

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.72.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

СУЛАЙМОНОВА ЗИЛОЛА АБДУРАХМОНОВНА

**ФЕРРОЦЕН ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДА КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР
СИНТЕЗИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Бухоро – 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor philosophy (PhD)

Сулаймонова Зилола Абдурахмоновна

Ферроцен ҳосилалари асосида комплекс бирикмалар синтези ва хоссалари ... 3

Сулаймонова Зилола Абдурахмоновна

Синтез комплексных соединений на основе производных ферроцена и их свойства 21

Sulaymonova Zilola Abduraxmonovna

Synthesis of complex compounds based on ferrocene derivatives and their properties 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 43

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.72.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

СУЛАЙМОНОВА ЗИЛОЛА АБДУРАХМОНОВНА

**ФЕРРОЦЕН ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДА КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР
СИНТЕЗИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Бухоро – 2022

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.3.PhD/К307 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Бухоро давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.buxdu.uz) ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим портали (www.ziyo.net) га жойлаштирилган.

| | |
|---------------------|---|
| Илмий раҳбар: | Умаров Бақо Бафоевич кимё фанлари доктори, профессор |
| Расмий оппонентлар: | Кадинова Зухра Чингизовна кимё фанлари доктори, доцент Хусенов Қахрамон Шайимович Кимё фанлари номзоди, доцент |
| Етакчи ташкилот: | Ўзбекистон миллий университети |

Диссертация химояси Бухоро давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12/2019.К.72.01 рақамли Илмий кенгашнинг « 9 » апрель 2022 йил соат 15⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: (+99865) 221-29-14; факс: (+99865) 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Диссертация билан Бухоро давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 121 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: (+99865) 221-29-14; факс: (+99865) 221-26-12.

Диссертация автореферати 2022 йил « 25 » 03 куни таркатилади.
(2022 йил « 25 » 03 даги 4 рақамли реестр баённомаси).



Х.Б. Дўстов

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Қ.Ғ. Авезов

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, PhD

М.Р. Амонов

Илмий даража берувчи Илмий кенгаш қошидаги Илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда ферроцен кимёси жадал суръатларда ривожланишда давом этмоқда. Ферроцен ҳосилалари қўлланиш соҳаларининг кенглиги унинг хоссалари билан боғлиқ. Ферроцен ҳосилалари асосида хемо- ва биосенсорлар, редокс-фаол ДНК-маркерлар, редокс нишонлар, “ақлли ойналар”, “ақлли соатлар”, магнит ва оператив хотирани конструкцион материали ва суюқ кристалл хоссага эга бўлган материаллар, турникетлар, молекуляр магнетиклар, қуёш батареялари, тиббиётда рак, микроблар ва анемияга қарши воситалар, электрокимёвий глюкометрлар, суюқ-кристалл индикаторлар ва бошқалар ишлаб чиқариш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда сўнгги йилларда ферроценнинг карбон кислота гидразонлари асосида янги комплекс бирикмалар синтези ва тузилишини ўрганиш ҳамда уларни амалиётга татбиқ этишга доир илмий изланишлар олиб борилмоқда. Айниқса, таркибида мис, темир, никель ва рух каби биометалларни ўз ичига олган янги комплекс бирикмалардан ўсимликнинг ўсишини тезлаштирадиган ва ҳосилдорликни оширадиган комплекс бирикмаларнинг мақсадли синтез қилишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.

Республикамизда бугунги кунда қишлоқ хўжалиги соҳасида маҳаллий хомашё асосида янги турдаги самарали, импорт ўрнини босувчи, арзон маҳсулотлар яратиш ва амалиётга жорий этишда муайян илмий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг ҳаракатлар стратегиясида¹ «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш», «принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш» ва «мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш» бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борадаги маҳаллий хомашёлар асосида қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини оширувчи янги турдаги стимуляторлар ишлаб чиқариш, кўплаб металл тузларининг органик лигандлар билан комплекс бирикмалари синтез қилиш, комплексларнинг тузилиши, электрон структураси, реакция қобилияти, физик-кимёвий хоссалари, биологик фаоллигини аниқлаш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2018 йил 25 октябрдаги “Ўзбекистон Республикасининг кимё саноатини тезкор ривожлантириш чора тадбирлари тўғрисида” ги ПҚ-3983 қарори, 2017 йил 7 февралдаги “2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантириш ҳаракатлар стратегиясининг бешта устувор йўналишлари” ПФ-4947 фармони ва 2017 йил 23 августдаги

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947 «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналишлари бўйича Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисидаги фармони

“2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида” ги ПҚ-3236 қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг етакчи олимлари Ферроцен сақловчи комплекс бирикмаларнинг синтези, таркиби ва тузилишини, реакцион ва биологик фаоллигини ўрганиш бўйича тадқиқот олиб бормоқдалар.

Чет эл мамлакатларида бу йўналиш Moriuchi T., Hirao T., Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F., Ochi Y., Suzuki M., Imaoka T., Murata M., Nishihara H., Einaga Y., Yamamoto K., Sudhir S., Kumar N., Chandrasekaran S., Abdelzاهر M.M., Chohan Z.H., Praveen M., Valaa H. Mahmud, Gehad G. Mohamed., Lee S.M. ва бошқа таниқли кимёгар олимлар томонидан ривожлантирилди. Ферроценнинг координацион бирикмалари кимёсини ривожлантиришда МДХ нинг бир қатор олимлари ўзларининг муносиб ҳиссаларини қўшдилар. Бугунги кунга келиб, ферроцен ҳосилалари асосида комплекс бирикмалар синтези бўйича жуда кўп маълумотлар тўпланган. Бу йўналишда Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А., Кочеткова Н.С., Перевалова Э.Г., Вильчевская В.Д., Снегур Л.В., Коган В.А., Зеленцов В.В., Яблоков Ю.В., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.В. каби россиялик олимларнинг ишлари диққатга сазовордир.

Республикада мазкур йўналиш акад. Парпиев Н.А., Азизов М.А., Шарипов Х.Т., Умаров Б.Б., Тураев Х.Х., Махсумов А.Г., Аскарлов И.Р., Жураев А.М., Киргизов Ш.М., Кадирова Ш.А., Кадирова З.Ч. каби таниқли олимлар томонидан ривожлантирилди. Аскарлов И.Р. томонидан яратилган мактабда ферроценкарбон кислоталар, уларнинг ишқорий металллар билан тузлари ва гетеробиметалл оксоцентрик комплекс бирикмалар билан карбон, аминокарбон ҳамда ферроцен карбон кислоталари синтези, тузилиши ва турли хоссалари, айниқса, биостимуляторлик хоссалари тадқиқ қилинмоқда.

Илмий адабиётлар таҳлили шуни кўрсатдики, ферроцен фрагменти тутган моно- ва β-дикарбонил бирикмалар гидразонларининг таутомерияси тўғрисидаги маълумотлар тўлиқ эмас ва уларнинг комплекслари эса етарли даражада ўрганилмаган.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Бухоро давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф7-20. Кимё, кимёвий технологияларнинг назарий асослари, нанотехнологиялар дастури «Кетоальдегид ва кетоэфирларнинг ҳосилалари ва комплекслари; уларнинг тузилиши ва хоссалари» (2012-2016 йй) мавзусидаги фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади ферроценнинг моно-, β-дикарбонил ҳосилалари билан моно-, дикарбон кислота гидразон ҳамда дигидразонлари каби органик лигандлар, улар асосида Ni(II), Cu(II), Zn(II) ионларининг комплекс бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

ферроцен тутган моно-, β-дикарбонил бирикмалар моно- ва дикарбон кислота гидразид, дигидразидлари билан конденсатланиш реакцияларини ўтказиш ҳамда эритмада ва қаттиқ ҳолатда турли таутомер шакллари ўрганиш;

янги лигандлар билан оралик металлларнинг моно- ва биядроли комплекс бирикмаларининг синтез усулларини яратиш;

илк бор синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида таҳлил қилиш;

синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий ва биофаоллик хоссаларини ўрганиш;

экспериментал маълумотлар, назарий ва амалий тадқиқотлар асосида комплекс бирикмаларнинг қўлланилиши бўйича амалий кўрсатмаларни ишлаб чиқиш ҳамда жорий қилиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида гидразон ва дигидразонлар— ферроценнинг моно-, β-дикарбонил ҳосиларининг моно-, дикарбон кислота гидразид ва дигидразидлари билан конденсатланиш маҳсулотлари, шунингдек улар асосидаги Ni(II), Cu(II) ва Zn(II) комплекс бирикмалари танлаб олинган.

