



4-FENIL-2,4-DIOKSOBUTAN KISLOTA METIL EFIRI AROILGIDRAZONI ASOSIDA NI(II) VA CU(II) IONLARINING KOMPLEKS BIRIKMALAR SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI

Husenov Q.Sh. ¹[10000-0003-2849-8229], **Tursunov M.A.** ²[0000-0001-6451-7277],
Xudoyarova E.A. ³[0000-0003-3537-2632], **Ilhomov A.A.** ⁴

¹Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti dotsenti, k.f.n., dotsent PhD.,

²BuxDU Kimyo va neft-gaz texnologiyalari kafedrası, k.f.f.d., professor,

E-mail: tursunovma@mail.ru

³BuxDU Kimyo va neft-gaz texnologiyalari kafedrası, k.f.f.d., dotsent,

E-mail: xudoyarovaetibor766@gmail.com

⁴BuxDU Kimyo va neft-gaz texnologiyalari kafedrası magistranti

Annotatsiya. So'nggi yillarda biologik faol kompleks birikmalarni sintez qilishning maqbul sharoitlarini aniqlash, ligandlarning tuzilishini o'rgangan holda biometallar bilan kompleks hosil qilish xususiyatlarini baholash, ligandning biologik faolligini saqlab yoki oshirgan holda yangi koordinasion birikmalarini olish dolzarb muammolari hisoblanmoqda. Respublikamizda o'simlik va hayvonot dunyosiga xavfli kasalliklarga qarshi ishlatiladigan dori va turli biologik vositalarni yaratishda foydalaniladigan moddalarning tarkibi va tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar yordamida o'rganish, qishloq xo'jaligi, farmakologiya va tibbiyot sohasida ilmiy izlanishlar olib borayotgan olimlarga ushbu vositalarni yaratish va tuzilishlarini aniqlashda qo'l kelmoqda. Ushbi ishda 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efiri benzoilgidrazonlari asosida Ni(II) va Cu(II) komplekslari sintezi, tuzilishi va xossalari o'rganilgan [1–2].

Kalit so'zlar: 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota, benzoilgidrazon, gidrazon, yengidrazin va 5-oksipirazolin, stereoizomer, diastereoizomer, konfiguratsiya, ikki karra deprotonlanish, ligand, besh- va olti a'zoli metallhalqa, antiferromagnit almashinuv.

Аннотация. В последние годы актуальными задачами являются определение оптимальных условий синтеза биологически активных комплексных соединений, оценка свойств образования комплексов биометаллов с лигандами на основе изучения их структуры, а также получение новых координационных соединений при сохранении или повышении биологической активности лиганда. В нашей Республике изучение состава и строения веществ, используемых для создания лекарств и различных биологических средств, применяемых против опасных заболеваний растений и животных, с помощью современных физико-химических методов исследований помогает учёным, ведущим научные изыскания в области сельского хозяйства, фармакологии и медицины, в разработке и определении структуры таких средств. В данной работе исследованы синтез, строение и свойства комплексов Ni(II) и Cu(II), полученных на основе бензоилгидразонов этилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты [1–2].

Ключевые слова: 4-фенил-2,4-диоксобутановая кислота, бензоилгидразон гидразон, эндгидразин, 5-оксипиразолин, стереоизомер, диастереоизомер, конфигурация, двойное депротонирование, лиганд, пяти- и шестичленные металл-циклы, антиферромагнитный обмен.

Abstract. In recent years, the determination of optimal conditions for the synthesis of biologically active coordination compounds, the evaluation of the complex formation properties of biometals with ligands based on the study of their structure, as well as the development of new coordination compounds while preserving or enhancing the biological activity of the ligand, have become pressing scientific tasks. In our Republic, the study of the composition and structure of substances used for the creation of medicines and various biological agents applied against dangerous diseases of plants and animals, with the help of modern physicochemical research methods, assists scientists conducting research in the fields of agriculture, pharmacology, and medicine in the development and structural characterization of such agents. In this work, the synthesis, structure, and properties of Ni(II) and Cu(II) complexes obtained on the basis of benzoylhydrazones of ethyl ester of 4-phenyl-2,4-dioxobutanoic acid have been investigated [1–2].



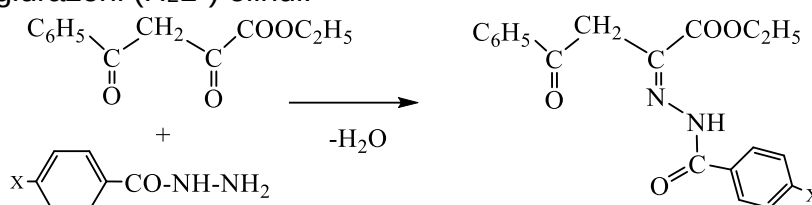
Key words: 4-phenyl-2,4-dioxobutanoic acid, benzoylhydrazone, hydrazine, 5-oxypyrazoline, stereoisomer, diastereoisomer, configuration, double deprotonation, ligand, five- and six-membered metallacycles, antiferromagnetic exchange.

