reagentlar ilgari malum bo'lgan usullar bilan tozalangan va quritilgan[55-56], kristall moddalar etanoldagi eritmasida qayta kristallash, suyuqliklar haydash usuli bilan tozalandi va quritildi. Metall tutgan kompleks birikmalar atom-absorbtsion usul bilan Perkin-Elmer-3030 spektrofotometriada tekshirildi. Azot Dyuma usulida, uglerod va vodorod kislorod ishtirokida yondirilib, Karlo-Erba 1106 element analizatorida aniqlandi. Analiz natijalari EVM HEC-960M78 da hisoblandi. IQ spektrlar UR-20 va Spekord-75 IR spektroskopida  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  oralig'ida presslangan KBr tabletkalari va vazelin moyida yozib olindi.

PMR spektrlari ligandlar va diamagnit kompleks birikmalarning 5-10% li eritmalaridan Tesla-BS-497 (100MGs) va Bruker DPX-300 (300,13 MGs) spektrometriada olindi. Moddalarning to'yingan eritmaları uchun YaMR  $^{13}\text{C}$  spektrlari CFT-20 (20 MGs) va Bruker DPX-300 (75 MGs) anjomlarida Fur'e impul's rejimida monorezonans sharoitida olindi. Ichki etalon sifatida geksametildisilan (GMDS), erituvchi sifatida deyteriylangan xloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), dimetilsul'foksid ( $\text{DMSO-d}_6$ ), dimetilformamid ( $\text{DMFA-d}_7$ ) va triftorsirka kislota ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) ishlatildi. Ligandlar olinishda ishlatiladigan monokarbonil birikmalar etanolda qayta kristallash bilan tozalangan va tozaligi adabiyotlarda keltirilgan natijalar, element analizi, ayrim hollarda PMR spektroskopiyasi usulida tekshirib turildi. Kislotalarning asilgidrazidlari adabiyotlarda keltirilgan usullar asosida tegishli kislota efirlari bilan gidrazin-gidratning o'zaro tasiri natijasida sintez qilindi [29,57,58 ].

## 2.2. Monokarbonil birikmalar tioatsilgidrazonlari sintezi

### 2.2.1. 3,3-dimetilbutanon tioatsilgidrazoni sintezi (HL<sup>1</sup>)

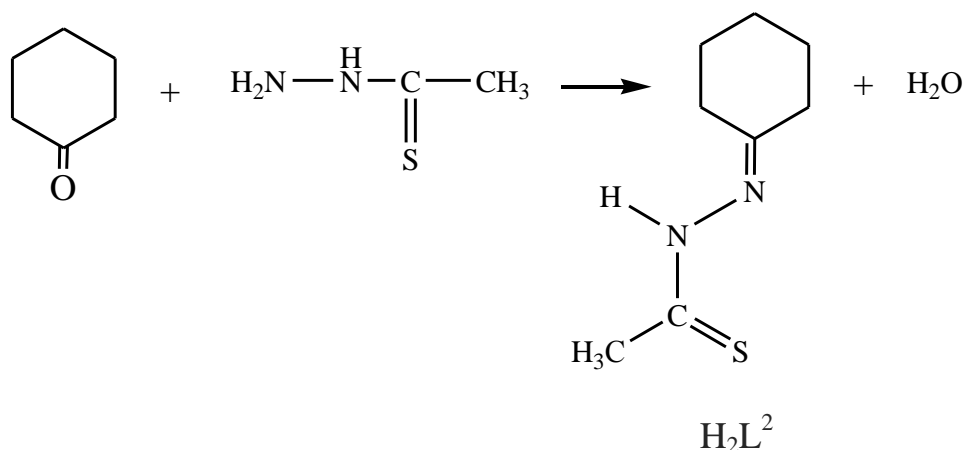
3,3-dimetilbutanon-2 tioatsilgidrazonini sintez qilish uchun 0,01 mol (1 g, 0,92 ml) 3,3-dimetilbutanon ni 20 ml etanolda eritib, hajmi 250 ml bo'lgan tubi dumaloq kolbaga soldik va yaxshilab aralashtirib turib 0,01 mol (0,90 g) tioatsilgidrazonining 25 ml etanoldagi suspenziyasini quydik. Kolbaga teskari sovutgich ulab suv hammomida 4-5 soat davomida qaynatdik va reaksiyon kolbani ikki sutkaga xona haroratida qoldirdik. Erituvchining 2/3 qismini haydab oldik va kolbada qolgan reaksiyon massani stakanga o'tkazdik. Hosil bo'lgan cho'kmani fil'trlab oldik, erituvchi bilan yuvdik va vakuum-eksikatorida quritdik. Reaksiya unumi – 0,8944 g (52 %).



Kondensatlanish reaksiyasi yordamida olingan HL<sup>1</sup> ligandning unumi va element analiz natijalari 7-jadvalga keltirilgan.