Тадқиқотнинг предмети янги органик лигандлар синтези, таутомерияси, тузилиши, комплекс ҳосил қилиши ва олинган комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертация ишини бажаришда элемент, рентгенфазавий ва дифференциал- термик таҳлиллар, ЭЮС, ИҚ-, ¹H ва ¹³C ЯМР спектроскопия усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор ферроценнинг моно- ва β-дикарбонил ҳосилалари билан моно-, дикарбон кислота гидразон ҳамда дигидразонларини олиш усуллари ишлаб чиқилган. 12 та янги органик лиганд ва улар асосида 36 та Ni(II), Cu(II) ва Zn(II) ионларининг комплекс бирикмалари синтез қилинган;

янги комплекс бирикмалар хромофорларнинг d-π типига кириши ва тор соҳали яримўтказгич хусусиятини намоён қилиши аниқланган;

Ni(II), Cu(II), Zn(II) ионларининг ацетатли тузларини ферроценнинг моно- ҳамда β-дикарбонил ҳосилалари билан комплекс бирикмаларининг термик барқарорлиги Ni(II)<Zn(II)<Cu(II) қаторида ортиб бориши исботланган;

Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Fe(II) каби микроэлементларни сақловчи ғўзанинг ўсиши, етилишини тезлаштирувчи ҳамда ҳосилдорлигини оширувчи янги самарали стимуляторлар яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

ферроцен моно- ва β -дикарбонил ҳосилаларининг Ni(II), Cu(II), Zn(II) ионлари билан комплекс бирикмалари синтезининг оптимал шароитлари аниқланган;

бирикмаларнинг тури, лигандлар координацияси, марказий ион табиати каби физик-кимёвий хоссалар орасидаги узвийликнинг ўзига хослиги исботланган;

ферроцен ҳосилалари асосида олинган Ni(II), Cu(II) ва Zn(II) комплекс бирикмаларининг биологик фаоллиги аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ферроцен ҳосилалари гидразон ва дигидразонларининг тузилиши ва комплекс ҳосил қилиш хусусияти рентгенфазавий таҳлил, ЭЮ-, ИҚ-, ^1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия сингари замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида исботланганлиги, олинган натижаларни илмий нашрларда эълон қилинганлиги, амалий натижаларни ваколатли давлат тузилмалари томонидан тасдиқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти ферроценнинг моно- ва β -дикарбонил бирикмалари гидразон ҳамда дигидразонларининг оралиқ металллар – Ni(II), Cu(II) ва Zn(II) билан комплекс бирикмалари синтез қилишнинг оптимал шароитлари аниқланганлиги ва координацион бирикмалар амалий кимёсини бойитганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти Ni(II), Cu(II) ва Zn(II) ионларининг ферроценоилацетоннинг монокарбон кислота гидразонлари билан комплекс бирикмалари қишлоқ хўжалиги экинларини ўстирувчи, ҳосилдорлигини оширувчи стимуляторлар ва фунгицидлар сифатида тавсия этилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ni(II), Cu(II) ва Zn(II) нинг ферроцен β -дикарбонил ҳосилалари билан янги комплекс бирикмаларининг синтези, таркиби, тузилиши, физик-кимёвий ва биофаоллик хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ФК-1 ($\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$), ФК-2 ($\text{ZnL}^6 \cdot \text{NH}_3$) ва ФК-3 ($\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$) препаратлари Бухоро шаҳар “Наврўз Ҳамза” фермер хўжалигининг далаларида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2021 йил декабрдаги 02/020-4385-сон маълумотномаси). Натижада препаратлар билан ишлов берилган ғўза чигитларининг униб чиқиш муддати назорат вариантыга нисбатан ўртача 9,1-12,78% га, кўсақларнинг очилиш вақти ҳам ўртача 3,50-5,6% га тезлашиш имконини берган;

синтез қилинган таркибида азот ҳамда ўсимликлар учун ҳаётий муҳим Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Fe(II) каби микроэлементларни тутган комплекс бирикмалар Бухоро шаҳар “Наврўз Ҳамза” фермер хўжалигининг далаларида ғўзага уч томонлама таъсир этувчи (ўсишини тезлаштирувчи, фитоимунитетини мустаҳкамловчи, замбуруғли ва бактериал фитопатогенларга қарши таъсир этувчи) препарат сифатида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2021 йил декабрдаги 02/020-4385-сон маълумотномаси). Натижада ФК-1,

ФК-2 ва ФК-3 препаратлари таъсирида ғўзанинг фузариоз вилът касаллигига чалиниши назорат майдонига нисбатан ўртача 5,4-11% га камайган, ҳосилдорликни ўртача 2,34-3,96 ц/га ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 11 та конференцияда, жумладан, 2 та халқаро ва 9 та Республика анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 17 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 6 та илмий мақола, жумладан 3 таси чет эл журналларида ва 3 таси Республика журналларида нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, 202 номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат бўлиб, ҳажми 107 бетни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

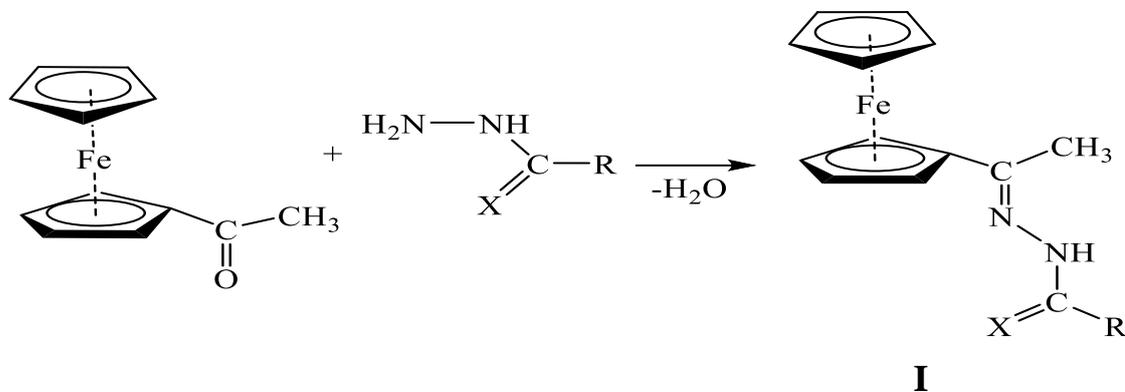
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган. Тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объектлари ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истикболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Ферроцен ҳосилаларининг синтези ва хоссалари”** деб номланган биринчи бобида ушбу мавзудаги адабиётлар таҳлил қилинган, олинган маълумотлар умумлаштирилган ва илмий хулосалар қилинган. Адабиётларнинг таҳлили натижасида мазкур ишнинг мақсади, вазифалари ва долзарблиги асосланган.

“Ферроцен ҳосилаларининг 3d-металлар билан комплекс бирикмалар синтези ва уларни тадқиқот усуллари” номли иккинчи бобда олинган бирикмаларининг синтези ва тузилишини аниқлашнинг элемент, дифференциал-термик ва рентгенфазавий таҳлил, ИҚ-, ^1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия каби усуллари келтирилган.

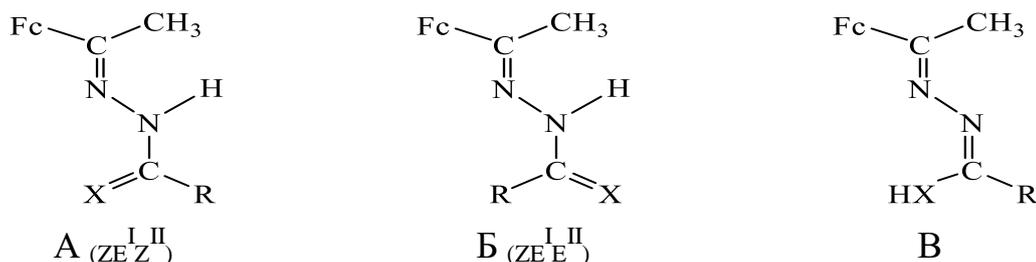
Диссертациянинг **“Ферроцен ҳосилалари лигандлари ва улар асосида олинган оралиқ металлларнинг комплекс бирикмалари тадқиқоти”** номли учинчи боби олинган натижалар муҳокамасига бағишланган. Моно- ва дикарбон кислота гидразон, дигидразонлар ва уларнинг комплекс бирикмаларининг синтези, тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлили ва уларнинг қўлланилиши келтирилган. Лигандларнинг тузилиши, Cu(II) , Ni(II) ва Zn(II) ионлари билан комплекс ҳосил қилиши тўғрисида хулосалар қилинган.

Ферроцен фрагментини ўз ичига олган хелат ҳосил қилувчи бидентат лигандлар қаторини кенгайтириш мақсадида моноацетилферроцен (МАФ) ва сирка, бензой, фенилсирка кислота ҳамда тиосемикарбазид билан абсолют этанолдаги эритмалари 1:1 моль нисбатда конденсатланишидан янги органик лигандлар HL^1 - HL^4 синтез қилинди.



$X=O$: $R=CH_3$ (HL^1), C_6H_5 (HL^2), $C_6H_5-CH_2$ (HL^3); $X=S$, $R=NH_2$ (HL^4).