Kirish

Biologik faol ligandlar bilan hosil bo'lgan metall komplekslari o'zining yuqori biologik faolligi, barqarorligi va ko'p qirrali kimyoviy xossalari bilan ajralib turadi. O'simliklarga stimulyatorlarni keng qo'llanishi tez o'sib borayotgan aholini oziq ovqat ehtiyojini qoplashga sharoit yaratadi. Stimulyatorlar qo'shimcha xarajatlarsiz qishloq xo'jaligi ekinlari mahsuldorligi va sifatini yaxshilash imkonini beradi. Ayniqsa, 3d-metall ionlarining hosil qilgan komplekslari farmakologik samaradorligi ko'plab tadqiqotlarda ta'kidlangan [3-5].

Asosiy qism

Oksikarbon kislota murakkab efir tipidagi 1,3-diketonlar bilan aroilgidrazonlari prototrop, halqa-zanjir va halqa-halqa tautomer muvozanatni o'rganish uchun muhim ob'ekt hisoblanadi. 0,005 mol 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efirining absolyut etanoldagi eritmasiga 0,005 mol benzoilgidrazinining absolyut etanoldagi eritmasi qo'shildi va reaksiyon aralashma 35-40 °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 72% 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efirining benzoilgidrazoni (H_2L^1) olindi.



X = -H(H_2L^1), -NO₂(H_2L^2)

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

1-jadval.

4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efiri aroilgidrazonlarining reaksiya unumi, suyuqlanish harorati va element analiz natijalari

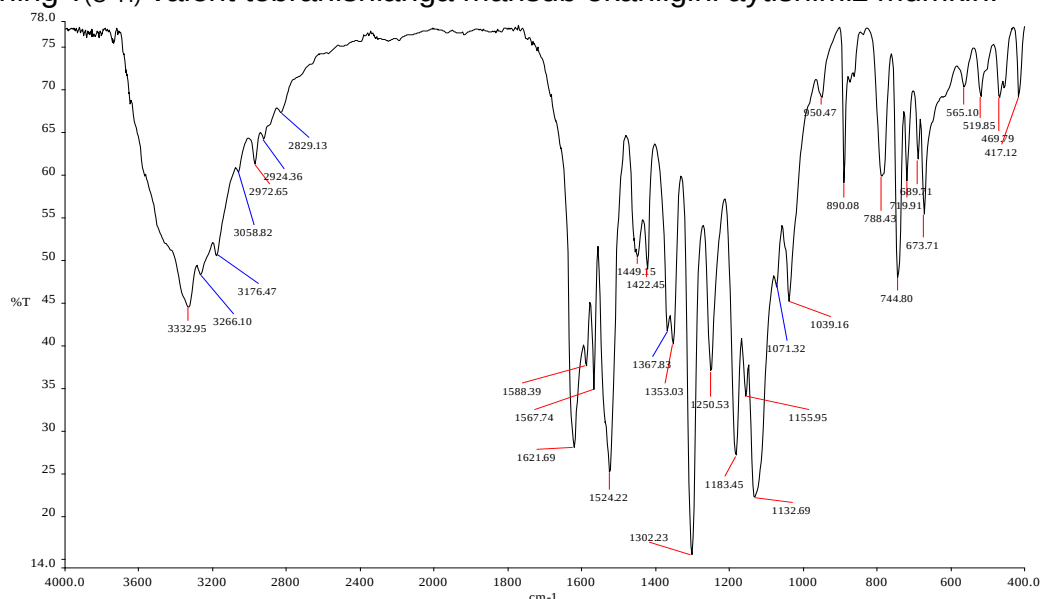
Birikmalar	Unum, %	T _{suyuq.} , °C	Brutto-formula	Topilgan/Hisoblangan, %		
				C	H	N
H_2L^1	72	143	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$	67,41/67,46	5,28/5,32	8,33/8,28
H_2L^2	69	157	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6$	59,54/59,49	4,41/4,44	11,01/10,97

4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efirining benzoilgidrazidlar bilan kondensatlanish mahsulotlari (H_2L^1 – H_2L^2) eritmada gidrazon, yengidrazin va 5-oksipirazolin shakllar aralashmasi tuzilishida bo'lib, u halqa-zanjir muvozanat va o'rinbosarning elektron va sterik xossalari orasidagi bog'liqlikni aniqlashga imkon beradi. H_2L^1 birikmaning presslangan KBr tabletkasida olingan IQ spektri o'rganilganda qo'shbog'larning valent tebranishlari sohasida bir qator intensiv chiziqlar, shu jumladan 1740 cm^{-1} dagi yutilish qattiq holatda olingan H_2L^1 birikmasi chiziqli gidrazon shaklga ega va nukleofilning kondensatlanishi murakkab efir guruhning karbonili hisobidan boradi. Bu fikrimizni ~3410-3600 cm^{-1} sohadagi $\nu(\text{O}-\text{H})$ valent tebranishlari va amid guruhiga tegishli 1665 cm^{-1} sohadagi $\nu(\text{C}=\text{O})$ valent tebranishlari yutilish chiziqlarining mavjud bo'lmaganligi isbotlaydi.