### 2.2.2. Siklogeksanon tiosemikarbazoni sintezi (HL<sup>2</sup>)

Siklogeksanon tioatsilgidrazonini sintez qilish uchun 0,01 mol (1,035 ml) siklogeksanonni 25 ml etanolda eritib, hajmi 250 ml bo'lgan tubi dumaloq kolbaga o'tkazdik va yaxshilab aralashtirib turib 0,01 mol (0,90 g) tioatsilgidrazonning 30 ml etanoldagi suspenziyasini quydik. Kolbani teskari sovutgich bilan tutashtirib suv hammomida 6 soat davomida qaynatdik va reaksiyon kolbani ikki sutkaga xona haroratida qoldirdik. Erituvchining 2/3 qismini haydab oldik va kolbadagi qoldiq reaksiyon massani stakanga o'tkazdik. Hosil bo'lgan cho'kmani fil'trlab oldik, erituvchi bilan yuvdik va vakuum-eksikatorida quritdik.



Reaksiya unumi – 1,462 g (86 %).

Kondensatlanish reaksiyasi yordamida olingan  $\text{HL}^2$  ligandning unumi va element analiz natijalari 7-jadvalga keltirilgan.

7-jadval.

Monokarbonil birikmalar bilan tioatsilgidrazonlar o'zaro kondensatlanish reaksiyasi mahsulotlarining unumi va element analiz natijalari

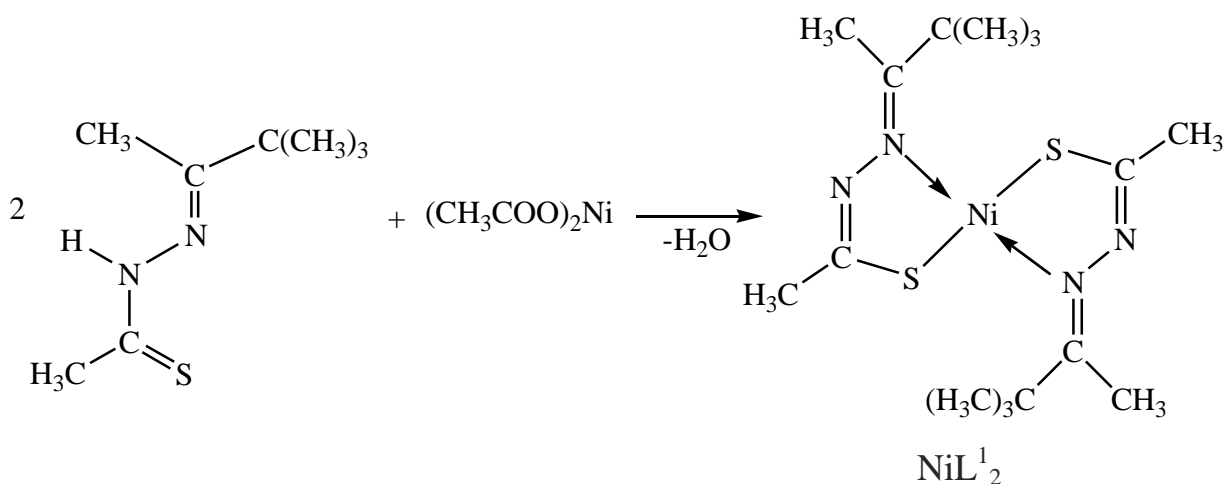
Birikma	Reaksiya unumi, %	$T_{\text{suyuq.}}$ , °C	Aniqlandi, %			Brutto-formula	Hisoblandi, %		
			C	H	N		C	H	N
$\text{HL}^1$	52	102	55,85	9,32	16,23	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$	55,82	9,30	16,28
$\text{HL}^2$	86	163	56,51	8,27	16,42	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}$	56,47	8,24	16,47

### 2.3.1. 3,3-dimetilbutanon tioatsilgidrazonining Ni(II) kompleks birikmasini sintezi

100 ml sig'imli stakanga 0,01 mol (1,73 g) 3,3-dimetilbutanon tioatsilgidrazonining ( $\text{HL}^1$ ) 20 ml etanoldagi qaynoq eritmasi ustiga aralashtirib turib 0,01 mol (1,77 g) nikel (II) asetatining 25 ml etanoldagi eritmasini quydik. 0,5 soat vaqt davomida aralashtirib turdik. Bir sutkadan keyin cho'kmaga tushgan reaksiya mahsulotini fil'trlab oldik, havoda va  $\text{P}_2\text{O}_5$  solingan vakuum-eksikatorida quritdik.

Reaksiya unumi 3,33 g (83%)  $\text{NiC}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{S}_2$  tarkibli  $\text{NiL}^1_2$  kompleks birikmasini  $\text{NiL}^1_2$  ajratib oldik.