Лигандлар молекулада гидразон фрагментининг бўлиши таутомерия учун кенг имкониятларни яратади. Ушбу лигандлар гидразон шаклдаги икки хил конфигурация $ZE^I Z^II$ (А), $ZE^I E^II$ (Б) ҳосил қилиш эҳтимоллиги юқори, комплекс ҳосил қилиш жараёнида эса α -оксиазин (В) шаклда таъсирлашади:

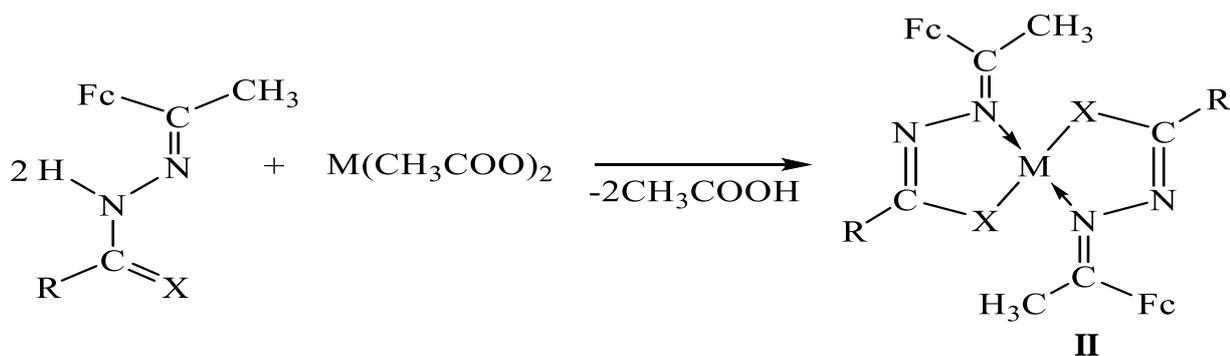


Барча лигандларнинг ИҚ спектрларида $N-N$, $C-N$, $C=N$, $C-H$ ва $N-H$ боғларининг ν_s ва ν_{as} валент тебранишларига тегишли 1040-1080, 1285-1300, 1535-1600, 2975-3035 ва 3180-3270 cm^{-1} соҳада сигналлар қайд этилди. МАФ ИҚ спектридаги $C=O$ боғининг валент тебранишларига хос 1630 cm^{-1} соҳадаги интенсив сигнал йўқолиб, 1530-1600 cm^{-1} соҳада азометин боғи сигналлари пайдо бўлди. HL^4 лиганднинг тиосемикарбазон фрагментидаги $C=S$ ва NH_2 боғларининг валент тебранишлари мос равишда 850, 3390 cm^{-1} соҳаларда қайд этилди. 465-505 cm^{-1} соҳадаги интенсивлиги ўртача сигналлар эса ферроцен фрагменти циклопентадиенил ҳалқаларининг валент тебранишларига тегишлидир. Лигандларнинг ИҚ спектр таҳлил натижалари улар асосан гидразон А шаклда бўлишини кўрсатди.

Шунингдек, 1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия натижалари лигандларнинг ДМСО- d_6 эритмасидаги тузилиши ҳам гидразон шаклда эканлигини кўрсатади. HL^4 лиганд молекуласининг $N-H$ боғларига тегишли интенсивлиги паст сигналнинг δ 9,89 м.х. кучсиз майдонда қайд этилиши юқоридаги фикримизни тасдиқлайди. Спектрда δ 2,14 ва 3,13 м.х. да синглет сигналлар метил ва аминогуруҳга, δ 4,12; 4,31; 4,75 м.х. даги мультиплет

сигналлар эса ферроцен фрагментининг стереокимёвий ноэквивалент сигналларига тегишлидир.

Таутомерланиш, конфигурацион ва геометрик изомерланиш ҳамда ҳаракатчан водороднинг металлга осон алмашина олиши ушбу лигандларнинг комплекс ҳосил қилиш имкониятини кенгайтиради. HL^1 - HL^4 лигандларнинг этанолдаги эритмалари, $Cu(II)$, $Ni(II)$ ва $Zn(II)$ ацетатларининг сув-аммиакли эритмалари 2:1 моль нисбатда аралаштириб, комплекс бирикмалар синтез қилинди:



$M = Cu(II), Ni(II), Zn(II)$

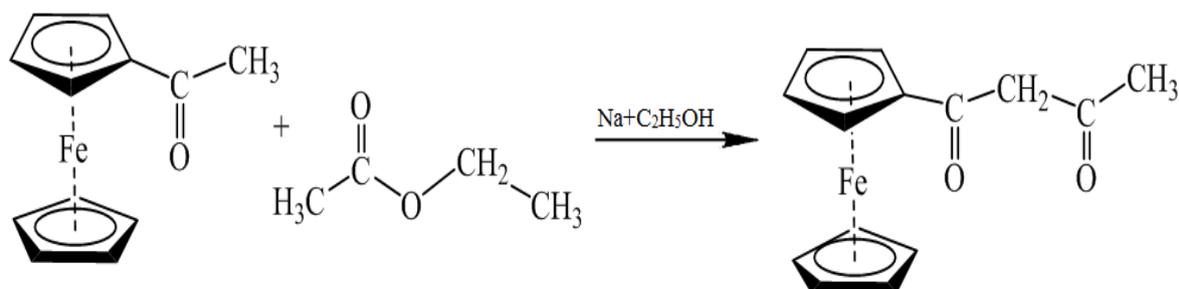
$X=O$: $R=CH_3$ ($CuL^1_2, NiL^1_2, ZnL^1_2$), C_6H_5 ($CuL^2_2, NiL^2_2, ZnL^2_2$), $C_6H_5CH_2$ ($CuL^3_2, NiL^3_2, ZnL^3_2$); $X = S, R = NH_2$ ($CuL^4_2, NiL^4_2, ZnL^4_2$).

Элемент таҳлил натижалари асосида комплекслар ML_2 умумий формулага мос келиши аниқланди. Лигандларнинг марказий ион атрофида координациясини ўрганиш мақсадида комплексларнинг ИҚ спектрлари олинди. Спектрлар таҳлили уларнинг тузилиши бир-бирига мос келишини кўрсатади. Аммо $Zn(II)$ ионларининг қолган ионларга нисбатан координацион барқарорлиги юқори бўлганлиги сабабли ютилиш чизиқлари юқори частотали соҳага силжийди. Барча комплексларнинг спектрларида $\nu_{(N-H)}$ боғи валент тебранишларига тегишли 3270 см^{-1} сигналлар кузатилмади. Бу эса лигандларнинг комплекс ҳосил бўлиш жараёнида еноллашуви ва депротонлашуви кўрсатади. Комплекслар спектридаги $1535\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги ютилиш чизиги $\nu_{(-N=C-O-)}$ системага тегишлидир, $\nu_{(N-N)}$ боғларига хос $1035\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги кучсиз сигналлар эса эркин лигандларга нисбатан $20\text{-}40 \text{ см}^{-1}$ га юқори частотали соҳага, $\nu_{(C=N)}$ боғининг сигналлари $10\text{-}15 \text{ см}^{-1}$ га қуйи частотали соҳага силжийди. Бу эса азометин боғидаги азот атоми ҳам координацияга қатнашишини кўрсатади.

Олинган $Ni(II)$ ва $Zn(II)$ комплекслари турли эритмаларда диамагнит хоссани намоён қилди. Бу эса уларни 1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия усулида ўрганиш имконини яратди. Диамагнитлик ва ЯМР спектр натижалари таҳлили комплексларнинг текис-квадрат тузилишини кўрсатади. NiL^2_2 комплексининг 1H ЯМР спектрида иккита метил гуруҳлари протонларининг (6H) синглет сигналлари $\delta 1,65$ м.ҳ. да, бензгидразид фрагменти фенил ҳамда сэндвичдаги циклопентадиенил ҳалқаларининг мультиплет сигналлари тегишлича $\delta 7,40\text{-}7,65$ ва $4\text{-}5$ м.ҳ да қайд этилди. Таъкидлаш лозимки, метил

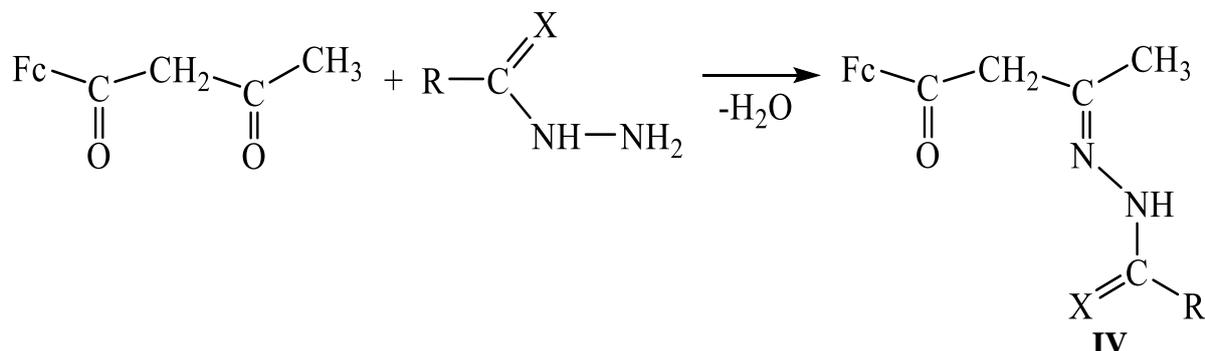
гуруҳи сигналларининг кучли майдонга силжиши (δ 1,65), фикримизча, d- π -типидаги датив боғларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқдир.