O'rganilayotgan ligandning (H_2L^1 – H_2L^2) IQ spektrida 1670-1710 cm^{-1} sohada intensiv yutilish chizig'i kuzatilib, u olingan reaksiya mahsulotlarida erkin keton guruhi borligidan



dalolat beradi. 2930 va 3020 sm^{-1} sohadagi ayrim yutilish chiziqlarini CH_3 - va CH -guruhlarining $\nu(\text{C-H})$ valent tebranishlariga mansub ekanligini aytishimiz mumkin.

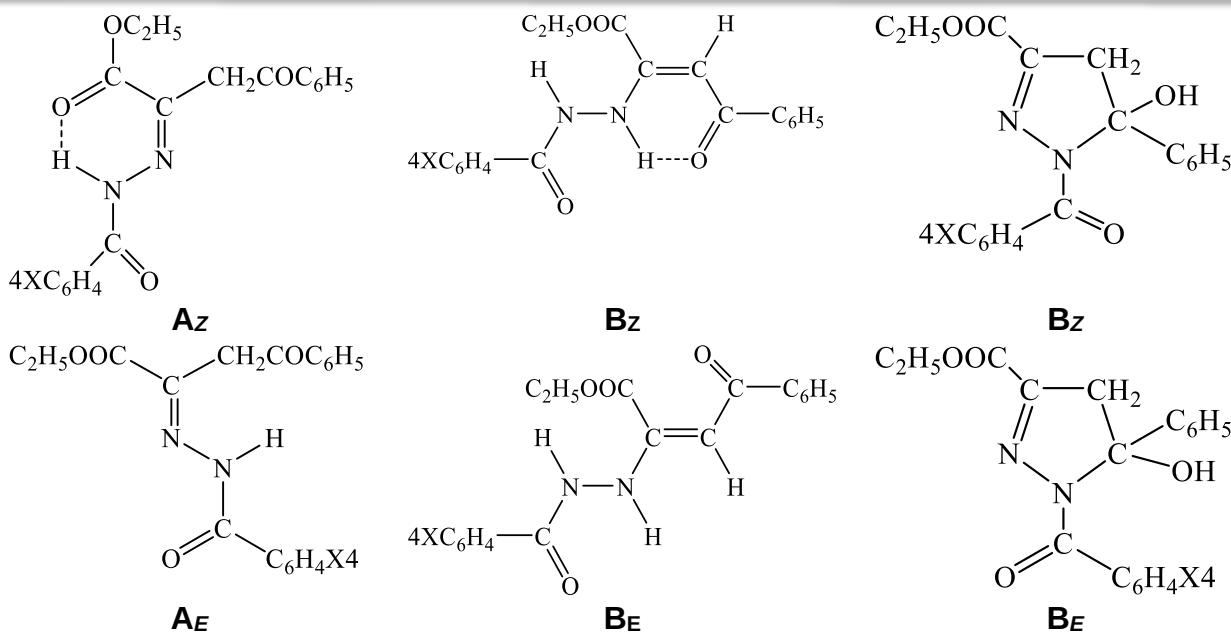


1-rasm. 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efirining benzoilgidrazonining (H_2L^1) IQ spektri.

Xarakteristik yutilish chiziqlari 1735 sm^{-1} da namoyon bo'luvchi murakkab efir guruhining $\nu(\text{C=O})$ valent tebranishlari kuzatiladi. Tutashmagan murakkab efir guruhining valent tebranishlariga tegishli 1735-1760 sm^{-1} sohadagi intensiv yutilish chiziqlari ham qattiq holatdagi H_2L^1 ligandning gidrazon (A) tuzilishga ega ekanligini ko'rsatadi.