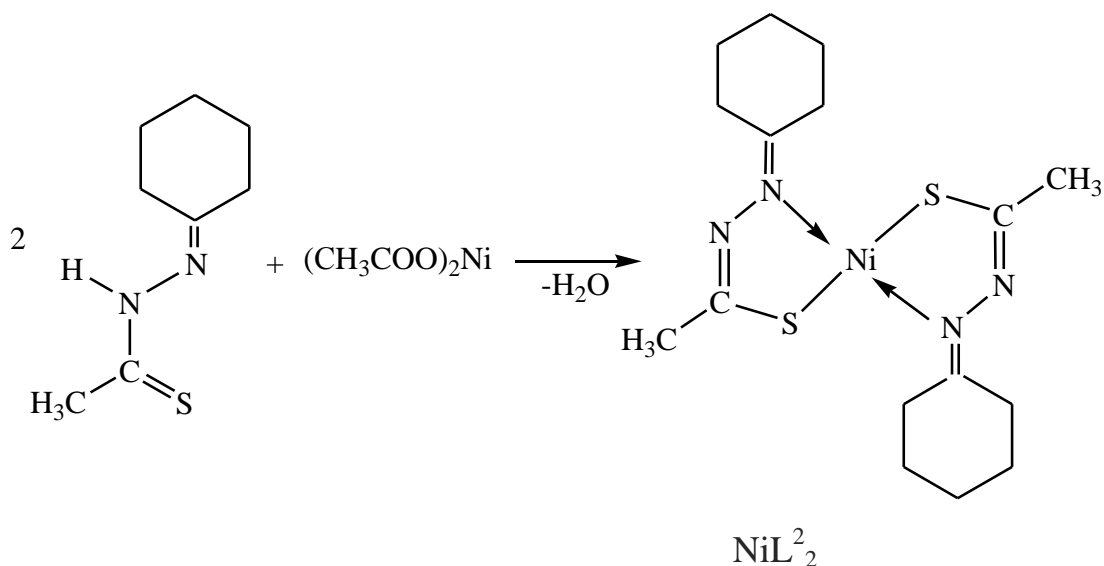




Olingan kompleks birikma ( $\text{NiL}^1_2$ ) ning reaksiya unumi va analiz natijalari 8-jadvalda keltirilgan.

### 2.3.2. Siklogeksanon tioatsilgidrazonining Ni (II) kompleks birikmasining sintezi

100 ml sig'imli stakanga 0,01 mol (1,70 g) siklogeksanon asilgidrazonining ( $\text{H}_2\text{L}^2$ ) 20 ml etanoldagi qaynoq eritmasi ustiga aralashtirib turib 0,01 mol (1,77 g) nikel (II) asetatning 25 ml etanoldagi eritmasini quydik. 0,5 soat vaqt davomida aralashtirib turdik. Bir sutkadan keyin cho'kmaga tushgan reaksiya mahsulotini fil'trlab oldik, havoda va  $\text{P}_2\text{O}_5$  solingan vakuum-eksikatorida quritdik.



Reaksiya unumi 3,06 g (77%)  $\text{NiC}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2$  tarkibli  $\text{NiL}^2_2$  kompleks birikmasini ajratib oldik. ( $\text{NiL}^2_2$ ) ning reaksiya unumi va analiz natijalari 8-jadvalda keltirilgan.

Monokarbonil birikmalar tioatsilgidrazonlari asosida olingan kompleks  
birikmalarning (ML<sub>2</sub>) reaksiya unumi va element analiz natijalari

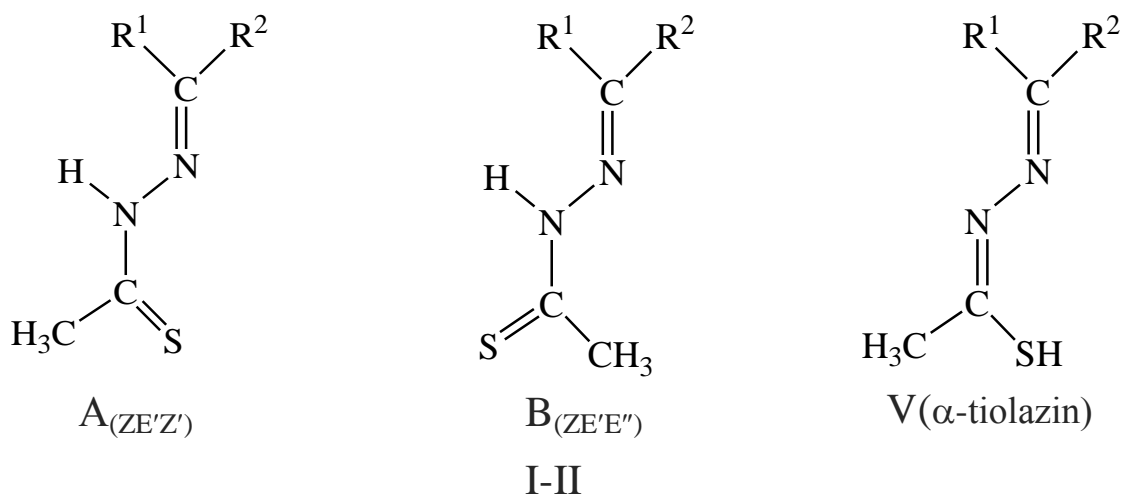
Birikma	Unum, %	Aniqlangan, %				Brutto- formula	Hisoblangan, %			
		M	C	H	N		M	C	H	N
H <sub>2</sub> L <sup>1</sup>	52		55,85	9,32	16,23	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> S		55,82	9,30	16,28
H <sub>2</sub> L <sup>2</sup>	86		56,51	8,27	16,42	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> S		56,47	8,24	16,47
NiL <sup>1</sup> <sub>2</sub>	83	14,74	47,90	7,519	14,03	NiC <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	14,71	47,88	7,48	13,96
NiL <sup>2</sup> <sub>2</sub>	77	14,88	48,39	6,57	14,03	NiC <sub>16</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	14,86	48,36	6,55	14,11

