



UDK:546.562+547.288.3+544

Maftuna RO'ZIYEVA,

Mustaqil izlanuvchi, Buxoro davlat universiteti, E-mail: roziyevamaftuna91@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0234-5929>

Murod TURSUNOV,

Professor, Buxoro davlat universiteti, E-mail: tursunovma@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6451-7277>

Farg'ona jamoat salomatligi tibbiyot instituti dotsenti, PhD A.Jo'rayev taqrizlari asosida

COPPER(II) COMPLEXES BASED ON FLUORINE-CONTAINING AROYLHYDRAZONE LIGANDS: IR, EPR AND HIRSHFELD ANALYSIS

Annotation

Cu(II) complexes with para-substituted aroylhydrazones ($H_2L^1-H_2L^6$) of (Z)-N'-(1,1,1-trifluoro-4-(furan-2-yl)-4-oxobutan-2-ylidene)benzohydrazide were synthesized. The composition, structure, and properties of the resulting compounds were determined using Hirschfeld surface, IR, and EPR spectroscopy.

Keywords: (Z)-N'-(1,1,1-triflor-4-(furan-2-il)-4-oksobutan-2-iliden)benzoidrazid aroylhidrazon, vibrational frequency, benzoilhidrazon, paramagnetic.

КОМПЛЕКСЫ CU(II) НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ АРОИЛГИДРАЗОННЫХ ЛИГАНДОВ: ИК-, ЭПР- И АНАЛИЗ ХИРШФЕЛЬДА

Аннотация

Синтезированы комплексные соединения Cu(II) с пара-замещёнными ароилгидразонами 1-(2-фуранил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-диона ($H_2L^1-H_2L^6$). Состав, строение и свойства полученных соединений установлены с использованием методов ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также анализа поверхности Хиршфельда.

Ключевые слова: пара-замещённые ароилгидразоны 1-(2-фуранил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-диона, частота колебаний, бензоилгидразон, парамагнетизм.

CU(II) KOMPLEKSLARINI FTOR TUTGAN AROIIGIDRAZON LIGANGLAR ASOSIDA: IQ, EPR VA XIRSHFELD TAHLILI

Annotatsiya

1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 ning para-almashigan aroilgidrazonlari ($H_2L^1-H_2L^6$) bilan Cu(II) kompleks birikmalari sintez qilindi. Olingan birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari IQ-, EPR spektroskopiya va Xirshfeld yuzasi, usullari yordamida aniqlandi.

Kalit so'zlar. 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 ning para-almashigan aroilgidrazonlari, tebranish chastotasi, benzoilgidrazon, paramagnit.

Kirish. Dunyoda kimyo sanoatida ftor tutgan dikarbonil birikmalar atsil- va aroilgidrazonlari asosida kompleks birikmalarni maqsadli sintezini amalga oshirish hamda turli katalizatorlar, o'simliklarni o'stiruvchi moddalar, mikroorganizmlarga qarshi fungitsid preparatlarni tayyorlashda yuqori samara beradigan mexanizmlarni ishlab chiqish, reaksiya selektivligini oshirish bugungi kunda dolzarb bo'lib, biogen metallarning kompleks birikmalarini sintez qilishda keng ko'lamdagi turli terminal o'rinbosarlar saqlagan tridentat ligandlar sintez qilish muhim hisoblanadi.

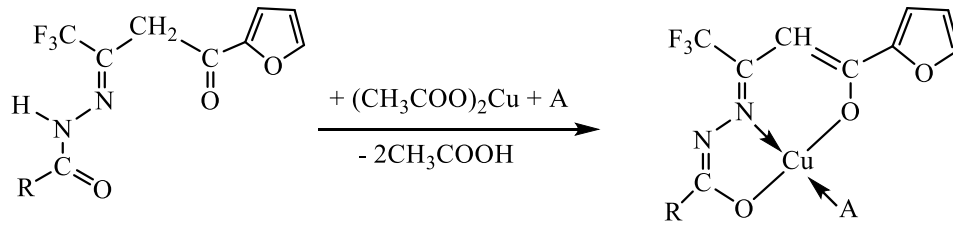
Ftor tutgan dikarbonil birikmalarning almashigan aroilgidrazonlari 3d- oraliq metallar bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiluvchi tridentatli ligandlar sifatida koordinatsion kimyoda muhim ahamiyatga ega [1-3]. Ushbu ligandlarning molekulasida azometin (C=N), karbonil (C=O) va gidrazid guruhlarining mavjudligi metall(II) ionlari bilan mustahkam koordinatsion tugun hosil qilib, bog'lanish imkonini beradi. Shuningdek, aroilgidrazonlar keto-yenol tautomer muvozanatga hamda bir nechta donor atomlarga ega bo'lishi sababli turli tekis-kvadrat, kvadrat-piramida va oktaedr koordinatsion tuzilishdagi metallxelat kompleks birikmalarni hosil qiladi [4].

