UDK:546.562+547.288.3+544.175

2,4-DIOKSOPENTAN KISLOTA ETIL EFIRINING AROILGIDRAZONLARINING Cu(II) IONI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI

Tursunov Murod Amonovich
Buxoro davlat universiteti professori, k.f.f.d., professor
E-mail: tursunovma@mail.ru
Umarov Baqo Bafayevich
Buxoro davlat universiteti professori, k.f.d., professor
E-mail: umarovbb@mail.ru
Tulisova Nasiba Zayniddinovna
Buxoro davlat universiteti tadqiqotchisi
E-mail: to'lisovanz@mail.ru

Аннотация. Комплексы $CuL{\cdot}NH_3$ с плоской квадратной структурой были получены в результате взаимодействия 1:1 молярной смеси этиловых эфиров ароилгидразонов 2,4-диоксопентановой кислоты (H_2L^{1-4}) и ацетата меди(II) в аммиачном водном растворе. Состав и строение синтезированных комплексов были изучены методами элементного анализа, ИК- и ЭПР-спектроскопии.

Ключевые слова: этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты, ароилгидразонов, моноядерный комплекс, спиртовый раствор, ароилгидразоны, антиферромагнетизм, плоско-квадратное строение, суперпозиция.

Annotatsiya. 2,4-dioksopentan kislota etil efiri aroilgidrazonlari (H_2L^{1-4}) va mis (II) asetatning ammiakli suvdagi eritmasining 1:1 molyar nisbatda aralashmasini o'zaro ta'sirlashuvidan tekis-kvadrat tuzilishli $CuL{\cdot}NH_3$ komplekslari olindi. Sintez qilingan komplekslarning tarkib va tuzilishi element analiz, IQ-, EPR spektroskopiya tadqiqot usullari yordamida o'rganildi.

Kalit so'zlar: 2,4-dioksopentan kislota etil efir, aroilgidrazon. monoyadroli komplekslar, spirtli eritma, aroilgidrazonlar, antiferromagnitizm, tekis-kvadrat tuzilish, superpozitsiya.

Annotation. Square planar $CuL{\cdot}NH_3$ complexes were obtained by the interaction of a 1:1 molar mixture of ethyl esters of aroylhydrazones of 2,4-dioxopentanoic acid (H_2L^{1-4}) and copper(II) acetate in an ammonia aqueous solution. The composition and structure of the synthesized complexes were investigated using elemental analysis, IR, and EPR spectroscopy methods.

Key words: ethyl ester of 2,4-dioxopentanoic acid, aroylhydrazones, mononuclear complex, alcoholic solution, aroylhydrazones, antiferromagnetism, square planar structure, superposition.

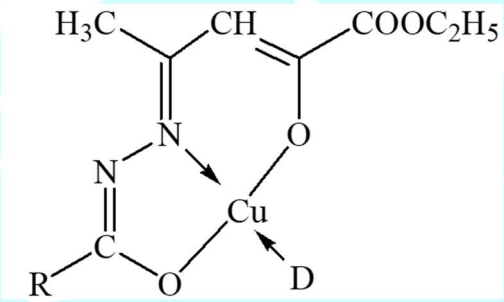
ISSN 3030-3907

Kirish

Bugungu kunda β-dikarbonil birikmalarning turli aroilgidrazonlarining tarkibi va tuzilishi elementar tahlil, IQ va ^{1}H YaMR spektroskopiyasi usullari yordamida batafsil o‘rganilgan. Aniqlanishicha, kondensatsiya mahsulotlari β-diketon fragmenti va atsetil fragmentidagi radikallar o‘zgarishiga qarab turli tautomer shakllarda mavjud bo‘lishi mumkin [1–4]. Bunday organik ligandlarning koordinatsion birikmalari yetarlicha chuqur o‘rganilgan [1,2,4]. Biroq, 2,4-dioksopentan kislotasining etil efiri asosidagi aroilgidorazonlar hosilalari bilan metall ionlarining kompleks birikmalari esa hali yetarlicha o‘rganilmagan.