Ферроцен гидразонларининг тузилиши ва реакция қобилиятини ўрганиш, уларнинг таутомерияси ва комплекс бирикма ҳосил қилиш қобилиятини кўрсатиш учун дастлаб моноацетилферроцендан Кляйзен конденсатланиш реакцияси ёрдамида 1-ферроценилбутандион-1,3 (ферроценоилацетон) синтези амалга оширилди:



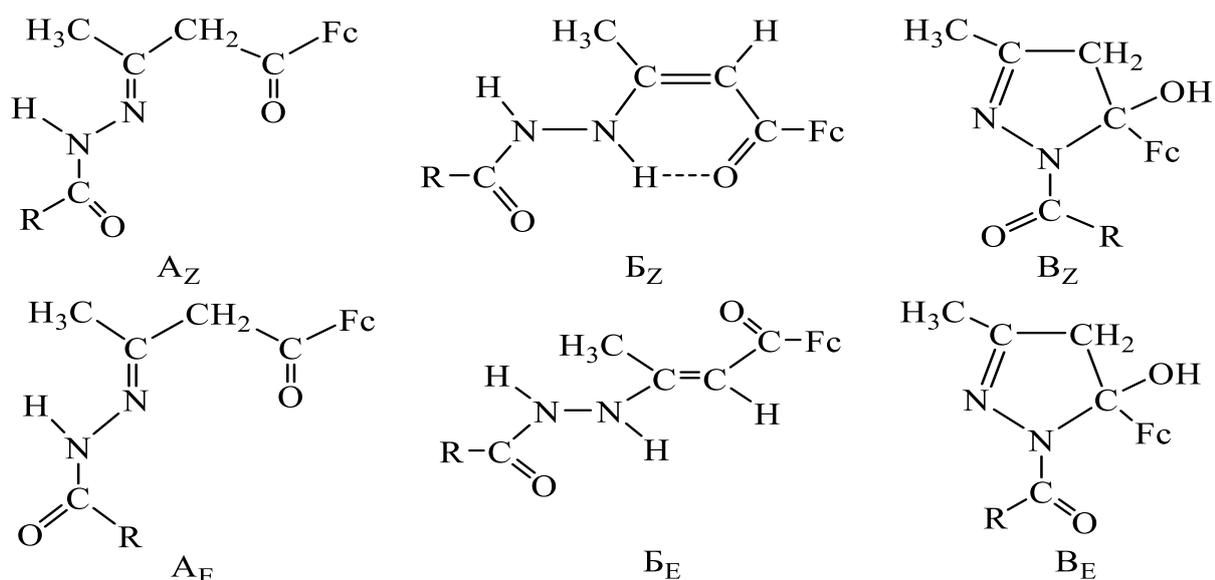
III

Ферроценоилацетон ва монокарбон кислота гидразидларининг спиртли эритмаларининг эквимольяр миқдорда ўзаро таъсирлашуvidан янги лигандлар H_2L^5 - H_2L^{11} синтез қилинди. Элемент ва спектрал анализ маълумотларига кўра, ферроценоилацетоннинг 3-углерод атоми карбонили билан конденсатланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади:



$X=O$: $R=CH_3$ (H_2L^5), C_6H_5 (H_2L^6), m - NO_2 - C_6H_4 (H_2L^7), n - NO_2 - C_6H_4 (H_2L^8), 2 - OH - 5 - Br - C_6H_3 (H_2L^9), $C_6H_5CH_2$ (H_2L^{10}); $X=S$, $R=NH_2$, (H_2L^{11}).

Олинган бирикмаларда гидразон гуруҳининг мавжудлиги таутомерия учун кенг имкониятларни яратади. Улар учун энг камида 3 хил: гидразон (А), энгидразин (Б) ва циклик пиразолин (В) таутомер шаклларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги юқоридир.



Янги органик лигандлар таркиби ва тузилиши элемент, дифференциал-термик ва рентгенофаз тахлиллар, ИҚ, ^1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия натижаларига кўра исботланди. ИҚ спектрнинг қисқа тўлқинли $480\text{-}505\text{ см}^{-1}$ соҳасидаги интенсивлиги паст ферроценил ҳалқаларига тегишли иккита ютилиш чизиғи HL лигандлар билан таққослаганда деярли ҳолати ўзгармади. $1655\text{-}1680\text{ см}^{-1}$ атрофидаги валент тебранишлари $\text{C}=\text{O}$ боғлари ва $3190\text{-}3278\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатиладиган $\nu_{(\text{N-H})}$ боғининг тебранишларига хос сигналларнинг борлиги кристалл ҳолатда гидразон (А) тузилишга эга эканлигидан далолат беради. $\text{H}_2\text{L}^5\text{-H}_2\text{L}^{11}$ эритмадаги ^1H ва ^{13}C ЯМР спектрлари натижаларига кўра эритмада ҳам асосан гидразон шаклда (А) бўлиши аниқланди. H_2L^6 лиганд спектрида гидразон тузилишга мос келадиган сигналлар кузатилди, метил, метилен ва N-H боғининг протонларига тегишли сигналлар δ 2,67; 4,60 ва 11,45 м.х. да қайд этилди (1-жадвал).

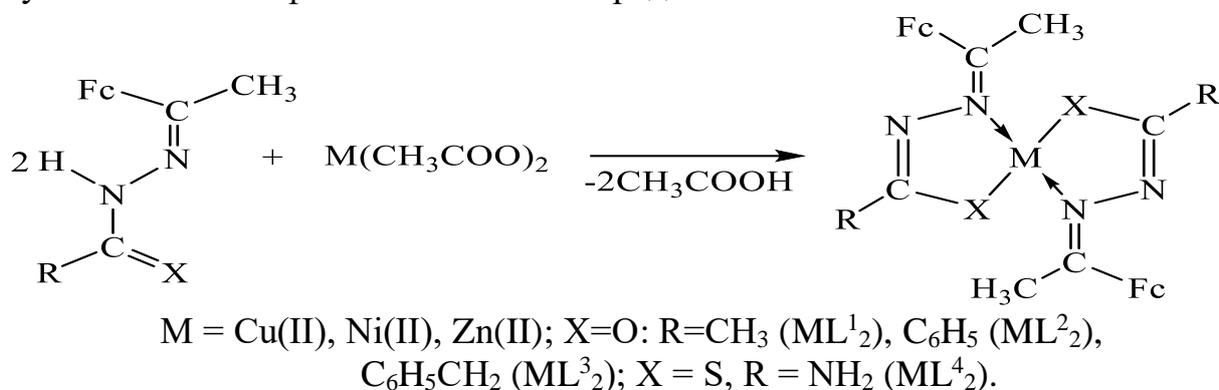
1-жадвал.

Ферроценоилацетон гидразонларининг $\text{H}_2\text{L}^5\text{-H}_2\text{L}^{11}$ $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ эритмасидаги ^1H ЯМР спектри параметрлари

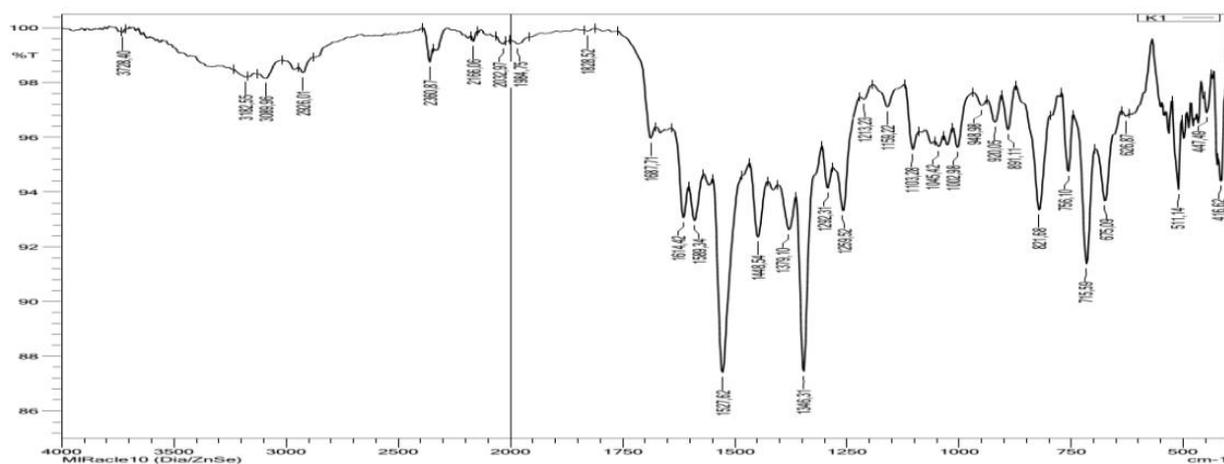
| Бирикма | CH_2 | CH_3 | C_6H_5 | Fc |
|---------------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------|
| H_2L^5 | 3,58 | 2,05 | – | 4,99; 4,55; 4,18 |
| H_2L^6 | 4,602 | 2,67 | 7,10; 7,76; 8,05 | 4,23; 4,27; 4,87 |
| H_2L^7 | 2,12 | 2,83 | 7,45; 7,55; 7,96 | 4,95; 4,57; 4,31 |
| H_2L^8 | 3,30 | 2,58 | 7,35; 7,56; 8,02 | 4,78; 4,31; 4,10 |
| H_2L^9 | 3,56; 3,75 | 2,40 | 7,50; 7,95 | 4,68; 4,38; 4,22 |
| H_2L^{10} | 3,02 | 2,12 | – | 4,99; 4,55; 4,26 |
| H_2L^{11} | 2,12 | 2,83 | – | 4,45; 4,57; 4,31 |

Охирги сигналнинг кучсиз майдонда қайд этилиши Б конфигурация мавжудлигини, N-H ва C=O боғлари орасида ички молекуляр водород боғланиш борлигини исботлайди. Эритувчи сифатида $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ қўлланилганда, бошқа эритувчиларга қараганда гидразон шакл улуши ортади. Циклопентадиенил ҳалқалари протонларининг сигналлари δ 4,23; 4,27; 4,87 м.х. да қайд этилди.