H_2L^1 - H_2L^2 ligandlar kristall holatda E-gidrazon strukturaga (A_E) ega bo'lishini IQ spektri tasdiqladi. Ketoefirlarning aromatik gidrazidlar bilan kondensatlanish mahsulotlarini ^1H YaMR spektrlari muhokama qilindi. Eritmalarda konfiguratsion Z, E izomerlarni va halqali 5-okspirazolin shakllarni o'z ichiga oluvchi muvozanat o'rnatiladi. Bu birikmalarning CDCl_3 dagi ^1H YaMR spektrlarida (ular namunalar tayyorlangandan keyin spektrlar darhol olinadi) bittadan rezonans signallar to'plami mavjud bo'lib, u gidrazon (A) shaklining stereoizomerlaridan biriga tegishli hisoblanadi. Bir necha o'n sekundlardan keyin olingan spektrlarda halqali 5-gidroksi-2-pirazolin (B) shaklga tegishli signallarning keyingi to'plami kuzatildi. Halqali (B) shaklning bunday birpasda paydo bo'lishi shundan dalolat beradiki, birikmalar kristall holatda E-gidrazon (A_E) shaklga ega bo'lgan. ^1H YaMR spektrlarining keyingi o'zgarishlari bu xulosalarimizni tasdiqlaydi. Namunalar tayyorlangandan keyin bir necha soat o'tgach rezonans signallarning yana bir to'plami paydo bo'ldiki, u gidrazon shaklning ikkinchi stereoizomeriga tegishli ekanligini kuzatishimiz mumkin. Paydo bo'lgan diastereoizomerdagi -NH- protonining signali boshlang'ich stereoizomerning tegishli signaliga nisbatan kuchsizroq maydonlar sohasida joylashadi. Hosil bo'ladigan stereizomer Z-konfiguratsiyaga (A_Z) ega bo'ladi. Z-tuzilish yuzaga kelganda mustahkam ichki molekulyar vodorod bog'lanish hosil bo'lishi mumkin, natijada N-H bog'lanishning signali kuchsiz maydonlar sohasiga siljishini aytishimiz mumkin. Boshlang'ich gidrazon shaklning stereoizomeri E-konfiguratsiyaga (A_E) ko'rinishda ekanligini takidlashimiz lozim.

Halqa-zanjir muvozanat chiziqli gidrazon (A) shakl tomon siljigan, N-aroil radikalning aromatik yadrosiga elektron akseptor o'rinbosarlar kiritilganda uning hissasi, ozroq bo'lsada, kamayadi. Buni, ya'ni xalqa-zanjir muvozanatning aromatik yadrodagi o'rinbosar tabiatiga bog'liq bo'lmavligini oldindan kuzatish mumkin edi. Gidrazon (A) va halqa (B) shakllar bir-biriga yaqin tutash sistemasiga ega bo'lib, ko'rsatilgan o'rinbosarning elektron xossalariidagi o'zgarishlarigi bir xil javob beradi [1-4].



X=H (H_2L^1), NO_2 (H_2L^2)

Ligandlarning DMSO- d_6 eritmasida olingan 1H YaMR spektrida, xususan H_2L^1 birikmasi uchun β -ketoefir qoldiqdagi $-CH_2CH_3$ radikalining protonlari δ 2,05 va δ 3,67 m.h.da singlet ko'inishida signali namoyon bo'ladi. Molekulaning atsil qismdagi fenil protonlari murakkab multiplet ko'inishida δ 7,44; 7,51 va 7,95 hamda benzoil δ 7,37; 7,45 va 7,86 protonlari m.h.da signallari kuzatildi. Shu bilan birga δ 7,00 m.h. dagi signali NH guruh protoni tegishligini ko'rsatadi. Tegishli funksional guruhlarning boshqa signallari hamda ligandning xalqali shakl protonlarining signallari nisbatan yaqin maydonlarda rezonanslashgan. β -Diketon qoldiqning γ holatida joylashgan CH_2 -guruhdagi ikkita proton signali singlet ko'inishida δ 2,60 m.h.da qayd etildi. Ta'kidlash joizki, bu holatda AV-sistemaning signali mavjud bo'lmaydi. H_2L^2 ligandning 1H YaMR spektrlarida hamda chiziqli engidrazin tautomerdagi ikkinchi azot atomi protonining signallari qayd qilinmadi, bu esa turli konfiguratsion tuzilishli engidrazin (B) tautomerining mavjud bo'lmashligini tasdiqlaydi. Shuni ham ta'kidlash kerakki, 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efirining hosilalari uchun DMSO- d_6 kabi qutbli erituvchining qo'llanilishi engidrazin tautomer (B) shaklining va konfiguratsion izomerlarning paydo bo'lishiga olib kelmaydi. Eritmada chiziqli gidrazon (A) shaklini namoyon qiladi [1,2, 4-7].

Ketoefirlarning aromatik kislotalar gidrazidlari bilan kondensatlanish mahsulotlari asosida olingan kompleks birikmalarning tuzilishi va xossalari muhokama qilinadi.