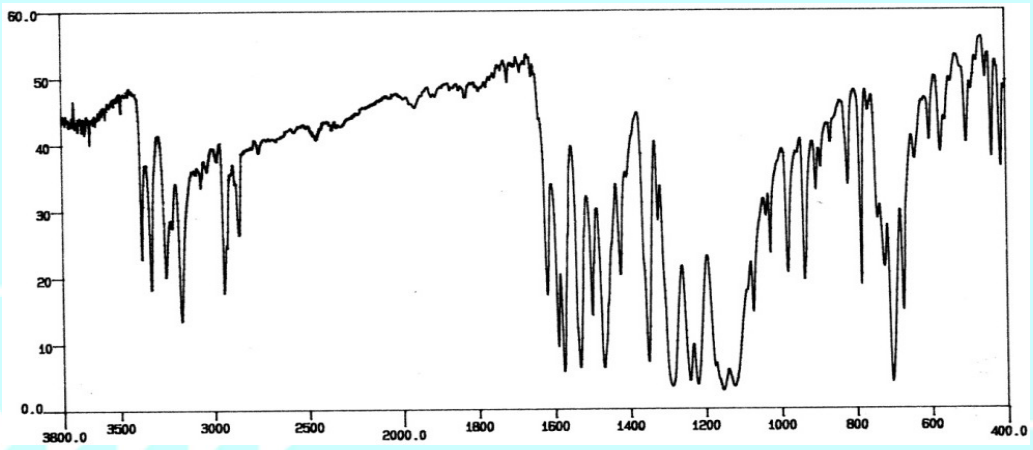
Biz tomonidan H_2L^1–H_2L^4 ligandlarining spirtli eritmalari bilan mis(II) asetatning suvli-ammiakli eritmasi o‘zaro ta’sirlantirilib, yashil rangli polikristal tuzilishga ega kompleks birikmalar sintez qilindi.

Kompleks birikmalarning KBr bilan presslangan tabletkalaridan (1-rasm) olingan IQ spektrlari va nikel analogi [1–4] bilan mosligi hamda element tahlil natijalari mis(II) $CuL\cdot NH_3$ tarkibli monoyadroli kompleks birikmalari quyidagi tuzilishga ega:



R=C_6H_4X-4, D=NH_3: X= $N(CH_3)_2$ ($CuL^1\cdot NH_3$), OCH_3 ($CuL^2\cdot NH_3$), CH_3 ($CuL^3\cdot NH_3$), H ($CuL^4\cdot NH_3$), Br ($CuL^5\cdot NH_3$), NO_2 ($CuL^6\cdot NH_3$); D=Py X=H ($CuL^3\cdot Py$).

$CuL\cdot NH_3$ komplekslarining IQ spektrlarda 3365, 3360, 3350 va 3345 sm^{-1} to‘lqin uzunliklarida yutish chiziqlari kuzatiladi, ular koordinatsiyalangan ammiak molekulasining simmetrik va asimmetrik valentli tebranishlariga tegishli deb hisoblanadi (1-rasm).



1-rasm. $CuL^3\cdot NH_3$ kompleks birikmasining IQ spektri

ISSN 3030-3907

1-jadval

$CuL \cdot NH_3$ kompleks birikmalarning IQ spektr parametrlari

Birikma	NH_3	C–H	C=N	N=C–C=N	N=C–O^-	N–N	Cu–O
$CuL^1 \cdot NH_3$	3350	2978	1605	1520	1492	1065	480
$CuL^2 \cdot NH_3$	3355	2974	1608	1530	1485	1070	485
$CuL^3 \cdot NH_3$	3360	2975	1600	1525	1489	1072	490
$CuL^4 \cdot NH_3$	3352	2972	1590	1535	1482	1075	482
$CuL^5 \cdot NH_3$	3365	2970	1595	1524	1490	1068	492
$CuL^6 \cdot NH_3$	3345	2976	1594	1526	1488	1078	484
$CuL^3 \cdot Py$	3356	2973	1592	1528	1484	1074	488