H_2L лигандларнинг спиртли эритмалари $M(CH_3COO)_2$ сув-аммиакли эритмалари билан эквимольяр нисбатда таъсирлашуви натижасида $ML \cdot NH_3$ таркибли комплекс бирикмалар олинди. Элемент таҳлил ва спектроскопик тадқиқот натижалари ушбу комплекслар учун қуйидаги моноядроли тузилишни таклиф этиш имконини беради:

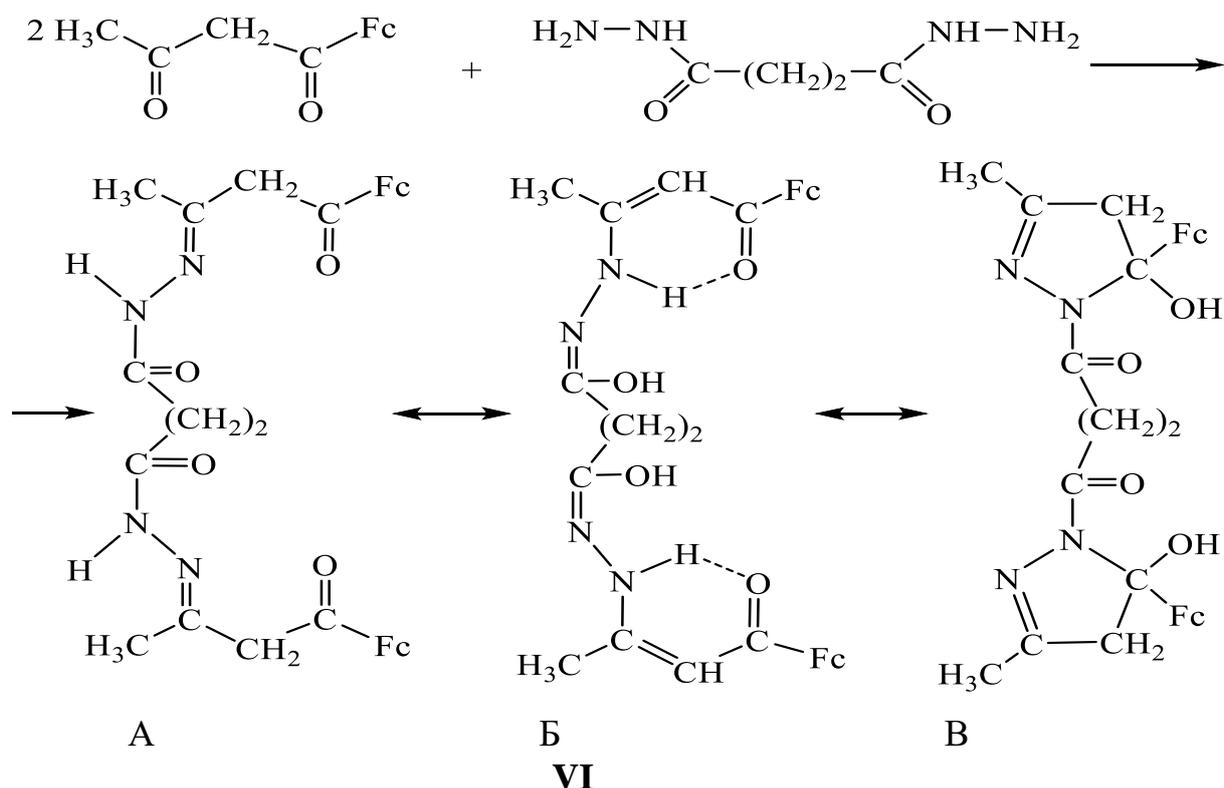


Комплекс бирикмалар ИҚ спектрларида координацияга учраган аммиак молекулалари симметрик ва антисимметрик валент тебранишларига хос сигналлар $3375\text{-}3380$, $3320\text{-}3330$, $3240\text{-}3250$ ва 3150 cm^{-1} соҳаларда қайд этилди. Шу билан бир қаторда беш, олти аъзоли металл ҳалқаларининг туташ тизими валент ва валент-деформацион тебранишларига хос ўртача ҳамда юқори интенсивликдаги сигналлар $1580\text{-}1585$, $1530\text{-}1540$, $1470\text{-}1480$, $1420\text{-}1430$, $1395\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ соҳаларда намоён бўлди. Таъкидлаш лозимки, $\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$ ИҚ спектрида $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ валент тебраниши (1614 cm^{-1}) эркин лигандга нисбатан ($\nu_{(\text{C}=\text{N})} 1635 \text{ cm}^{-1}$) 21 cm^{-1} га юқори частотали соҳага силжийди. Бу эса лиганд металлга азометин боғи азот ва амид, β -дикетон фрагментларидаги иккита кислород атомлари орқали координацияланишини тасдиқлаш имконини беради (1-расм).

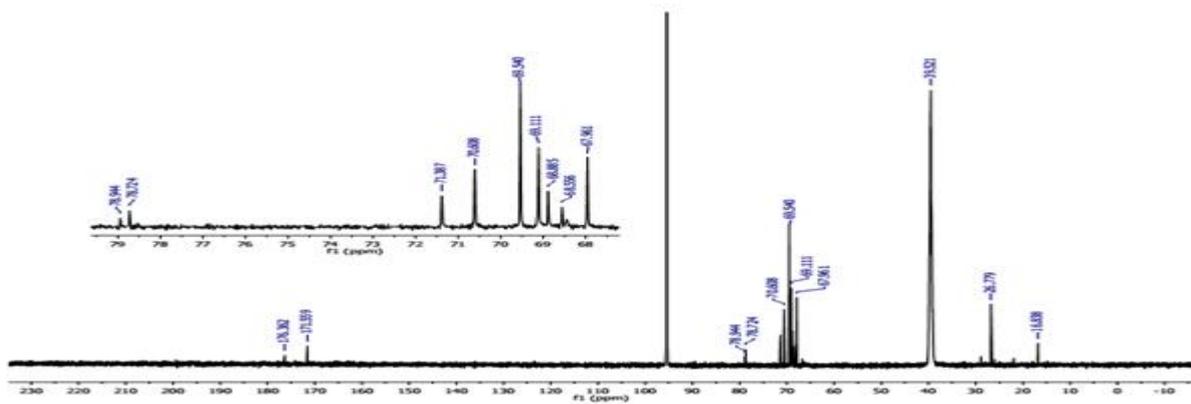


1-расм. $\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$ комплексининг ИҚ спектри.

Ni(II) ва Zn(II) комплексларининг хлороформ, ДМФА ва ДМСО каби эритувчиларда яхши эриши уларни ЯМР спектроскопия ёрдамида ўрганиш имкониятини беради. ^1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия натижалари комплекслар текис-квадрат тузилишга эга эканлигини кўрсатди (2-расм).

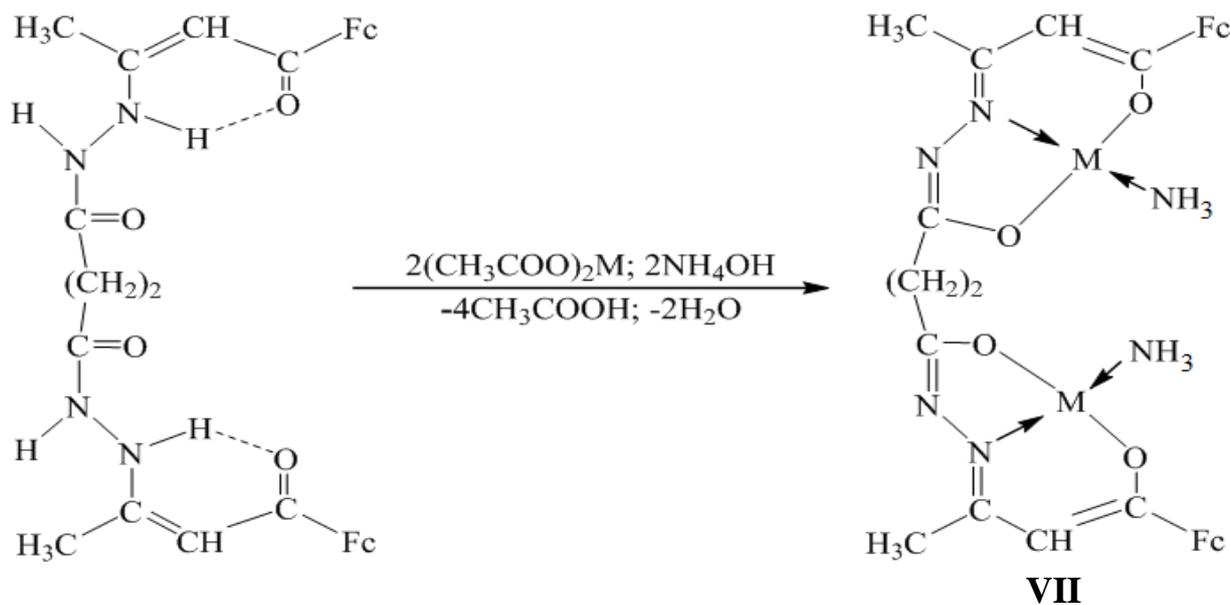


Адабиётлардаги маълумотларга кўра, бу лигандлар комплекс ҳосил қилиш реакцияларида дикето-, кето-еноль ва диеноль шаклларда, реакцияга эса α -оксиазин шаклда қатнашади. Бу бирикманинг кристалл ҳолатда ИҚ спектрида ҳамда янги тайёрланган ДМСО- d_6 + CCl_4 эритмасида олинган ^1H ва ^{13}C ЯМР спектрларида чизиқли кето-шакл қайд этилди. ^1H ЯМР спектрида 4 протонли кўприкчали иккита $-(\text{CH}_2)-$ гуруҳларининг сигналлари δ 2,74 м.х. да, метил гуруҳ протонлари (6H) δ 1,24 м.х. да кучли майдонда қайд этилди. Иккита ноэквивалент циклопентадиенил ҳалқаларининг протонлари мультиплет сигналлари 4,46 (2H), 4,78 (2H) ва 4,70 (5H) м.х. да кузатилди. N–H гуруҳ протонлари (2H) паст интенсивликдаги синглет сигналлари δ 10,01 м.х. да резонанслашади. 4-5 минутдан сўнг ҳалқали (B) шаклга тааллуқли иккинчи сигналлар мажмуаси намоён бўлади. H_4L^{12} бирикма спектрларининг ўзгариши бир неча кундан сўнг тўхтайтиди ва A, B, B шаклдаги стереоизомерлар орасида мувозанат вужудга келади. Лиганднинг ^{13}C ЯМР спектрида δ 16,83 (CH_3); 39,52; (CH_2); 67,96 ($\text{C}^{2,5}$ Fc); 69,54 ($\text{C}^{3,4}$ Fc); 70,60 (5C Fc); 78,72 (5C Fc); 171,56 ($\text{C}=\text{O}$); 176,36 ($\text{C}=\text{N}$) м.д. да қайд этилди. 171,56 м.х. кучсиз майдонда интенсивлиги паст $\text{C}=\text{O}$ боғи углерод атомига хос сигналнинг борлиги лиганд асосан дикетон шаклда бўлишини тасдиқлайди (3-расм).