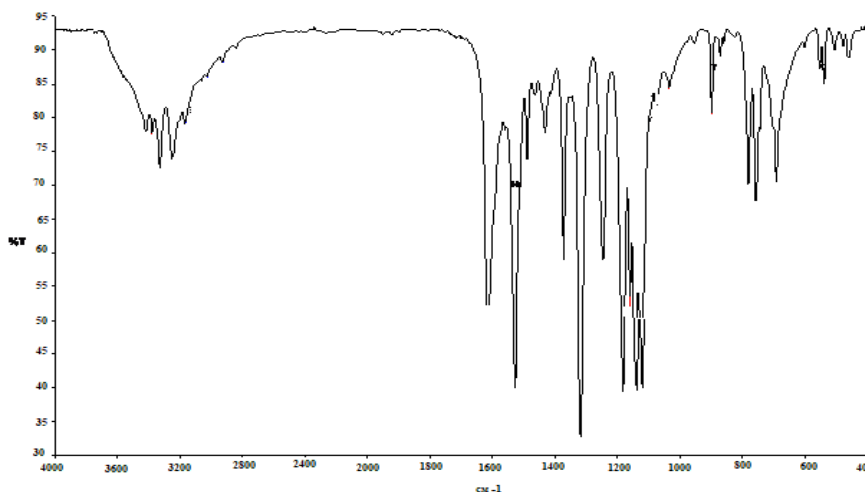
Ketoefirlar singari 1,3-dikarbonil birikmalar atsilgidrazonlarining hosilalari prototrop, halqa-zanjir va halqa-halqa muvozanatlar nuqtai nazaridan istiqbolli ob'ektlar sifatida o'zlarini yaxshi tomondan ko'rsatdi. Mana shu holat mazkur ishda nukleofillar sifatida atsilgidrazonlarning tanlanishiga sabab bo'ldi, ular [1,2] da batafsil muhokama qilingan.

Nikel(II) atsetatning suv-ammiak eritmasi H_2L^1 - H_2L^2 ning etanol eritmasiga qo'shilganda, boshlang'ich reagentlarning nisbatidan qat'iy nazar, qizil rangli kristalla cho'kadi, element analiz ma'lumotlariga ko'ra ular $NiL \cdot NH_3$ tarkibga ega (L –ikki marta deprotonlangan ligand qoldig'i). Barcha olingan birikmalar diamagnit, xloroform, benzolda yaxshi, etanolda qisman eriydi, suvda deyarli erimaydi. IQ- va YaMR 1H spektroskopiya ma'lumotlari yassi-kvadrat tuzilishni ko'rsatadi. Olingan birikmalar orasida 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efirining benzoilgidrazon bilan kondensatlanish mahsuloti (H_2L^2) eng oddiy aroilgidrazid qoldiqqa ega bo'ladi, shuning uchun muhokamani $NiL^2 \cdot NH_3$ kompleksning tuzilishidan boshlaymiz. Sintez qilingan kompleks birikmaning IQ spektridagi 3390, 3335, 3255 va 3170 cm^{-1} yutilish chiziqlari koordinatsion bog'langan ammiak molekulasi va antisimmetrik valent bog'lanishlariga tegishli ekanligidan ma'lumot beradi. Suningdek spektr ma'lumotlariga ko'ra signallarning 1590, 1540, 1420 va



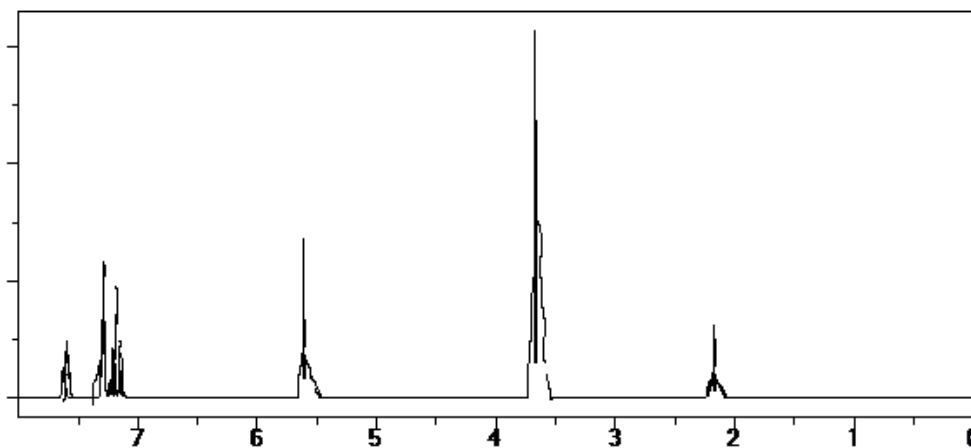
1368 cm^{-1} dagi yutilish chiziqlarni ham ta'kidlash kerak, ular besh va olti a'zoli psevdoaromatik metallotsikllardagi valent va valent-deformatsion tebranishlari namoyon qiladi [1,2].