Bunday xulosa Py bilan bog‘langan kompleksning IQ spektri bilan ham tasdiqlanadi, ularda ushbu sohada yutish kuzatilmaydi. Py bilan kompleksning spektrida 3356 sm^{-1} da kuzatiladigan singlet chiziq koordinatsiyalangan Py ning valent tebranishlariga to‘g‘ri keladi. Shuningdek, ushbu birikmalarning IQ spektrlarida 1728–1738 sm^{-1} diapazonda intensiv chiziq mavjudligi qayd etilishi lozim, bu esa murakkab efir guruhining C=O bog‘ining valent tebranishlariga mos keladi.

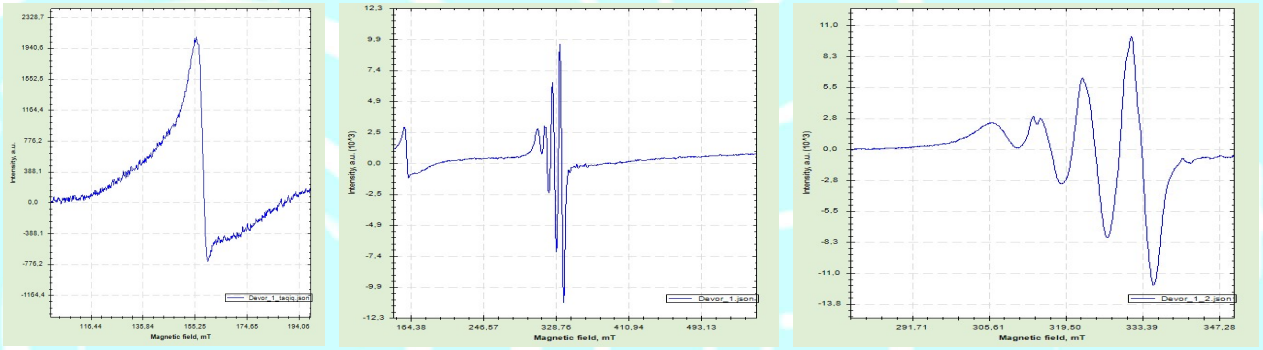
Dastlabki organik birikma, ya’ni gidrazon shaklida mavjud bo‘lgan ligand uchun ushbu tebranish chastotasi 1740–1750 sm^{-1} da namoyon bo‘ladi. Liganddan kompleks birikma hosil bo’lgandan so’ng -$COOC_2H_5$ elektronoakseptor guruhning $\nu_{(C=O)}$ tebranishlari past chastotaga siljishi, besh va olti a’zoli psevdoaromatik metall halqa hosil bo’lganligi bilan izohlash mumkin. Barcha komplekslarning IQ spektrlarida 1490–1608 sm^{-1} soha oralig’ida o‘rta va kuchli intensivlikdagi bir qator chiziqlar ko‘proq besh va olti a’zoli metall halqalardagi oralatma bog‘larining valent va deformatsion tebranishlariga mos keladi [5–8].

Sintez qilingan mis(II) molekulyar kompleks birikmalar xlorofrom va toluol eritmalarida olingan EPR spektrlari ma’lumotlariga ko‘ra tekis-kvadrat tuzilishga ega. Olingan EPR spektrlari ilgari o‘rganilgan birikmalarning spektrlariga o‘xshash bo‘lib, ular ^{63}Cu va ^{65}Cu yadrolaridan (I=3/2) keluvchi spektrlarning superpozitsiyasidan iborat bo‘lib, to‘rt liniyali chiziqni o’ta nozik struktura chiziqlarini ko‘rsatadi. Chiziqlar kengligini kamaytirish va spektrlarning aniqligini yaxshilash maqsadida kompleks eritmalari gazdan tozalangan [5, 8–11].