Yechiladigan muammo va masalaning qo'yilishi. Ftor tutgan 1,3-dikarbonil birikmalar asosidagi aroilgidrazonlar ko'p donorli ligandlar sifatida Cu(II) ionlari bilan barqaror komplekslar hosil qilishi bilan ahamiyatlidir. Biroq, ayniqsa trifloralkil va furan fragmentlarini tutgan bunday ligandlar asosidagi komplekslarning strukturaviy va spektral xossalari yetarli darajada o'rganilmagan [5-8].

Shu sababli ushbu ishda Cu(II) ionining para-almashigan aroilgidrazonlar bilan komplekslarini sintez qilish, ligandlarning koordinatsiyalanish xususiyatlarini aniqlash hamda ularning tuzilishi va elektron xossalarini IQ-, EPR spektroskopiya va Xirshfeld sirt tahlili asosida ilmiy jihatdan asoslash masalasi qo'yildi.

Eksperiment va olingan natijalarning tahlili. 3,24 g (0,01 mol) 1-(2-furanil)-4,4,4-triflorbutandion-1,3 benzoilgidrazonining (H_2L^1) 20 ml etanoldagi eritmasiga aralastirib turgan holda 2,00 g (0,01 mol) mis(II) atsetatning ammiak-suv konsentrlangan issiq eritmasi tomchilatib qo'shildi. 6-7 minutdan keyin to'q yashil rangli tiniq etitma hosil bo'ldi. Bir sutkadan keyin eritma tubida to'q yashil rangli kristallar cho'kdi. $Cu_{25}H_{19}F_3N_4O_3$ tarkibli kompleks birikma filtrlandi, bir necha marta suv bilan, keyin esa spirt bilan yuvildi va vakuum-eksikatorida P_2O_5 ustida quritildi. Unum (73%) – 0,94 g. Shunga o'xshash tegishli $H_2L^2-H_2L^6$ ligandlar bilan Cu(II) ning ammiakli va piridinli kompleks birikmalari 1-sxemaga muvofiq sintez qilindi.

$\text{CuL}^1\cdot\text{Py}$ kompleksini sintez qilish: 4,03 g $\text{CuL}^1\cdot\text{NH}_3$ tarkibli kompleks birikma 2 ml piridinda eritildi va 10 min davomida isitildi. So'ngra 10 soatdan keyin reaksiya aralashmasiga 25 ml dietil efir qo'shildi. Cu(II) ning H_2L^1 bilan to'q yashil rangli cho'kmasi ajratib olindi, spirt va efir bilan yuvildi hamda havoda quritildi. Olingan kompleks birikmaning unumi - 3,31 g (82%).



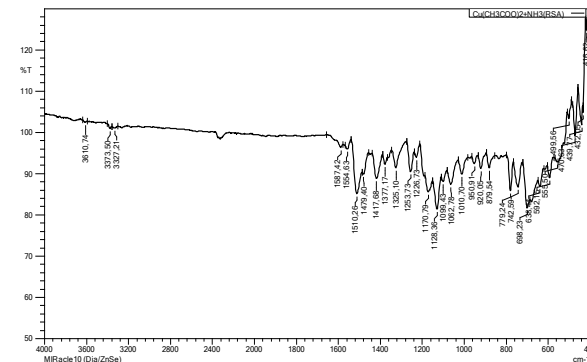
1-sxema

A= NH_3 , Py; R= $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ -*para*, X=H ($\text{CuL}^1\cdot\text{NH}_3$), CH_3 ($\text{CuL}^2\cdot\text{NH}_3$), OCH_3 ($\text{CuL}^3\cdot\text{NH}_3$), Cl ($\text{CuL}^4\cdot\text{NH}_3$), Br ($\text{CuL}^5\cdot\text{NH}_3$), NO_2 ($\text{CuL}^6\cdot\text{NH}_3$), H ($\text{CuL}^1\cdot\text{Py}$).