### 3. OLINGAN NATIJALARNING TAHLILI

#### 3.1. Monokarbonil birikmalar tioasilgidrazonlari tuzilishi

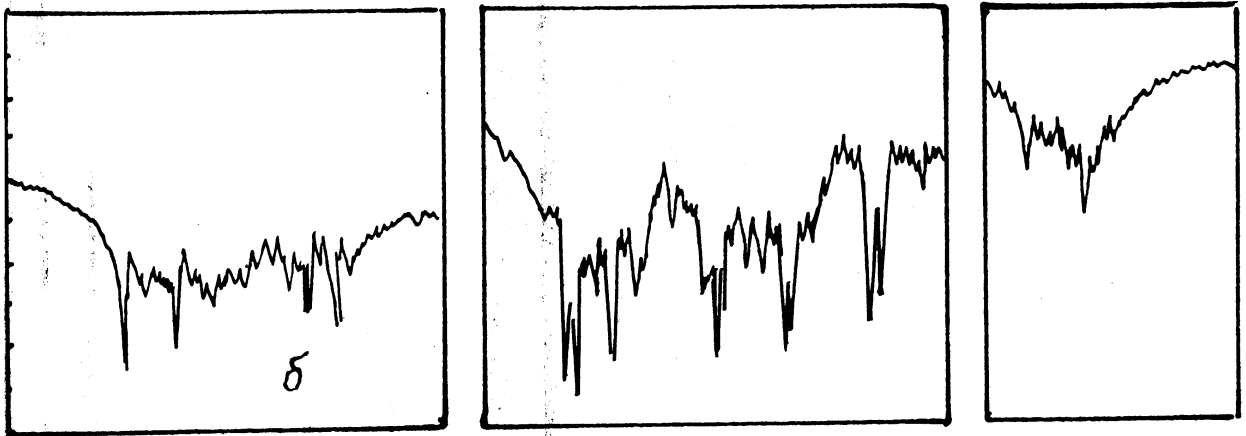
3,3-dimetilbutanon va siklogeksanonning tioatsilgidrazid bilan ekvi-molyar nisbatda o'zaro aralashtirib, yangi ikkita ligand sintez qilindi. Olib borilgan element tahlil va spektral tadqiqot natijalariga ko'ra, olingan ligandlar potensial jihatdan asosan ikki xil: A (ZE'Z'') va B (ZE'E'') konfiguratsion tautomer shaklda bo'lishi mumkin. Bu tautomer shakllardan gidrazon (A) shakl oraliq metallarning ionlari bilan xelat kompleks birikmalar hosil qilish qobiliyatiga ega. Chunki undagi koordinatsion bog' hosil qilishda ishtirok etuvchi kislorod va azot atomlari fazoviy jihatdan C–N amid bog'iga nisbatan qulay holatda joylashgan.

Ular kompleks hosil qilish jarayonida erkin holda mavjud bo'lmaydi, balki (V)  $\alpha$ -tiolazin shaklda reaksiyaga kirishadi:



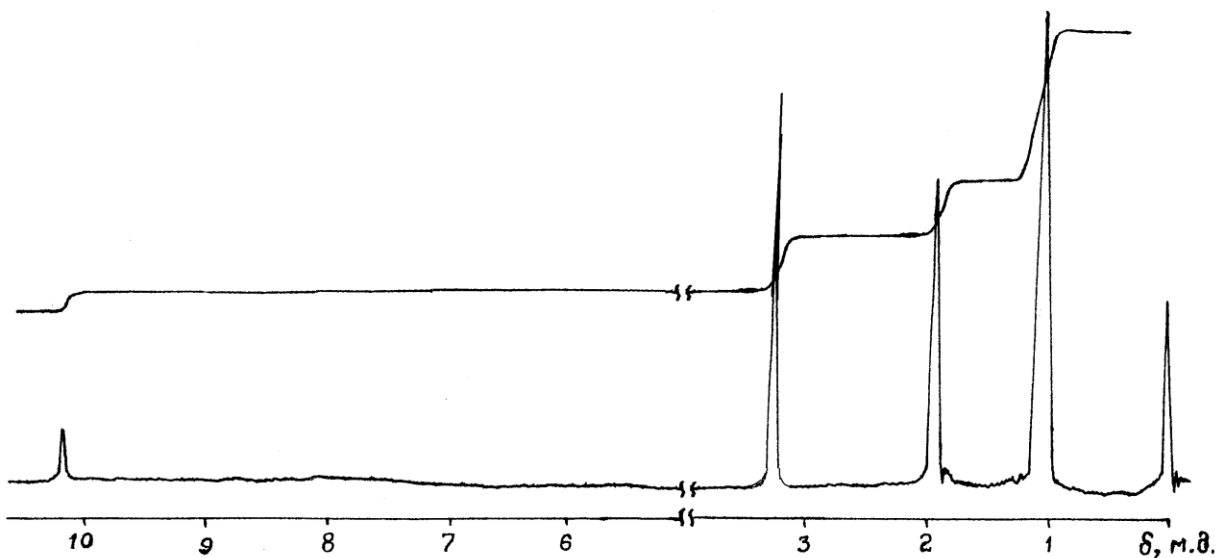
Olingan barcha ligandlarning IQ spektrlarida asosiy tebranish chastotalari 3215-3225, 1630-1645, 1285-1290 va 1025-1035  $\text{cm}^{-1}$  sohasida qayd etilib, bu simmetrik va antisimmetrik valent tebranish chastotalari tegishli ravishda N–H, C=N, C–N va N–N bog'lariga tegishlidir (4 -rasm).