Olingan komplekslarning effektiv magnit momentining qiymati, $\mu_{эфф.} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$ formulasi bo‘yicha hisoblangan va 1,73–1,74 B.M. ga teng bo‘lib, amalda haroratga bog‘liq emas. Ushbu komplekslarning qattiq polikristall namunalarida past maydonlarda (H≅1700 E, 2- va 3-rasm) “taqiq qilingan” o‘tish chiziqlari mavjud [1,2,5,6]. Ushbu magnit moment ko‘rsatkichlari komplekslarning barcha

ISSN 3030-3907

molekulalari monomer shaklda ekanligini va ularning o‘rtasida antiferromagnit almashinuv o‘zaro ta’siri yo‘qligi haqida ma’lumot beradi [5–11].



2-rasm. $CuL^3 \cdot NH_3$ kompleks birikmani xona haroratida va etanol eritmasida olingan EPR spektri.

Mis(II) kompleksining X-diapazonli EPR spektri qattiq holatda xona haroratida va DMSO eritmasida suyuq azot haroratida yozib olindi, bunda DFPG (difenilpikril gidrazid) erkin radikali g belgisi sifatida ishlatildi. Kompleksda aniq ajralgan $g_{\parallel}$ va kengaygan $g_{\perp}$ sohalari kuzatildi, va turli Gamilton parametrlari hisoblab chiqildi.

Tadqiq etilgan kompleks birikmalar eritmalarda izotrop EPR spektrlarga ega bo‘lib, ular ilgari o‘rganilgan birikmalar [1-3, 6–10] bilan o‘xshash va Cu(II) ning monoyadroli kompleks birikmalariga xosdir. Ushbu spektrlar turli kenglik va intensivlikdagi to‘rtta O’NS (o’ta nozik struktura) chiziqlaridan iborat (2- va 3-rasm) bo‘lib, ular ^{63}Cu va ^{65}Cu yadrolarining spektrlar superpozitsiyasini tashkil etadi (2-jadval). Bularning barchasi mis(II) ionining koordinatsion markazida trans holatda joylashgan [N_2O_2] atomlari bilan tekis-kvadrat shaklida ekanligini aniq ko‘rsatadi. O’NS (o’ta nozik struktura) chiziqlarining turlicha kengligi yadroviy spin proeksiyalari uchun Mak-Konel relaksatsiya mexanizmi bilan tushuntiriladi, uning parametrlarini (1) formulaga asoslanib hisoblash mumkin:

$$\mathcal{H} = g \cdot \beta \cdot H \cdot S + < a_{Cu} > I_{Cu} \cdot S + \sum_{i=1}^{2} a_{N_i} . I_{N_i} . S \quad (1)$$

Mis(II) ionining barcha kompleks birikmalarini spektrlari izotrop spin-Gamilton operatori (SG) (1) shaklida ifodalanadi, bu yerda g-elektronning effektiv magnit momentining o‘lchovidir, g-faktor o‘lchovsiz kattalik bo‘lib, elektron magnit momentini uning to‘liq burchak momentiga nisbati hisoblanadi, boshqa nomi bilan Lande faktori deyiladi (erkin elektron uchun g =2,002322). β-Bor magnitoni, S=1/2 -elektron spini, I=3/2 -mis atom yadrosi spini, I_N -azot atom yadrosi spini.

Mis(II) kompleks birikmalarning EPR spektr chiziqlari kengligi (2)-formulasi bilan ifodalanadi [6–9]:

$$\mathcal{H} = \alpha + \beta \cdot m_i + \gamma \cdot m_i^2 \quad (2)$$

ISSN 3030-3907

bu yerda m_i -mis atom yadrosi spinining tashqi magnit maydon yo‘nalishidagi proeksiyasi hisobga olingan, α, β, γ esa relaksatsiya mexanizmlariga turli ta’sirlar natijasida paydo bo‘lgan koeffitsiyentlardir.