Bu birikmaning IQ spektrlarida 1690-1730 cm^{-1} sohada intensiv chiziqlarning mavjudligini ham ta'kidlash kerak, bu chiziqlar murakkab efir o'rinbosarning karbonil $\text{C}=\text{O}$ bog'ning valent tebranishlariga tegishli ekanligidan ma'lumot beradi. Erkin holatida gidrazon A shaklda mavjud bo'lgan boshlang'ich ligandning IQ spektrida bu chiziqlar 1745-1760 cm^{-1} sohada kuzatilgan edi. Liganddan kompleksga o'tilganda $\nu(\text{C}=\text{O})$ ning quyi chastotali siljishi kompleksning olti a'zoli sistemasiga elektron akseptor COOCH_3 guruhning birikishiga bog'liq bo'ladi.



2-rasm. 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota metil efiri *para*-nitrobenzoilzoidrazoni asosidagi $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ kompleksning KBr ning presslangan tabletkasida olingan IQ spektri.

Tekshirilgan kompleksning ^1H YaMR spektridan quyidagi ma'lumotlarni olishimiz mumkin. Kompleks birikmaning $\text{CCl}_4 + \text{DMSO}-d_6$ eritmasidagi ^1H YaMR spektri nikelning turli β -diketonlar, β -ketoaldegidlar va β -ketoefirlar atsil- va aroilgidrazonlari bilan komplekslarining spektrlariga o'xshash ekanligini kuzatish mumkin (3-rasm).



3-rasm. $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmaning $\text{CCl}_4 + \text{DMSO}-d_6$ eritmasidagi ^1H YaMR spektri.

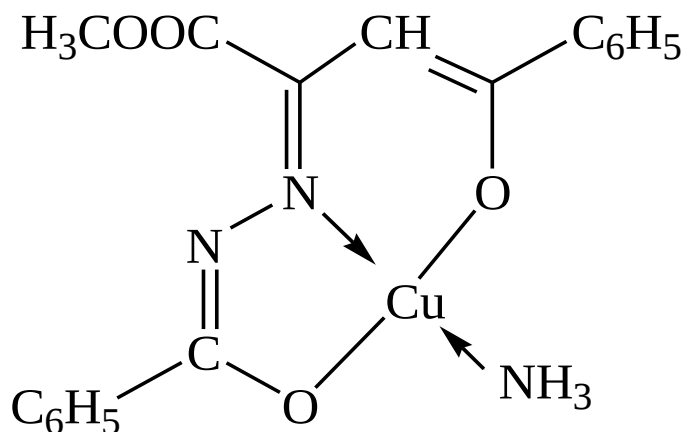
Shuni ta'kidlash joizki, murakkab efir guruhidagi metil radikali protonlarining signallari, boshqa chetki protonlarning signallari kabi, to'liq namoyon bo'ladi. CH_3 - guruhi protonlarining singlet ko'rinishdagi signallari δ 3,67 m.h.da qayd qilindi. Vinildagi bitta protonning signali δ 5,54 m.h.da kuzatiladi, Molekulaning atsil qismidagi fenil protonlari murakkab multiplet ko'rinishida δ 7,30 va 7,60 hamda gidrazon fragmentidagi benzoil δ 7,14; 7,21 va 7,30 protonlari m.h.da multiplet signallari kuzatildi. Signallarning ko'rinishi ularning



qoplanishi hisobiga bir oz murakkablashadi. Koordinatsion bog'langan ammiak molekulasini protonlarining signali δ 2,08 m.h.da qayd qilinadi (3-rasm).

Shunday qilib, ^{19}F -, ^1H YaMR spektroskopiya usullar natijasida aniqlandiki, kompleks hosil bo'lish jarayonida, boshlang'ich ligandlarning geometrik tuzilishidan qat'iy nazar, 5-gidroksipirazolin halqaning ochilishi sodir bo'ladi. Chiziqli engidrazin- α -oksiazin shakldagi ikk marta deprotonlangan 1-benzoil-3-aril-5-gidroksi-2-pirazolin qoldiqi markaziy ionga uchta donor atomlari (N_2O_2) bilan koordinatsion bog'lanib, besh va olti a'zoli psevdoaromatik metallotsikllarni $[\text{NiN}_2\text{O}_2]$ hosil qiladi, uning to'rtinchi o'rnini ammiak molekulasini bilan band bo'ladi.

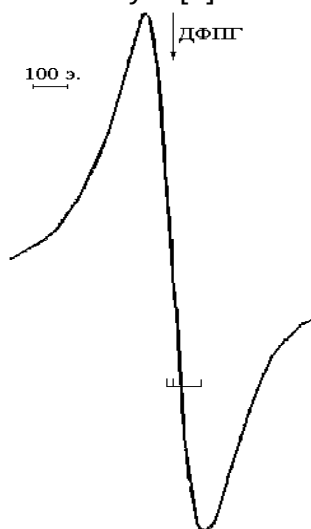
$\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ tarkibli mis(II) kompleksning monoyadroli tuzilishi quyidagicha ko'rinishga ega:



EPR spektrlari oldinroq o'rganilgan birikmalarning spektrlariga o'xshash hamda ^{63}Cu va ^{65}Cu ($I_{\text{Cu}} 3/2$) yadrolaridan olingan to'rtta O'NS chiziqli spektrlar superpozitsiyasi hisoblanadi. Kengaygan chiziqlarni kamaytirish hamda spektr ajralishini yaxshilash maqsadida kompleks eritmasi degazlandi. Magnetokimyoviy tadqiqotlar bilan aniqlandiki, olingan kompleksning magnit momenti 1,73-1,74 B.M. ga teng, bu qiymatlar

$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$ formula bilan hisoblangan bo'lib, haroratga deyarli bog'liq emas.