Ligandlardagi tioatsilgidrazon fragmentining xarakteristik valent tebranishi  $\nu_{\text{C=S}}$  chastotasi 835-850  $\text{cm}^{-1}$  sohasida qayd qilindi.



4-rasm. Siklogeksanon tioatsilgidrazonining ( $H_2L^2$ ) IQ spektri

Ligandlar eritmalarining PMR spektri ularning chiziqli gidrazon (A) shaklda bo'lishini aniq ko'rsatib beradi. Masalan,  $H_2L^1$  ligandning DMSO- $d_6$  eritmasi PMR spektridagi  $\delta$  1.07 va 1.88 m.h. maydonidagi nisbiy integral intensivligi 1:3 nisbatdagi singlet signallar C=N bog'iga nisbatan *sin*-holatdagi  $CH_3$ -guruh va *trans*-konfiguratsiyadagi  $C(CH_3)_3$ - protonlariga tegishli (5-rasm). Kuchsiz maydondagi ( $\delta$  10.20 m.h.) intensivligi bitta protonga mos keluvchi signal N-H – protoniga mos keladi. Tioatsilgidrazon qoldig'i  $CH_3$ -guruhning protonlari  $\delta$  3.15 m.h. maydonida rezonanslashadi (5-rasm).

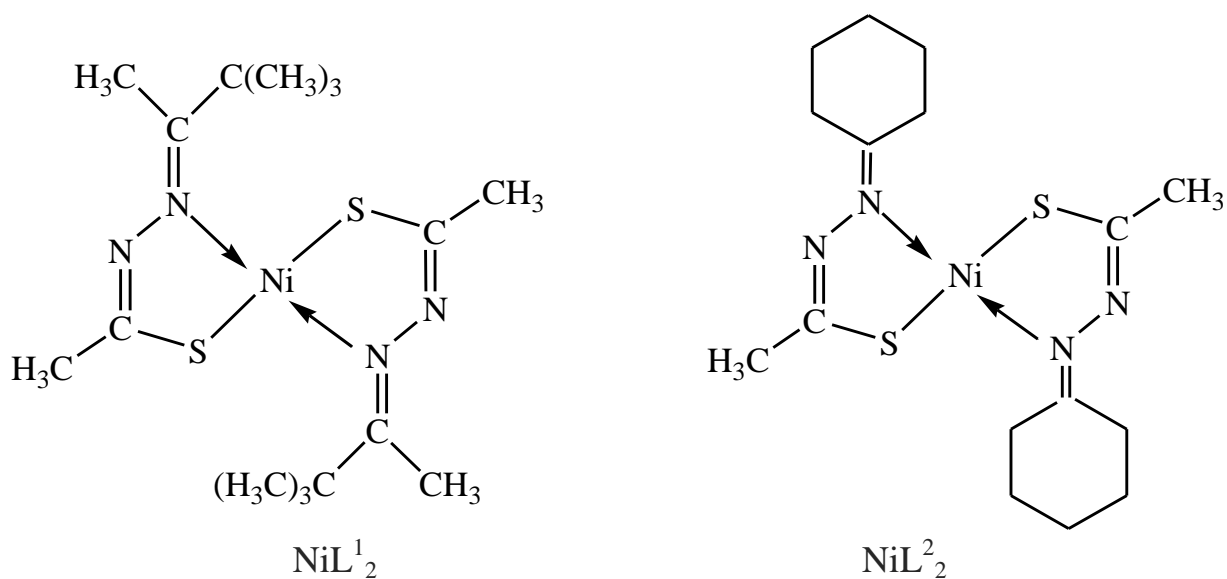


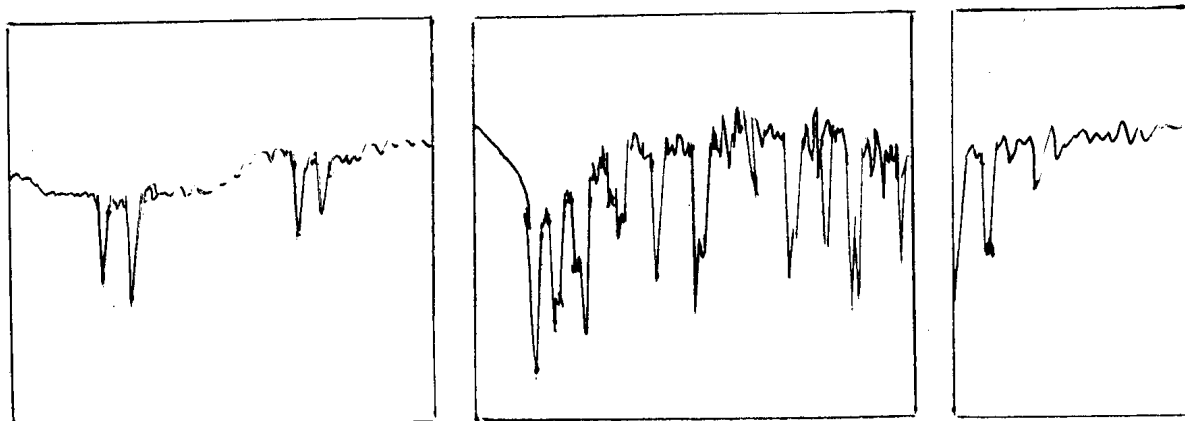
5-rasm. 3,3-dimetilbutanon tioatsilgidrazonining ( $H_2L^1$ ) DMCO- $d_6$  eritmasida olingan PMR spektri

### 3.2. Monokarbonil birikmalar tioatsilgidrazonlari Ni(II) kompleks birikmalarining tuzilishi

Monokarbonil birikmalar tioatsilgidrazonlari tarkibida uchta donor atomlarning borligi (ikkita azot atomi va oltingugurt atomi) ularning bidentat koordinasion bog' hosil qilish imkoniyatini yaratadi va xelat tuzilishidagi besh a'zoli metall- halqa hosil qiladi. Bu ligandlarning turli xildagi geometrik, konfigurasion izomeriya va tautomer shakllarda mavjud bo'lishi, harakatchan vodorod atomining metall ioni bilan erkin almashinishi ularning yuqori kompleks hosil qilish imkoniyatlarini ko'rsatadi.

Metall asetatlar bilan olingan liganlarning spirtidagi eritmaları o'zaro 1:2 nisbatda ta'sir ettirilganda  $ML_2$  tarkibli kompleks birikmalar sintez qilindi. IQ spektrlarining natijalariga ko'ra nosimmetrik monokarbonil birikmalarning kristall qoldig'i kompleks birikmalari tuzilishiga, siklogeksanon hosilalari esa (A va B) tuzilishiga