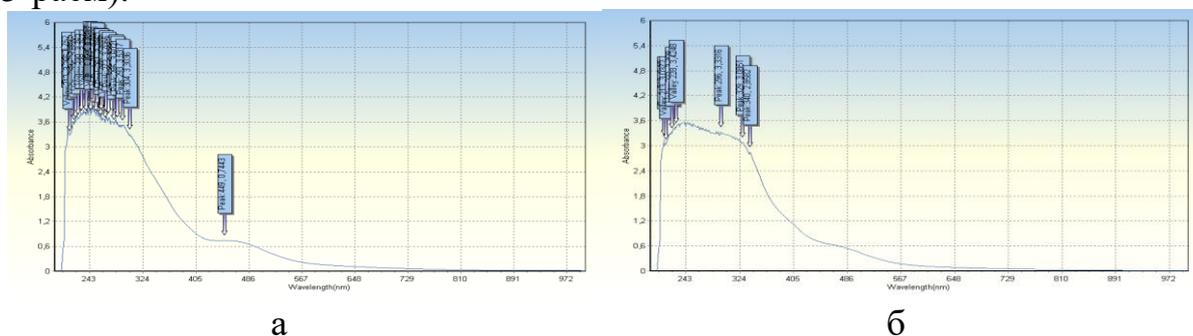
3-расм. H_4L^{12} лиганднинг ДМСО- d_6 + CCl_4 эритмасидаги ^{13}C ЯМР спектри.

H_4L^{12} лиганд билан $Cu(II)$, $Ni(II)$ ва $Zn(II)$ ацетатларининг сув-аммиакли эритмалари ўзаро таъсири натижасида элемент таҳлиliga мувофиқ $M_2L^{12} \cdot 2NH_3$ таркибли комплекс бирикмалар синтез қилинди. Комплекс бирикманинг ҳосил бўлиши жараёнида ИҚ спектрларда 456 ва 525 cm^{-1} соҳада $M-N$ ва $M-O$ боғларига тааллуқли янги ютилиш чизиқлари пайдо бўлди. Элемент анализ ва спектроскопик тадқиқотлар натижасида комплекслар қуйидаги (VII) гомобиядроли тузилишга эга эканлиги исботланди:



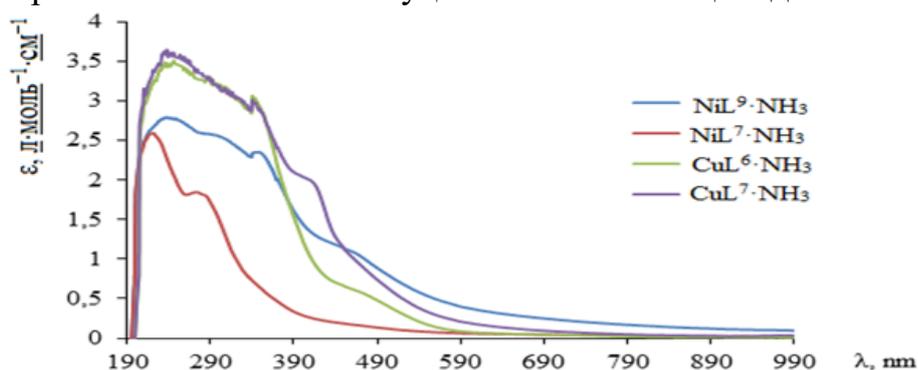
Ишда синтез қилинган барча моддаларнинг оптик хоссаларини тадқиқоти мақсадида УБ ва кўринадиган соҳаларда ЭЮ спектрлари олинди. Спектрлар таҳлил қилинганда, барча бирикмаларнинг спектрида $417-485 \text{ nm}$ соҳада заряднинг ички молекуляр кўчиши туфайли ферроцен фрагментидаги $\pi-\pi^*$ ҳамда сэндвичдаги Fe атоми $d-d^*$ ўтишлари билан боғлиқ узун тўлқинли ютилиш максимуми кузатилди (4-расм). Хромофор гуруҳ бензол ядросини сақловчи бирикмаларда ароматик ядрога $\pi-\pi^*$ ўтишлар туфайли батохром силжиш билан бирга гиперхром эффектлар намоён бўлиши аниқланди. Бензол ядросига акцептор гуруҳлар киритилганда, (нитро-гуруҳ), гипсохром эффект, ауксохром гуруҳлар киритганимизда, кутганимиздек батохром силжиш кузатилди. Комплекслар ва лигандлар спектрлари таққосланганда,

комплекслар спектрида 250-390 нм соҳадаги экстинкция қиймати юқорилиги қайд этилди ва бу эса металл атомларидаги d-d* ўтишлар билан боғлиқдир. Cu(II), Ni(II) ва Zn(II) комплекслари орасида эса Cu(II) комплексларда экстинкция қиймати энг юқори ва $\epsilon=3,514$ га тенг эканлиги аниқланди (5-расм).



4-расм. H_2L^6 (а) ва H_2L^9 (б) ЭЮ спектрлари.

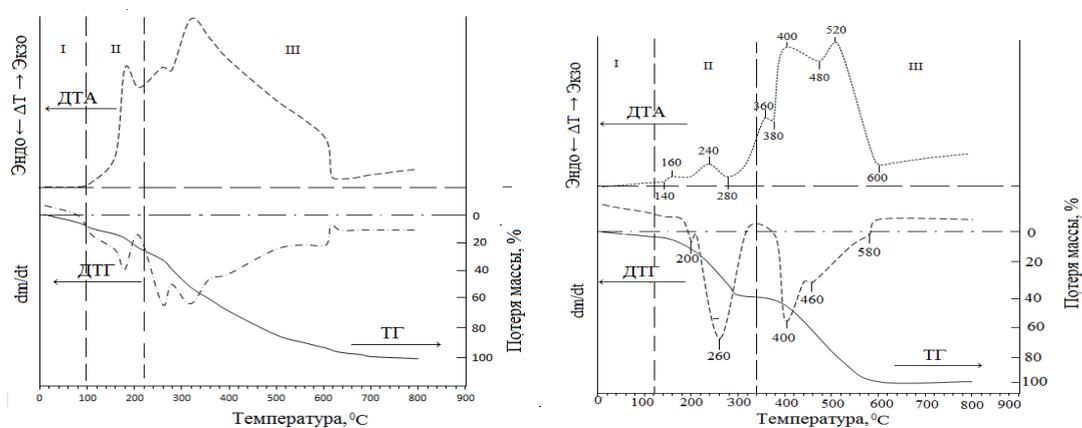
Ютилиш соҳасининг қизил чегараси ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$) қийматлари асосида таъқиқланган соҳанинг оптик кенглик қиймати (E_g^{opt}) ҳисобланди ва у 1,39-2,26 эВ оралиғида бўлиши, унга кўра синтез қилинган бирикмалар барчаси тор соҳали яримўтказгич хоссаларини намоиш этиши ҳамда хромофорларнинг d-п типига тааллуқли эканлиги аниқланди.



5-расм. Комплексларнинг ЭЮ спектрларини таққослаш.