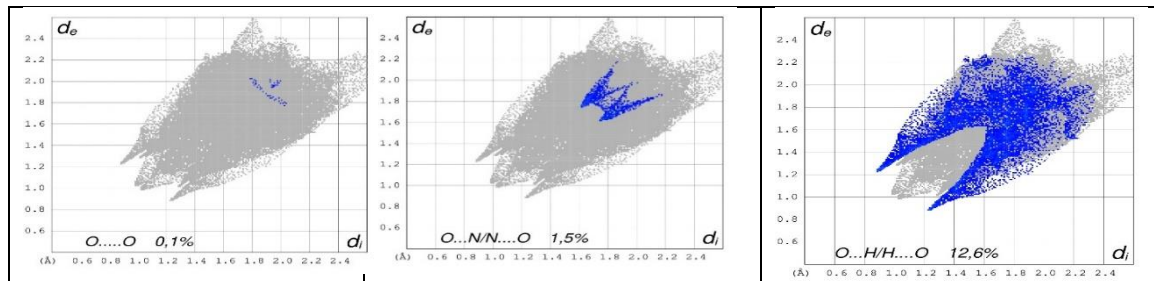
Cu(II) kompleks birikmasining IQ spektrida erkin ligandga xos bo'lgan karbonil $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1660–1680 cm^{-1} va gidroksil $\nu(\text{OH})$ 3400–3500 cm^{-1} sohalarda tebranishlar kuzatilmadi, bunga sabab, ligandning ikki karra deprotonlanib Cu(II) ioniga koordinatsiyalanganini ko'rsatadi. Azometin guruhining $\nu(\text{C}=\text{N})$ valent tebranishi 1610–1620 cm^{-1} sohada namoyon bo'ldi va azot atomining markaziy metall(II) bilan bog'langanini tasdiqlaydi.

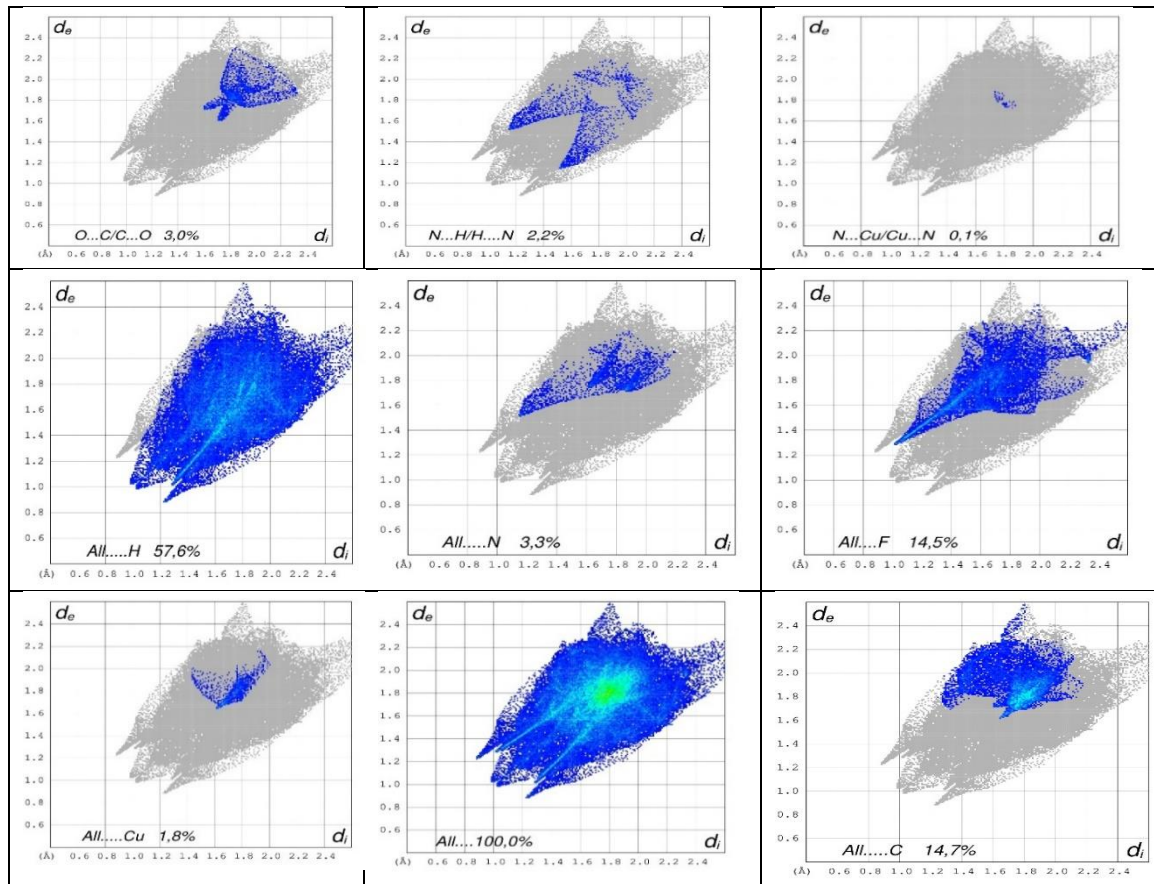
Aromatik va geterotsiklik halqalarga tegishli tebranishlar 1539–1433 cm^{-1} va 1249–1017 cm^{-1} sohalarda qayd qilindi, ligand skeletining saqlanib qolganligini bildiradi. Quyi chastotalarda Cu–O bog'ining tebranish chastotasi nisbatan yuqori chastotada 500–592 cm^{-1} , Cu–N bog'lari esa 432–470 cm^{-1} atrofida tebranishlar namoyon bo'ldi (1-rasm).