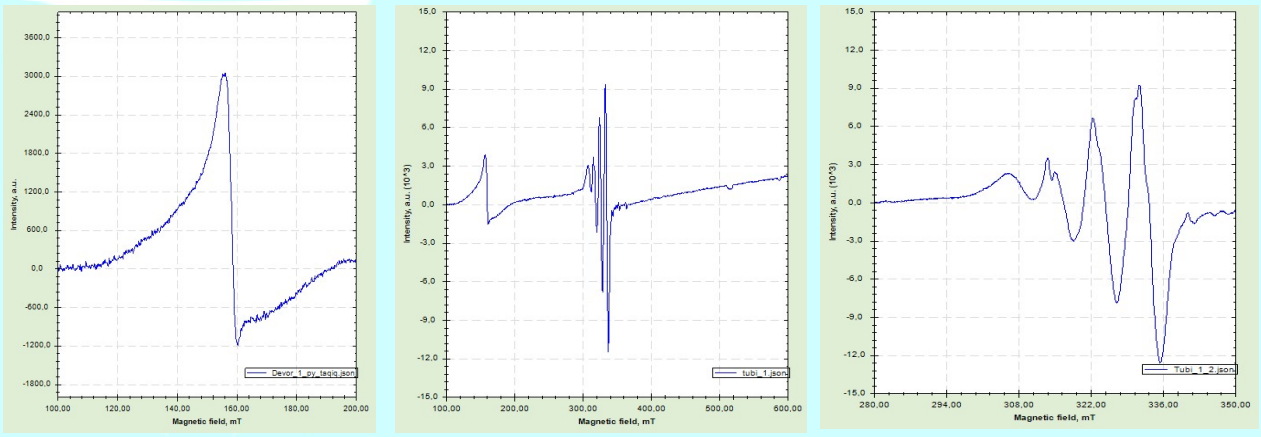
O‘rganilgan mis(II) birikmalarida juftlanmagan elektron B_1g tipidagi molekulyar orbitalda joylashgan bo‘lib, ushbu tenglamaga ko‘ra α^2 va $(\alpha')^2$ – mos ravishda misning atom orbitalari ($d_{x^2-y^2}$) va ligand atomlari (σ_i) uchun koeffitsiyentlardir. (3)-tenglamada α koeffitsientining semantik ma’nosi uning kvadrati orqali juftlanmagan elektronning $|d_{x^2-y^2}>$ orbitalida bo‘lish ehtimoli zichligi sifatida ifodalanadi:

$$\alpha^2 + (\alpha')^2 - 2\,\alpha \cdot \alpha' \cdot S = 1 \qquad (3)$$

Shunda $(\alpha')^2$ qiymati juftlanmagan elektronning ligand atomlarini orbitalaridagi delokalizatsiya darajasini belgilaydi. Agar α^2 va $(\alpha')^2$ qiymatlari 0,5 ga teng bo‘lsa, komplekslardagi metall-ligand bog‘i kovalent hisoblanadi. Agar $\alpha^2=1$ va $(\alpha')^2=0$ bo‘lsa, bog‘lanishning tabiati to‘liq ion tabiatiga ega bo‘ladi. Ushbu α va α′ koeffitsiyentlari o‘zaro (4)-tenglama orqali bog‘langan bo‘lib, bu yerda S – qoplanish integralidir. Juftlanmagan elektronning ligand yadrolari bilan bog’liq o’ta nozik o‘zaro ta’sir energiyasi (4)-tenglama bilan ifodalanadi [1, 2, 5–7]:

$$< a_N >= \frac{4}{9}\pi \cdot \gamma_N \cdot \beta_0 \cdot \beta_N (\alpha^1)^2 \left|\rho_N(0)^2\right| S_Z \cdot I_Z \qquad (4)$$

Ushbu tenglamada γ_N –azot atomining giromagnit ta’siri, β_0 – Bor magnitoni, β_N – yadro magniton, $\rho_N(0)$ –azot atom yadrosidagi 2s orbital zichligi hisoblanadi. Ta’kidlash lozimki, $(\alpha')^2=0$ bo‘lganda juftlanmagan elektron ligand atomlarida joylashmaydi va QO’NS (qo’shimcha o’ta nozik struktura) chiziqlari yo‘qoladi.