$\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ birikmaning qattiq polikristall namunasida quyi maydonlarda $N \cong 1700$ ersteda "ta'qiqlangan" o'tishlar mavjud emas (4-rasm). Magnit momentlarning bu ko'rsatkichlari shundan dalolat beradiki, kompleksning barcha molekularlari monomerlar hisoblanadi va ular orasida antiferromagnit almashinish kuzatilmaydi [2].



4-rasm. Qattiq holatdagi $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ kompleks birikmaning EPR spektri.



Mis(II) kompleks birikmasining barcha spektrlari izotrop spin-gamiltonian (SG) bilan ifodalanadi [(1) formula],

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

bu yerda g – elektron effektiv magnit momentining me'yori, o'lchovsiz g -faktor, ya'ni elektron magnit momentining uning to'liq burchak momentiga nisbati, u boshqacha Lande faktori deb ham nomlanadi (erkin elektron uchun $g = 2,002322$), β – Bor magnetoni, $S = 1/2$, $I_{Cu} = 3/2$ – mis atomi yadrosining spini, I_N – azot atomi yadrosining spini. Mis(II) kompleks birikmalari uchun EPR spektrlari chiziqlarining kengligi (5) tenglama bilan ifodalanadi [1-2, 5-7]

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

bu yerda m_i –mis atomi yadrosi spinining tashqi magnit maydoni yo'nalishi bo'yicha proeksiyasi; α , β , γ – relaksatsion mexanizmlarga qo'shadigan hissalarga bog'liq koeffitsientlar.

Mis(II) ning o'rganilgan birikmalarida toq elektron B1g turdagi molekulyar orbitalda joylashadi (3),

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

bu tenglamaga muvofiq, α^2 va $(\alpha')^2$ – tegishlicha misning atom orbitallari ($d_{x^2-y^2}$) va ligandlarning atomlari (σ_i) koeffitsientlari. (4) tenglamada α koeffitsientning semantik qiymatini toq elektronning $|d_{x^2-y^2}\rangle$ orbitalda bo'lish ehtimolligi sifatida uning kvadrati orqali ifodalash mumkin.

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

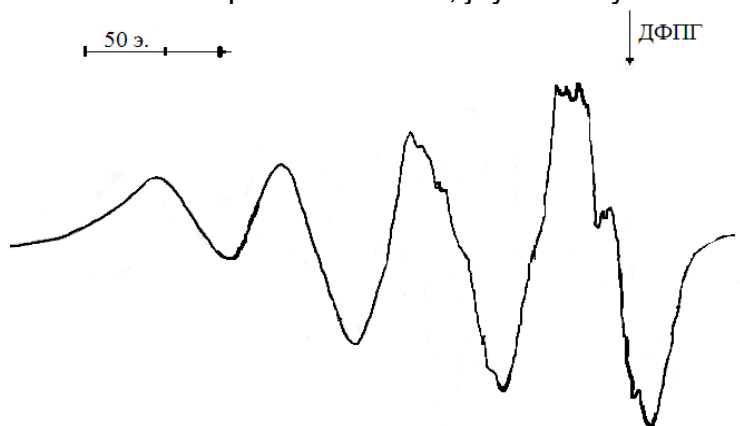
Unda $(\alpha')^2$ kattalik, tabiiyki, ligand atomlari orbitalida toq elektronning delokallanish darajasini aniqlaydi. Agar α^2 va $(\alpha')^2 = 0,5$ ga teng bo'lsa, kompleksdagi metall-ligand bog'lanish kovalent bo'ladi. Agarda $\alpha^2 = 1$ va $(\alpha')^2 = 0$ bo'lsa, unda bog'lanish xarakteri sof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

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

bu yerda S – qoplanish integrali. Toq elektronning ligand yadrosi bilan izotrop o'ta nozik o'zaro ta'sir energiyasi (6) tenglama bilan ifodalanadi,

$$\langle a_N \rangle = \frac{4}{9} \pi \cdot \gamma_N \cdot \beta_0 \cdot \beta_N (\alpha^1)^2 |\rho_N(0)|^2 S_Z \cdot I_Z \quad (6)$$

bu yerda γ_N – azot atomlarining giromagnit nisbati, β_0 – Bor magnetoni, β_N – yadro magnetoni, $\rho_N(0)$ – azot atomi yadrosidagi 2S-orbitalning zichligi. Ta'kidlash joizki, $(\alpha')^2 = 0$ da toq elektron ligandlar atomida qisman bo'lsada, joylashmaydi va QO'NS yo'qoladi.