IQ-spektr ma'lumotlari ligandning ikki karra deprotonlanib, tridentat ligandning *trans*- [O,N,O] tarzda Cu(II) ioniga koordinatsion bog' hosil bo'lganligini tasdiqlaydi. Natijada kompleks birikma besh- va olti a'zoli metallxelat halqalaridan tashkil topgan, psevdoromatik tekis-kvadrat tuzilishni hosil qilgan [9-10].

1-rasm. $\text{CuL}^1\cdot\text{NH}_3$ kompleks birikmasining IQ spektri.

Ushbu $\text{CuL}^1\cdot\text{NH}_3$ kompleksining kristall tuzilishi Xirshfeld sirt tahlili yordamida o'rganilganda [11-14], molekulararo o'zaro ta'sirlarning miqdoriy taqsimoti quyidagicha ekanligi kuzatildi. Kristall panjara barqarorligini ta'minlashda eng asosiy rolni vodorod atomlari ishtirokidagi hosil bo'lgan bog'lar egallab, ularning umumiy ulushi 57,6% ni tashkil etdi. Shundan 12,6% qismi vodorod bog'lanishlariga xos bo'lib, O...H/H...O bog'lariga to'g'ri keladi va bu 2D barmoq izi diagrammalarida asosiy "cho'qqilar" ko'rinishida namoyon bo'ldi. Shuningdek, tizimda C (14,7%) va F (14,5%) atomlari bilan bog'liq o'zaro ta'sirlar ham sezilarli ulushga ega. Markaziy metall ioni va donor azot atomlari atrofidagi bog'lar mos ravishda 1,8% va 3,3% ni tashkil qilib, bu ko'rsatkichlar kompleksning tashqi sirtidagi molekulararo yaqinlashuvlar asosan ligandlarning chetki funksional guruhleri va vodorod bog'lari hisobiga barqarorlashganligidan dalolat beradi.





2-rasm. $\text{CuL}^1\text{-NH}_3$ Xirshfeld sirti va 2D barmoq izi diagrammalari.

$\text{CuL}^1\text{-NH}_3$ kompleks birikmasining tuzilishi haqidagi IQ spektrdan olingan xulosalar EPR spektrlari bilan qayta to'ldirildi. Sintez qilingan Cu(II) kompleks birikmasining toluoldagi eritmasidan xona haroratida olingan EPR spektrini natijalariga ko'ra ularning tekis-kvadrat tuzilishi saqlanishi haqidagi xulosalar tasdiqlandi. $\text{CuL}^1\text{-NH}_3$ kompleks birikmasining EPR spektri (3-rasm) tahlil qilinganda uning monoyadroli tuzilishdagi kompleks birikma ekanligidan dalolat berdi. Olingan izotrop EPR spektrlari simmetrik spin-gamiltonian (SG) tenglamasi (1) bilan ifodalanadi.