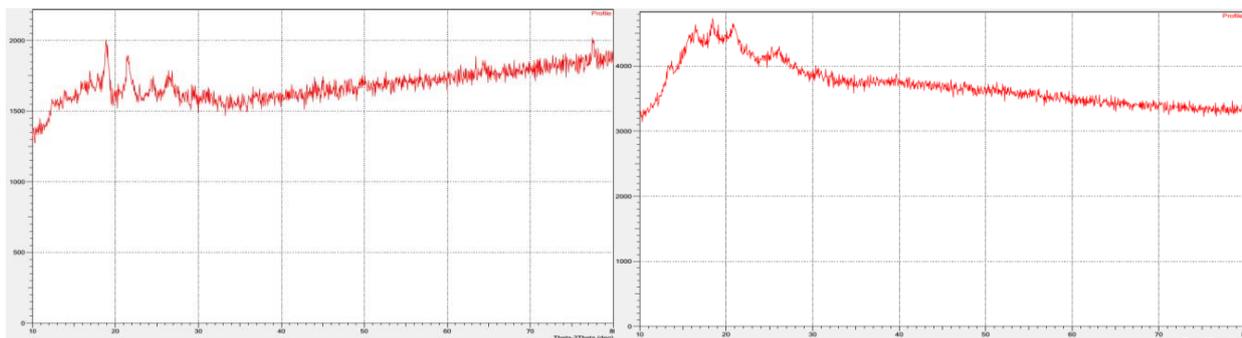
Синтез қилинган лиганд ва комплексларнинг таркиб ва хоссаларини ўрганиш дифференциал термик таҳлил ва термогравиметрик усуллар ёрдамида тўлдирилди. Таркибида ферроцен фрагментининг бўлиши T_c ва фазавий ўтишларни аниқлашни қийинлаштиради. Чунки ферроцен бирикмалари рангли бўлиб, ҳарорат кўтарилиши билан ранг интенсивлиги ҳам ортади. Экспериментал ҳисоблашлар асосида олинган маълумотларга таяниб, моддалар термик барқарорлигини 2 хил усулда баҳолаш имконияти пайдо бўлди: биринчи – характеристик T_{10} , T_{20} , T_{50} ҳароратларни аниқлаш, иккинчи – термооксидланиш деструкция жараёни активланиш энергиясини ҳисоблаш орқали. Иккала усул ҳам лигандга нисбатан комплексларнинг термик барқарорлигини кўрсатди. Массанинг максимал камайиш тезлигига тўғри келадиган ҳароратлар ҳам юқоридаги фикримизни тасдиқлади: H_2L^6 лиганд учун $T_{d,\text{max}}=240^\circ\text{C}$, $\text{CuL}^6\cdot\text{NH}_3$ да ушбу ҳарорат 260 ва $\text{NiL}^7\cdot\text{NH}_3$ учун эса 210°C ни ташкил этди. ДТА эгрилигидаги $450\text{-}600^\circ\text{C}$ ҳароратдаги

эффектлар металл оксидларининг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Комплекс бирикмаларнинг термик барқарорликлари кристалл ва молекуляр тузилишига боғлиқ бўлиб, Ni(II) < Zn(II) < Cu(II) қаторида ортиб бориши аниқланди (6-расм).



6-расм. H_2L^6 (а) ва $CuL^6 \cdot NH_3$ (б) комплексининг термограммалари.

Синтез қилинган моддалар янгилиги ва индивидуаллигини рентгенфаз таҳлил ҳам яна бир бор исботлади. Рентгенограмма таҳлили натижасида комплекслар учун олинган қийматлар лиганд қийматларини такрорламади ва кристаллографик маълумотлар базасида йўқлигини кўрсатди (6-расм).

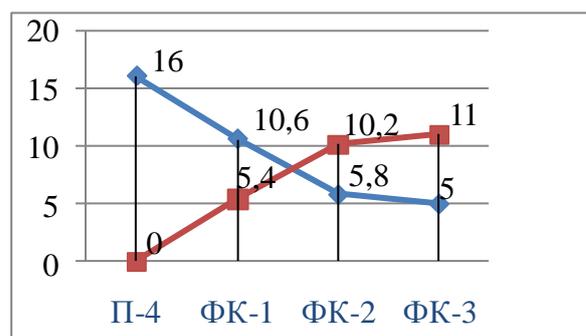


7-расм. H_2L^5 лиганд (а) ва $NiL^5 \cdot NH_3$ комплекс (б) рентгенограммалари.

Биз синтез қилган комплекслар икки қарра комплекс бўлиб, таркибида бир вақтнинг ўзида 2 та биометалл: сандвичдаги темир атоми ва координацион қуршовдаги Ni(II), Cu(II) ёки Zn(II) металларида бирини сақлайди. Биз баъзи бир синтез қилган комплексларнинг биологик фаоллигини аниқлаш мақсадида дастлабки скринингни ўтказдик. Тадқиқотлар 2018-2020 йилларда Бухоро шаҳар “Наврўз Ҳамза” фермер хўжалиги далаларида ўтказилди. Бухоро-8 навли пахта чигитларини экишдан олдин ФК-1 ($NiL^5 \cdot NH_3$), ФК-2 ($ZnL^6 \cdot NH_3$), ФК-3 ($CuL^7 \cdot NH_3$) препаратларнинг 0,005% ли эритмалари билан ишлов бердик. Фенологик кузатувлар натижасида назорат ва П-4 эталонга нисбатан препарат билан ишлов берилган майдондаги чигит унувчанлиги ўртача 9,1-12,78% га ошгани, кўсақлар очилиши 3,50-5,6% га тезлашганлиги, ҳосилдорликнинг 2,34-3,96 ц/га ва ўсимликнинг вильтга чидамлилиги 5,4-11% га ортганлиги қайд этилди.



8-расм. Ғўза ҳосилдорлиги кўрсаткичлари.



9-расм. Ғўзанинг вильт билан касалланиш кўрсаткичлари.

Тажриба натижалари ўсимлик иммунитетини мустаҳкамловчи, чигитнинг унувчанлигини, ғўза ўсимлигининг ўсишини тезлаштирувчи, маҳсулот сифатини яхшиловчи ва фузариоз вильт касалликларидан ҳимояловчи тирик организмлар учун хавфсиз препаратлар яратишга имкон берди.

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор ферроценнинг моно-, β -дикарбонил ҳосилалари гидразид ва дигидразидлар билан конденсатланиш реакциялари асосида турли таутомер шакллардаги 12 та янги органик би-, три- ҳамда бис-тридентат лигандлар олиш усуллари ишлаб чиқилди.

2. Олинган лигандлар билан Cu(II) , Ni(II) ва Zn(II) ацетатлари 2:1, 1:1 ва 1:2 моль нисбатда ўзаро таъсирлашуvidан 36 та моно-, гомобиядроли комплекс бирикмалар синтез қилинди. Лигандлар ва комплекс бирикмаларнинг таркиби ҳамда тузилиши элемент, рентгенфазавий ва дифференциал-термик таҳлиллар, ЭЮ-, ИҚ-, ^1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия усуллари билан аниқланди.

3. Ферроценнинг моно- ва β -дикарбонил ҳосилалари асосида янги олинган бирикмаларининг оптик хоссалари ЭЮС ёрдамида ўрганилди. Олинган маълумотлар асосида оптик таъқиқланган соҳа кенлиги 1,39-2,26 эВ оралиғида бўлиши ва улар тор соҳали яримўтказгичлар (d- π типидagi хромофорлар) синфига кириши аниқланди.

4. Синтез қилинган комплекс бирикмалар термик барқарорлиги уларнинг кристалл ва молекуляр структурасига боғлиқлиги ва $\text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cu(II)}$ қаторда ортиб бориши, синтез қилинган моддалар термик деструкция маҳсулотлари аниқланди. Комплекс бирикмаларнинг лигандларга нисбатан термик жиҳатдан барқарорлиги исботланди.

5. Ферроценоилацетон гидразонлари асосида олинган Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) ва Fe(II) каби микроэлементларни тутган препаратлар ғўза ўсимлиги учун стимулятор сифатида қўллаш тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.72.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
БУХАРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

СУЛАЙМОНОВА ЗИЛОЛА АБДУРАХМОНОВНА

**СИНТЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА И ИХ СВОЙСТВА**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Бухара – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2020.3.PhD/К307.

Диссертация выполнена в Бухарском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.buxdu.uz на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель

Умаров Бако Бафоевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кадилова Зухра Чингизовна
доктор химических наук, доцент

Хусенов Кахрамон Шайимович
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «9» апреля 2022 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.хх.хх.2022.К.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, Бухара, ул. М Икбол 11, БухГУ, Тел.: (+99865) 221-29-14, факс: (+99865) 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в информационно-ресурсном центре Бухарского государственного университета за № 121 с которой можно ознакомиться в ИРЦ (200117, Бухара, Библиотека БухГУ Тел.: ((+99865) 221-29-14).

Автореферат диссертации разослан «25» 03 2022 г.
(реестр протокола рассылки № 4 от «25» 03 2022 г.)



Х.Б. Дустов
Председатель Научного совета по
присуждению ученой степени, д.х.н.,
профессор



К.Г. Авезов
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученой степени, PhD,
доцент

М.Р. Амонов
Председатель Научного семинара при
Научном совете по присуждению
ученой степени, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире продолжает бурно развиваться химия ферроцена. Широкая область применения производных ферроцена зависит от их свойств. Приобретает важное значение производство на основе производных ферроцена хемо- и биосенсоров, редокс-активных ДНК-маркеров, редокс-меток, “умных стекол”, “умных часов”, конструкционных материалов магнитной и оперативной памяти, материалов жидко-кристаллическими свойствами, турникетов, молекулярных магнетиков, солнечных батарей, в медицине: противораковых, противомикробных и противоанемийных средств, электрохимических глюкометров, жидко-кристаллических индикаторов и др.

В мире последние годы проводятся исследования по изучению синтеза и строения новых комплексных соединений на основе гидразонов карбоновых кислот ферроцена и их применению на практике. Особое внимание уделяется целенаправленному синтезу новых комплексных соединений, содержащих такие биометаллы, как медь, железо, никель и цинк, которые ускоряют рост растений и повышают продуктивность.

В нашей Республике, на сегодняшний день в сфере сельского хозяйства достигаются определенные научные успехи в создании и внедрении новых видов эффективной, импортозамещающей, недорогой продукции на основе местного сырья. В стратегии действий¹ по развития Республики Узбекистан «Дальнейшая модернизация и диверсификация промышленности путем перевода его на качественно новый уровень, направленного на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов», «Освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий» и «Углубление структурных реформ и динамичное развитие сельскохозяйственного производства, дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции» определены как важные задачи. В связи с этим приобретает важное значение разработка стимуляторов урожайности сельскохозяйственных культур, синтез комплексных соединений многих металлов с органическими лигандами, определение их строения, электронной структуры, реакционной способности, физико-химических свойств и биологической активности.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», в Указе УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП 4947 «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» от 7 февраля 2017 года.