5-rasm. Xona harorati xloroform eritmasidagi $CuL^2 \cdot NH_3$ kompleks birikmasi EPR spektri.



Agar o'rinbosar sifatida NO_2 guruhni saqlovchi $\text{CuL}^2\text{-NH}_3$ kompleks birikmaning EPR parametrlari $g=2,009$, $a_{\text{Cu}}=89,53$ e, $a_{\text{N}}=12,81$ e, $\alpha^2=0,82$ kattaliklarga ega bo'lsa, unda benzol yadrosining *para*-holatida vodorod atomini saqlovchi $\text{CuL}^1\text{-NH}_3$ kompleks birikma uchun bu qiymatlar $g=2,101$, $a_{\text{Cu}}=87,48$ e, $a_{\text{N}}=13,02$ e, $\alpha^2=0,82$ oraliqlarda mavjud bo'ladi (5-rasm). EPR spektrlarning parametrlarida bunday kichik o'zgarishlar shuni tasdiqlaydiki, NO_2 guruhning vodorod atomiga almashtirilishi EPR parametrlariga qandaydir ta'sir ko'rsatadi.

Xona haroratida xloroform eritmasidagi mis(II) kompleksining yassi-kvadrat tuzilishi to'g'risidagi xulosasi tasdig'i mis-ligand bog'ining kovalentlik darajasi qiymatining kattaliklari hisoblanadi. Nazariyaga muvofiq, xelatlovchi liganddagi azot atomidan bo'linish konstantasi ammiak molekulasidagi azot atomidan bo'linish konstantasidan ikka marta katta bo'lishi lozim. Ikkita noekivalent azot atomlaridan qo'shimcha o'ta nozik struktura (QO'NS) yomon ajraladi (5-rasm), ehtimol mis(II) ionining metallotsikli bilan qo'shni bo'lgan elektromanfiy murakkab efir radikal ta'siri ostida QO'NS chiziqlarining kuchli kengayishi bilan tushuntirilishi mumkin [1,2, 5,6].

Shunday qilib, IQ- va EPR spektroskopiya usullari bilan hamda mis komplekslarining magentokimyoviy xossalari o'rganilishi natijasida aniqlandiki, bu birikmalar qattiq holatda va qutbsiz erituvchilarda *trans*- N_2O_2 koordinatsion sferali yassi-kvadrat tuzilishga ega bo'lib, ular kuchli qutbli erituvchilar eritmasida oktaedrik tuzilishga o'tadi.

Xulosa

Kondensatlanish reaksiyasi natijasida tegishli oksalat kislotaning dimetilefiri va asetofenon asosida ketoefir 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efiri sintez qilindi. Olingan ketoefirlar benzoy kislota gidrazidlari bilan o'zaro kondensatlanishidan 2 ta yangi tridentat organik birikma olindi. 4-fenil-2,4-dioksobutan kislota etil efirining bilan almashingan aromatik kislota gidrazidlari o'zaro kondensatlanishi natijasida 2 ta yangi organik ligand hamda 4 ta Ni(II) va Cu(II) kompleks birikmalari sintez qilindi. Ularning tarkibi element analiz, kristall holatda va eritmadagi tuzilishi IQ-, YaMR- ^1H , EPR spektroskopiya usullari yordamida isbotlandi. Olingan polifunksional tridentat organik ligandlarning geometrik tuzilishi chiziqli gidrazon va yengidrazin tautomer shaklda bo'lishi aniqlandi. Ketoefirlarning *para*-almashingan benzoy kislota gidrazidi kristall holatda IQ spektrlari tahlili halqali pirazolin tushilishi kuzatilmadi. Sintez qilingan tridentat organik ligandlar deteriylangan xloroformdagi (CDCl_3) eritmasidan olingan YaMR- ^1H spektroskopiyasi ma'lumotlarida chiziqli gidrazon tautomer shaklda ekanligini isbotlaydi. Kompleks birikmalarining *trans*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$ donor atomlardan iborat tekis-kvadrat tuzilishi IQ-, YaMR- ^1H va EPR spektroskopiya usullari yordamida isbotlandi. Olingan xelat kompleks birikmalarida markaziy ion va ikki karra deprotonlangan ligandning besh- va olti a'zoli metallhalqalar hosil qilishi isbotlandi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati:

- [1]. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров. - Ташкент.- Нишон-ношир. - 2016.- 350 с.
- [2]. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров; их строение и свойства: Дис. ... канд. хим. наук. - Т.: БГУ. - 2019.- 120 с.
- [3]. 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.
- [4]. 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.

[5]. 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.- НавГИИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.

[6]. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов 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.

[7]. 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.