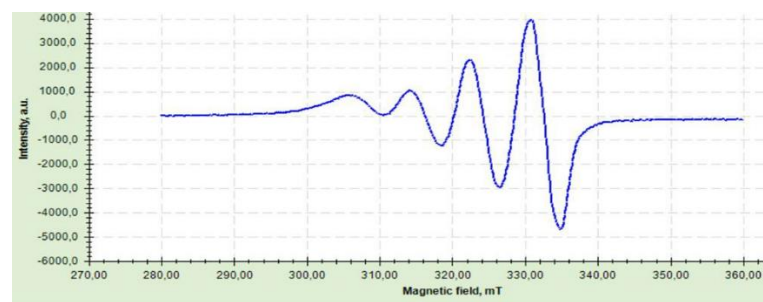
$$H = g \cdot \beta \cdot H \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle \text{ICu} \cdot S + a_{\text{Ni}} \cdot \text{Ini} \cdot S \quad (1)$$

Breyt-Rabining kengayish qonuniga ko'ra spektr intensivligi va kengligi har xil bo'lgan ekvidistant to'rtta o'ta nozik struktura (O'NS) chiziqlaridan iborat, uning parametrlari: $g=2,10$, $a_{\text{Cu}}=88,5$ e. (yoki $a_{\text{Cu}}=0,00885 \text{ cm}^{-1}$), $a_{\text{N1}}=15$ e. va $a_{\text{N2}}=7,8$ e chegarasida bo'ladi.

Spektrning shakli *trans*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$ koordinatsion qurshovli mis(II) ionining ($\text{ICu}=3/2$) yadrolari spektrlari superpozitsiyasi bilan belgilanadi. Fikrimiz va qilingan xulosalar to'g'riligini mis-ligand bog'i kovalentlik darajasi ($\alpha^2=0,83$) qiymatlari ham tasdiqlaydi. Mis(II) ionining toq elektroni bilan ligand donor atomlari orasidagi elektron bulut zichligining taqsimlanishi izotrop EPR spektri parametrlaridan quyidagi formula (2) yordamida hisoblab topildi.

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

Mis(II) kompleks birikmasining ($\text{CuL}^1\text{-NH}_3$) EPR spektrdagi intensivligi eng katta to'rtinchi komponentasidagi ikki bir-biri bilan noekivalent donor (N-N) azot atomlari yadrosidan qo'shimcha o'ta nozik struktura chiziqlari yomon ajraladi, chunki metallhalqaga qo'shni bo'lgan CF_3 - radikalidagi elektromanfiy fluor atomlari QO'NS liniyalarini kengaytiradi.



3-rasm. $\text{CuL}^1\text{-NH}_3$ kompleksining xona haroratida toluol eritmasidagi EPR spektri Olingan natijalarning qo'llanilish sohalari

Olingan Cu(II) kompleks birikmalarining strukturaviy va elektron xossalari ularni turli amaliy sohalarda qo'llash imkonini beradi. Xususan, ligand–metall o'zaro ta'sirining tabiati va barqaror koordinatsion tuzilmaning shakllanishi ushbu birikmalarining katalitik jarayonlarda, ayniqsa oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarida samarali katalizator sifatida ishlatilishiga zamin yaratadi. Shuningdek, IQ- va EPR spektroskopik tahlillar asosida aniqlangan paramagnit xossalar hamda aniq geometrik tuzilish bu komplekslardan magnit materiallar va molekulyar sensorlar yaratishda foydalanish imkonini ko'rsatadi. Xirshfeld sirt tahlili orqali aniqlangan molekulararo o'zaro ta'sirlar esa ularning kristall muhitdagi barqarorligini ta'minlab [15–17], yangi funksional materiallar sintezida qo'llash istiqbolini ochadi. Bundan tashqari, ftor tutgan ligandlar asosidagi komplekslarning biologik faol birikmalar sifatida ham qo'llanish ehtimoli mavjud bo'lib, ular farmatsevtik va bionoorganik kimyo yo'nalishlarida istiqbolli tadqiqot obyektlari hisoblanadi.