3-rasm. $CuL^3 \cdot Py$ kompleks birikmani xona haroratida va etanol eritmasida olingan EPR spektri.

Agar $CuL^1 \cdot NH_3$ kompleks birikmasi uchun, bunda N-atsil qismida para-holatida $(CH_3)_2N$ guruhi elektrodonor o’rinbosar sifatida mavjud bo‘lsa, EPR parametrlari quyidagicha bo‘ladi: g=2,094, a_{Cu}=91,07 E, a_N=15,7 E, α^2=0,81; $CuL^6 \cdot NH_3$ kompleks birikma uchun esa, para-holatda NO_2– o’rinbosar bo‘lganda, ushbu qiymatlar quyidagicha bo‘ladi: g=2,099, a_{Cu}=89,38 E, a_N=15,8 E, α^2=0,83

ISSN 3030-3907

(2-rasm, 2-jadval). EPR spektr parametrlardagi bunday kichik o‘zgarish ligandning atsil qismidagi o‘rnatuvchilar tabiati o‘zgarishining EPR spektr parametrlariga $CuL^1 \cdot NH_3$ bilan solishtirganda sezilarli ta’sir qilmasligini ko‘rsatadi [1, 2, 9-12]. Xlorofrom va toluol eritmalarida xona haroratida mis(II) komplekslarining tekis-kvadrat tuzilishi haqidagi xulosalarni isbotlaydigan omil esa, EPR izotrop parametrlaridan (5)-tenglama orqali hisoblangan mis-ligand kovalentlik darajasining qiymatidir.

Kompleksda $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$ tendensiyasi kuzatilgani juftlanmagan elektron ehtimoliy tarzda $d_{x^2-y^2}$ orbitasida joylashganligini ko‘rsatadi [4].

Kovalentlik parametri (α^2) esa Kievelson va Neiman tenglamasi asosida hisoblab chiqilgan:

$$\alpha^2 = \frac{1}{0{,}43}\left(\frac{a_{Cu}}{0{,}036} + g - 2\right) + 0{,}02 \qquad (5)$$

2-jadval

Mis(II) kompleks birikmalarining xona haroratida va toluol eritmasida olingan EPR spektr parametrlari

Birikmalar	g, ± 0,001	a_{Cu}, ±0,01э	$a_{N1/N2}$,± 0,01 э.	α^2
$CuL^1 \cdot NH_3$	2.094	91,07	15,7/7,8	0,81
$CuL^2 \cdot NH_3$	2,098	86,04	12,19	0,83
$CuL^3 \cdot NH_3$	2,096	89,88	12,76	0,84
$CuL^4 \cdot NH_3$	2,097	93,22	13,54	0,86
$CuL^5 \cdot NH_3$	2,101	93,05	16,04/8,06	0,85
$CuL^6 \cdot NH_3$	2,099	89,38	15,8/7,6	0,83
$CuL^5 \cdot Pipe$	2,098	92,32	15,6/7,7	0,89
$CuL^6 \cdot Py$	2,105	90,54	16,09/8,2	0,87

Kompleks birikmalarning EPR spektrlarida eng intensiv to‘rtinchi O’NS (o’ta nozik struktura) chziqlari kompleks hosil qilivchi xelatlovchi ligandning ikkita noekvivalent bo’lgan azot atomining yadrolaridan va ammiak molekulasidan hosil bo’ladigan to’rtta chiziqdan iborat QO’NS (qo’shimcha o’ta nozik struktura) chiziklari ajralganing ko’rish kerak. Nazariyaga ko‘ra, xelatlovchi ligand azot atomining ajralish konstantasi ammiak azot atomining ajralish konstantasidan ikki baravar katta bo‘lishi kerak. Ikkita noekvivalent QO’NS (qo’shimcha o’ta nozik struktura) chiziqlarining azot atomidan yomon ajralishi (2-rasm, 2-jadval) ehtimol, mis(II) ionining metallhalqa bilan qo’shni bo’lgan elektronoakseptor murakkab efir ($-COOC_2H_5$) radikali ta’siri osrida QO’NS chiziqlarining kuchli kengayishi bilan tushuntirish mumkin [1-5, 8-12]. Qutbsiz erituvchilardan Ry, DMSO, DMFA kabi qutbli erituvchilarga o‘tish xona haroratida eritmalardan olingan EPR spektrlarida o‘zgarishlarga sabab bo‘ladi. Mis atomlaridan o’ta nozik ta’sir konstantalari