ega. Barcha kompleks birikmalarning IQ spektrlarida erkin ligadlar uchun xos bo'lgan  $1660-1700\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{(C=O)}$ ,  $3225\text{ cm}^{-1}$  sohadagi  $\nu_{(N-H)}$  valent tebranish chastotalari kuzatilmaydi, ulardan tashqari spektrdagi  $\nu_{(C=S)}$  yutilish chiziqlari ham  $835-850\text{ cm}^{-1}$  namoyon bo'lmaydi. Bularning barchasi kompleks hosil bo'lish jarayonida liganlar enol-shakliga o'tib deprotonlan-ganidan darak beradi (9-rasm).





6-rasm. Siklogeksanon tioatsilgidrazonining nikel(II) ioni bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ spektri

Olingan kompleks birikmalarning IQ spektrlari tahlil qilinganda, ular uchun quyidagi xarakteristik tebranish chastotalari kuzatildi:  $1590-1605 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{(\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N})}$  va  $1610-1630 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_{(\text{N}=\text{C})}$ , azometin guruh tebranish chastotasi erkin ligand IQ spektridagi ayni yutilish chizig'i shu tebranish chastotasi bilan solishtirilganda bu valent tebranish chastotasi  $10-15 \text{ cm}^{-1}$  quyi chastotali sohaga siljiganini aniqlandi (6-rasm).

9-jadval

Monokarbonil birikmalar tioatsilgidrazonlari ( $\text{H}_2\text{L}$ ) asosida olingan kompleks birikmalarining IQ spektridagi tebranish chastotalari ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )

Birikma	C-H	C=N	N=C-N=C	N=C-S <sup>-</sup>	N-N
NiL <sup>1</sup> <sub>2</sub>	3025	1615	1597	1565	1070
NiL <sup>2</sup> <sub>2</sub>	2930	1615	1595	1536	1085

Spektrdagi yakka holda ajralib turgan  $1515-1540 \text{ cm}^{-1}$  sohadagi valent tebranishi N=C-S- fragmentining xarakteristik chastotasiga mos keladi.  $1040-1050 \text{ cm}^{-1}$  sohadagi kuchsiz intensivlikdagi yutilish  $\nu_{(\text{N}-\text{N})}$  bog'iga tegishli bo'lib, ligand

spektri bilan taqqoslanganda  $10-20 \text{ cm}^{-1}$  ga yaqin yuqori chastotali sohaga siljigan(9-rasm).