Xulosa. Ushbu ishda ftor tutgan 1,3-dikarbonil birikma aroilgidrazonlari ($H_2L^1-H_2L^6$) asosida Cu(II) komplekslari sintez qilindi va ularning tuzilishi IQ-, EPR spektroskopiya hamda Xirshfeld sirt tahlili yordamida o'rganildi. Natijalar ligandlarning metall bilan azometin azoti va karbonil kislorodi orqali koordinatsiyalanib, barqaror Cu–N va Cu–O bog'lari hosil qilishini ko'rsatdi. Spektral ma'lumotlar ammiakning koordinatsiyalanganligini hamda ammiak molekularasi monodentat bog'lanishini tasdiqladi. Xirshfeld tahlili kristall tuzilishda vodorod bog'larining ustunligini ko'rsatgan bo'lsa, EPR spektr parametrlari kompleksning tekis-kvadrat geometriyaga ega ekanligini ko'rsatdi. EPR spektr parametrlarining tahlili shuni ko'rsatadiki, organik ligandlardagi molekularning β -diketon fragmenti o'rinbosarlarining o'zgarishi spektr ko'rinishi va parametrlariga sezilarli ta'sir ko'rsatmaydi.

ADABIYOTLAR

1. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства: дис. ... PhD по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия. – Бухара: БухГУ, 2019. – 120 с.
2. Savriyeva N.Q., Tursunov M.A., Ganiev B.Sh. Novel 5-hydroxy-3-phenyl-5-(trifluoromethyl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-ylmethanone: synthesis, characterization, and computational analysis // *Adv. J. Chem. A.* – 2026. – Vol. 9(2). – P. 192–207. DOI: 10.48309/AJCA.2026.530286.1865.
3. Panova E.V., Tursunov M.A., Ruzieva M.J., Voronina J.K., Safin D.A. Time-dependent interaction of benzohydrazide with trifluoroacetyl-2-furanoylmethane: hydrazone versus pyrazoline formation // *Journal of Molecular Structure.* – 2026. – P. 145834.
4. Ruzieva M.J., Tursunov M.A., Belgibayeva D.S., Karomatov S.A., Ganiev B.Sh., Savriyeva N.Q. Synthesis, IR and NMR-spectroscopic, DFT study of aroyl hydrazones of 4,4,4-trifluoro-1-(3-furanyl)-1,3-butanedione // *Adv. J. Chem. A.* – 2026. – Vol. 9(6). – P. 1031–1047. DOI: 10.48309/AJCA.2026.530286.1865.
5. Ибрагимова М.Б., Турсунов М.А. Исследование структуры Ni(II) комплексов на основе бензоилгидразонов альдегидов методом ИК-спектроскопии // *Conference of Modern Science & Pedagogy.* – Washington, USA. – Vol. 1, Issue 9. – P. 600–603.
6. Amonov M.M., Tursunov M.A., Boboqulova O.V. “4,4-diflor-1-fenil-1,3-butandion benzoilgidrazoni sintezi, tuzilishi va xossalari” // *Development of Science.* – 2025. – Vol. 3. – B. 208
7. Tursunov M.A. Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlarining ketoaldegid va ketoefir hosilalari asosida komplekslari, tuzilishi va xossalari: monografiya. – Buxoro: Kamolot nashriyoti, 2022. – 128 .
8. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* – 6th ed. – New York: Wiley, 2009. – 432 p.
9. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. – University of Göttingen, Germany, 1997. / Siemens XP. Molecular Graphics Program. Version 5.03. – Madison, WI, USA, 1994.
10. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica A.* – 2015. – Vol. 71. – P. 3–8.
11. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallographica A.* – 2015. – Vol. 71. – P. 3–8.
12. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data // *Nature.* – 1964. – Vol. 201. – P. 68–69.
13. Brown M.E. *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications.* – Springer, 2001.
14. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // *Analytical Chemistry.* – 1957. – Vol. 29(11). – P. 1702–1706.
15. Vyazovkin S., Wight C.A. Model-free and model-fitting approaches in the kinetic analysis of thermal decomposition // *Journal of Physical Chemistry A.* – 1997. – Vol. 101. – P. 8279–8284.
16. McKinnon J.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces // *Chemical Communications.* – 2007. – No. 37. – P. 3814–3816.
17. Tursunov M.A., Umarov B.B., Avezov K.G. Nickel(II) complexes with aroylhydrazones of β -diketones: synthesis and structure // *Russian Journal of Coordination Chemistry.* – 2019. – Vol. 45. – P. 484–488