ISSN 3030-3907

kamayadi va g-faktor qiymati ortadi, spektr chiziqlari kuchsiz maydonlar sohasiga siljiydi.

Shunday qilib, IQ va EPR spektroskopiya usullari hamda mis(II) komplekslarining magnit-kimyoviy xossalarini o‘rganish orqali o’rganishlar, ushbu birikmalar qattiq holatda va qutbsiz erituvchilarda eritilganda markaziy metal ioni trans-N_2O_2 koordinatsion qurshovli tekis-kvadrat tuzilishga ega bo’ladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров.- Ташкент.- Нишон-Ношир.- 2016.- 350 с.
2. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. … докт. хим. наук.- Ташкент.- ИУ АН РУз.- 1996.- 351 с.
3. Avezov K.G., Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V. Copper(II) Complexes Based on 2-Thenoyltrifluoroacetone Aroyl Hydrazones: Synthesis, Spectroscopy, and X-ray Diffraction Analysis // Russian J. of Coord. Chem.- 2016.- Vol. 42.- No 7.- P. 470-475.
4. Ларин Г.М. Изучение методом ЭПР строения комплексных соединений переходных металлов. Дис. докт. хим. наук.- М.:- ИОНХ. РАН.- 1974.- 376 с.
5. Калинников В.Т., Ракитин Ю.В.Введение в магнетохимию.- М.: Наука.- 1980.- 302 с.
6. Ракитин Ю.В., Ларин Г.М., Минин В.В. Интерпретация спектров ЭПР координационних соединений.- Москва.- Наука.- 1993.- 400 с.
7. турсунов м.а., Умаров Б.Б., Минин В.В. Парпиев Н.А. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты / Тезисы Респ. научно-техн. конф. “Современные технологии и инноватsii горно-металлургической отрасли.”- НавГГИ, Навои.- 14-15 июня 2012.- С. 350-351.
8. Chopin N., Medebielle M., Pilet G. Bidentate and Tetradentate β-Aminovinyl Trifluoromethylated Ketones and Their Copper(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Redox Chemistry // Eur. J. Inorg. Chem.- 2012.- P. 1093-1103.
9. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Комплексы меди(II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Развитие науки и технологий.- БухИТИ.- 2018.- № 2.- С. 71-75.
10. Tursunov M.A., Sevinchova D.N., Avezov K.G., Umarov B.B., Ganiyev B.Sh. Synthesis and ESR Spectroscopy Complexes of Copper(II) with Acyl- and Aroylhydrazones of Methyl Ester of 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoic Acid. American Journal of Heterocyclic Chemistry. Vol. 6, No. 2, 2020, pp. 24-29. Doi: 10.11648/j.ajhc.20200602.12.

ISSN 3030-3907

11. Турсунов М.А., Кодирова З.К., Эргашов М.Я. Комплексы меди(II) с ароилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Universum: химия и биология: электрон. Научн. Журн.- 2019.- №11 (65).- С. 28-31.

12. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов Қ.Ғ., Авезов Х.Т. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с ароилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Фармацевтика соҳасининг бугунги ҳолати: муаммолар ва истиқболлар. Халқаро олимлар иштирокидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари.- ТошФармИ, Тошкент. 15-16 ноябрь. 2019. 259-260 б.

ISSN 3030-3907