Ajratib olingan Ni(II) kompleks birikmalari barcha erituvchilarda ham diamagnitlik xossalarni nomoyon qildi. Bu birikmalarning diamagnitizmi PMR spektri natijalarining tahlili koordinasion qurshovning tekis-kvadrat tuzilishini isbotlaydi[31, 40]. Misol tariqasida nikel(II) ionining  $\text{H}_2\text{L}^2$  ligandi bilan olingan kompleks birikmalarining PMR spektrini tahlil qilamiz (8-rasm). Spekrda uch guruh kengaygan mul'tiplet signallar  $\delta$  1.64; 1.90 va 3.25 m.h. maydonlarida nisbiy intensivligi 3:1:1 kabi siklogeksan halqasidagi protonlardan qayd qilindi. Birinchi guruh signallar siklogeksan halqasidagi azometin (C=N) guruhiga nisbatan  $\beta$ - va  $\gamma$ -holatlardagi protonlarga xosdir.  $\delta$  1.90 va 3.25 m.h. maydondagi ikkinchi va uchinchi signallar  $\alpha$ -metilen guruh protonlarining fazoviy jihatdan aksial va ekvatorial yo'nalganlariga tegishlidir. Tioatsilgidrazid qoldig'i ikkita  $\text{NH}_2$ -guruhlarining protonlari  $\delta$  6.20 m.h. maydonda rezonans signallar beradi.

## XULOSA

1. Monokarbonil birikmalarning tioatsilgidrazonlari va ularning oraliq metallar bilan hosil qilgan komplekslari, ularning tuzilishi va xossalriga oid ilmiy jurnallar va dissertasiyalardan ma'lumotlar yig'dik.

2. Monokarbonil birikmalarning hosilalari va ular asosida Ni(II) ionining kompleks birikmalari sintez qilindi.

3. Olingan dastlabki organik ligandlar bilan ular asosida kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishini IQ- va PMR spektroskopiya usullari yordamida o'rganildi.

4. Sintez qilingan organik ligandlar kristall holda va eritmada chiziqli gidrazon tautomerining turli konfigurasion shaklida bo'lishi aniqlandi.

5. Ligandlar asosida olingan kompleks birikmalarning sintezi jarayonida ularning  $\alpha$ -tiolazin tautomer shaklga o'tib deprotonlanishi va ichki kompleks birikma hosil qilgan markaziy ion atrofida besh a'zoli metall-halqa hosil qilishi aniqlandi.

6. Nikel(II) kompleks birikmalarining PMR spektrlari  $d^8$ -elektron konfigurasiyali kompleks birikmalari tekis-kvadrat koordinasion qurshovga ega ekanligini isbotladi.



## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны.-М.: -Наука, 1974.-415 с.
2. Хорсеева Л.А. Синтез, строение и биологическая активность комплексов тиацилгидразонов. Автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук.- Л.- 1989.
3. Троепольская Т.В., Мунин Е. Н. Гидразоны в координационной химии.- В кн. : Химия гидразонов.- М.: Наука.- 1977.- С. 72-104.
4. Зеленцов В.В., Суворова К.М. Олиго- и полиядерные хелаты металлов с  $\beta$ -дикетонами, замещенными *o*-оксиальдегидами и их азометиновыми производными.- В кн. «Теоретическая и прикладная химия  $\beta$ -дикетонатов металлов». –М.: Наука.- 1985.- С. 25-35.
5. Тошев М.Т., Дустов Х.Б., Саидов С.О., Юсупов В.Г., Зеленин К.Н., Хорсеева Л.А., Алексеев В.В. Кристаллические и молекулярные структуры тиацилгидразонов никеля (II) и меди (II). // Деп. ВИНТИ № 4185-389.
6. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.Н., ШариповХ.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами.-Ташкент.- Фан.- 1989.-164 с.
7. Фрейманис Я. «Химия енамикетонов, енаминоиминов и енаминтионов».- Рига.- 1974.- 275 с.
8. Якимович С.И., Зерова И.В. «конфигурационная и конформационная изомерия енаминокарбонильных соединений».- Л.: 1980.- вып. 7.- С. 45-72.
9. Флегонтов С.А., Титова З.С., Бузыкын Б.И., Китаев Ю.П. Гидразоны : Пространственное строение бензоилгидразонов ароматических альдегидов. // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1976.- № 3.- С. 559-569.
10. Раевский О.А., Шагидуллин Р.Р., Китаев Ю.П. Азометины. Ростов-на-Дону.- Изд. РГУ. - 1967.- С. 203-211.
11. Domiano P., MusattiA., Pelizzi G. Sructural studies of acylhydrfzones. // Cryst. Struct. Commun.-1975.- V.11.- № 3.- P. 173-178.

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

13. Зеленин К.Н., Пинсон В.В., Потехин А.А., Бежан И.П., Хрусталеv В.А., Лобанов П.С. Z,E-изомерия гиромитрина и его аналогов. // Журн. Орг. химии.- 1978.- Т 14.- №3.- С. 490-495.

14. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Насирдинов С.Д., Умаров Б.Б., Абдуллаева Х.С. Координационные соединения некоторых 3d-металлов на основе продукта конденсации дигидразида малоновой кислоты с ацетоном. // ДАН Уз СССР.- 1985.- № 12.- С. 33-34.

15. Holmberd B. Versuche mitphenil- und methylthiobenzhydraziden.// Ark. Kemi.-1947.- Bd 25A.- № 5.- S. 1-18.

16. Kettup A., Sechadri T., Jacobi F. Spectrophotometric determination of rhenium with di 12-pyridil-1-ketone-2-furancarbothiohydrazone and ther thiohidrazones. // Anal. Chem. Acta.-1983.- V. 115.- № 3.- P. 383-388.

17. Meyer K.H., Laurer D. Ring ketton- tautomerie ber 1,3,4-thiazolidinthionen-(2) und  $\Delta^2$  -1,3,4-thiazolinen. // Lieb. Ann. Chem.- 1970.- Bd 731.- S. 142-151.

18. Алексеев В.В., Зеленин К.Н., Хрусталеv В.А. Тиоацилгидразоны, кольчато-цепная изомерия.- Современные проблемы синтеза и исследования органических соединений.- Л.: ЛГУ.- 1983.- Ч. I.- С. 23-29.

19. Palenic B.G., Rendle D.F., Carter W.S. The crystal and molecular structures of thiosemicarbozones; an antitumour agent 5-hydroxy-2-formylpyridine thiosemicar-bazone sesguihydrate and the inactive acetone thiosemicarbazone. //Acta crystallogr.-1974.- V. 30.-№10- P. 2390-2395.

20. Restivo R., Planic G.J. The crystal and molecular structure of 4-formylpyridine thiosemicarbazone. //Acta crystallogr.- 1970.- V.B26.-№10.- P. 1397- 1402.

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

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

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

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

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

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

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

28. Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Салицильальдегиди дигидразонлари билан никель(II) қўш ядроли комплекс бирикмалари // “Баркамол авлод йили”га бағишланган “Ижодкор ёшлар ва фан-техника тараққиёти”

Республика илмий-амалий конф. мат., Бухоро, БухДУ.- 2010 йил 7-8 май, 131-133 бетлар.29. Юсупов В. Ф. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиаацилгидразоно и их циклических таутомеров. Дис. Ташкент 1990. – 407 с.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

40. Мачхошвили Р. И., Гогилашвили М. И., Гогитидзе Д. А., Метревели В. Г., Купрашвили Н. А., Киртадзе Т. Л. Координационные соединения меди

(II), кобальта (II) и никеля (II) с цианацетилгидразоном салицилового альдегида. Коор. Хим. 1996, том 22, №9, с. 671-673.

41. Акбарали М., Livingslone S. E. //Coord/ Chem/ Rev.1974. V. 13. №2/3. P. 101.

42. Ali S. M., Iftikhar K., Ahmad N. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1983. V. 13. № 6. P. 699.

43. Syed Muzaffar Ali., Khalid Kftikhar., Naseer Ahmad. // Acta Chim. Hungar. 1987. V. 124. № 2. P. 223.

44. Синьдэ Чжу., Мартынова И. Г., Сентемов В. В. // Журн. Неорган. Химии. 1991. Т. 36. №7. С. 1748.

45. Синьдэ Чжу., Чж фэн Лао. // Журн. Неорган. Химии. 1991. Т. 36. №5. С. 1240.

46. Самусь Н. Г., Реда Гад Эбу Эл-Магд Юодю В. Г. // Журн. Неорган. Химии. 1980. Т. 25. №7. С. 1862.

47. Кайвай Лай // Биохимия и сдвиг биофизики. 1988. Т. 15. 325. С. 138.

48. Greenstook C. L. // Progress in Reaction Kinetiks. 1982. V. 11. №2. P.113.

49. Мачхошвили Р. И., Шелоков Р. Н., Митаишвили Г. Ш. //журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. №8. С. 1968.

50. Попель А. А., Троицкая А. Д., Щукин В. А., Лучкина С. А. //журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. №1. С. 123.

51. Шульгин В. Ф., Зуб В. Я., Стрижакова Н. Г. и др. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. №6. С. 446.

52. Зуб В. Я., Бугаева П. В., Стрижакова Н. Г., Малетин Ю.А. // Корд. химия. 2004. Т. 30. №10. С. 792.

53. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А. А. и Пономаревой А. М. Л.: Химия, 1983. С. 200.

54. Ревенко М. Д., Боурош П. Н., Стратулат Е. Ф., Коржа И. Д., Гданец М., Симонов Ю. А., Туна Ф. Синтез и строение координационных

соединений меди (II) с семикарбазоном 8-хинолинальдегида. журн. неорганической химии. 2009, том 54, №4. с. 584-592.

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

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

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

58. Каримов М.М. Координационные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиоацилгидразонов  $\alpha$ -,  $\beta$ -дикетонов и их циклических таутомеров. Дис-я ....канд.хим.наук.- Ташкент.- ИХ АН РУз.- 1990.