2017-2021 годах» и Поста-новлении ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития химической промышленности на 2017-2021 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлениям развития науки и техно-логий Республики Узбекистан VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

Степень изученности проблемы. Ведущие ученые мира проводят исследования по синтезу, изучению состава, строения, реакционной и биологической активности ферроценсодержащих комплексных соединений.

За рубежом это направление представлено такими ведущими учеными, как Moriuchi T., Hirao T., Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F., Ochi Y., Suzuki M., Imaoka T., Murata M., Nishihara H., Einaga Y., Yamamoto K., Sudhir S., Kumar N., Chandrasekaran S., Abd-Elzaher M.M., Chohan Z.H., Praveen M., Valaa H. Mahmud, Nesema F. Mahmood, Gehad G. Mohamed., Lee S.M., Cheung K.K., Wong W.T. и другими известными химиками.

Ряд ученых СНГ внесли достойный вклад в развитии химии координационных соединений ферроцена. На сегодняшний день собрано огромное количество информации по синтезу комплексных соединений на основе производных ферроцена. В этом направлении заслуживает особого внимания исследования таких российских ученых, как Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А., Кочеткова Н.С., Перевалова Э.Г., Вильчевская В.Д., Снегур Л.В., Коган В.А., Зеленцов В.В., Яблоков Ю.В., Ракитин Ю.В., Новоторцев В.В. и других.

В нашей Республике это направление было развито такими видными учеными, как акад. Парпиев Н.А., Азизов М.А., Шарипов Х.Т., Умаров Б.Б., Тураев Х.Х., Махсумов А.Г., Аскарлов И.Р., Жураев А.М., Киргизов Ш.М., Кадирова Ш.А., Кадирова З.Ч. и др. Группой учеников Аскарлова И.Р. исследуется синтез новых ферроценкарбоновых кислот, их солей со щелочными металлами и гетеробиметаллических оксоцентрированных комплексных соединений с карбоновыми, аминокарбоновыми и ферроценилкарбоновыми кислотами, проведен анализ их строения и различных свойств, особенно, биостимулирующих свойств.

Анализ научной литературы показал, что данные о таутомерии гидразоновых производных ферроценсодержащих моно- и β -дикарбонильных соединений, неполны, а их комплексы изучены недостаточно.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертация выполнена в рамках фундаментального проекта №Ф7-20 «Комплексы на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров; их строение и свойства» (2012-2016 гг.) плана научно-исследовательских работ Бухарского государственного университета.

Целью исследования является синтез таких органических лигандов – как гидразоны, дигидразоны моно- и дикарбоновых кислот с моно- и дикарбонильными производными ферроцена, а также их комплексных соединений с ионами Ni(II), Cu(II), Zn(II), определение строения и свойств.

Задачи исследования:

проведение реакций конденсации моно-, β-дикарбонильных ферроценосодержащих соединений с гидразидами, дигидразидами моно-, дикарбоновых кислот и изучение различных таутомерных форм в растворе и в твердом состоянии;

создание методов синтеза моно- и биядерных комплексных соединений переходных металлов с новыми лигандами;

анализ состава, строения впервые синтезированных соединений с помощью современных физико-химических методов исследования;

изучение физико-химических, биоактивных свойств синтезированных комплексных соединений;

разработка и внедрение практических рекомендаций по использованию комплексных соединений на основе экспериментальных данных, теоретических и практических исследований.

Объектами исследования выбраны гидразоны и дигидразоны – продукты конденсации гидразидов и дигидразидов моно-, дикарбоновых кислот с моно-, β-дикарбонильными производными ферроцена, а также комплексные соединения ионов Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на их основе.

Предметом исследования являются синтез, таутомерия, строение и комплексообразование новых органических лигандов, а также определение биологической активности полученных комплексных соединений.

Методы исследования: В диссертации использованы методы элементного, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, ЭСП, ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии.

Научная новизна исследования:

впервые разработаны методы получения гидразонов и дигидразонов моно-, дикарбоновых кислот с моно- и β-дикарбонильными производными ферроцена, синтезированы 12 новые органические лиганды и на их основе 36 комплексных соединений ионов Ni(II), Cu(II) и Zn(II);

установлено, что новые комплексные соединения относятся к d-π-типу хромофоров и проявляют свойства узкозонных полупроводников;

изучена термическая стабильность комплексов ацетатных солей ионов Ni(II), Cu(II), Zn(II) с моно- и β-дикарбонильными производными ферроцена методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии и обнаружено повышение термической стабильности в ряду Ni(II) < Zn(II) < Cu(II);

созданы новые эффективные стимуляторы, содержащие такие микроэлементы, как Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Fe(II), ускоряющие рост, созревание и увеличивающие урожайность хлопчатника.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений ионов Ni(II), Cu(II), Zn(II) с моно- и β-дикарбонильными производными ферроцена;

установлены специфичности взаимосвязи физико-химических свойств, как тип соединения, координация лигандов, природа центрального иона;

определена биологическая активность комплексных соединений ионов Ni(II), Cu(II) и Zn(II), полученных на основе производных ферроцена.

Достоверность результатов исследования строение и комплексобразующая способность гидразонов и дигидразонов производных ферроцена доказана такими современными методами исследований, как рентгенофазовый анализ, ЭСП, ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопия, результаты исследования опубликованы в научных журналах и практические результаты одобрены компетентными государственными органами.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования состоит в определении оптимальных условий синтеза комплексных соединений переходных металлов – Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с гидразонами и дигидразонами моно- и β-дикарбонильных соединений ферроцена и обогащением практической химии комплексных соединений.

Практическое значение исследования определяется тем, что полученные комплексные соединения Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с гидразонами монокарбоновых кислот ферроценоилацетона предложены в качестве фунгицидов и стимуляторов роста, повышающей продуктивности сельскохозяйственных культур.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по синтезу, определению состава, строению, физико-химических и биоактивных свойств новых комплексных соединений Cu(II), Ni(II) и Zn(II) с β-дикарбонильными производными ферроцена:

препараты ФК-1 (NiL⁵·NH₃), ФК-2 (ZnL⁶·NH₃) и ФК-3 (CuL⁷·NH₃) внедрены в практику на полях фермерского хозяйства “Навруз Хамза” Бухарского города (справка №02/025-4426 Министерства сельского хозяйства РУз от 29 октября 2021 года). В результате этого достигнуто возможность сокращения срока прорастания семян хлопчатника, обработанных препаратами в среднем на 9,1-12,78%, срока распускания коробочек на 3,50-5,6% по сравнению с контрольным вариантом;

синтезированные комплексные соединения, содержащие азот и жизненно важные микроэлементы, как Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Fe(II), внедрены в практику на полях фермерского хозяйства “Навруз Хамза” Бухарского города в качестве трехстороннедействующего (стимулирует рост, укрепляет фитоиммунитет, борется с грибковыми и бактериальными фитопатогенами) препарата (справка №02/025-4426 Министерства сельского хозяйства РУз от 29 октября 2021 года). В результате под действием препаратов ФК-1, ФК-2 и ФК-3 заболеваемость вильтом снизилась в среднем на 5,4-11%, что позволило повысить урожайность на 2,34-3,96 ц/га по сравнению с контрольным вариантом.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были доложены и обсуждены на 11 конференциях, в том числе 2 международных и на 9 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, из них 6 научных статей, из которых 3 опубликованы в зарубежных и 3 в республиканских журналах, рекомендованных для публикации основных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы из 202 наименований и приложения. Объем диссертации составляет 107 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении диссертации обоснована актуальность и востребованность темы диссертации. Описаны цель и задачи, объект и предмет исследования, приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты работы, всесторонне освещены научное и практическое значение результатов диссертации, приведены данные по внедрению результатов в практику, опубликованности научных результатов и структуре диссертации.

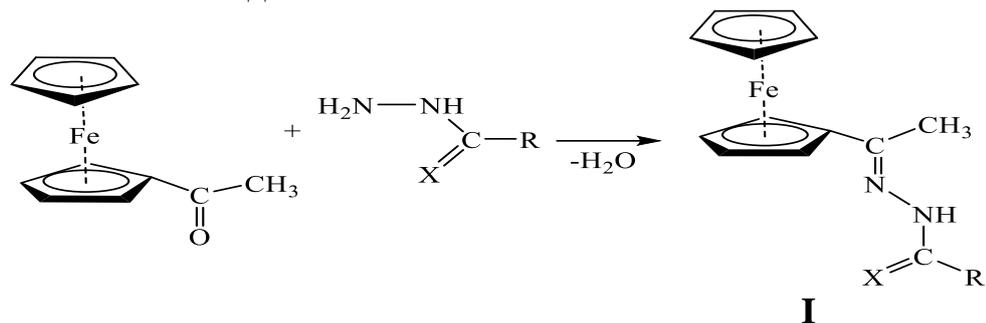
В первой главе диссертации, озаглавленной “**Синтез и свойства производных ферроцена**” анализируется литература по данной тематике, обобщены полученные данные и сделаны научные выводы. Анализ обзора позволил обосновать цель, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы и её актуальность.

Во второй главе диссертации “**Синтез комплексных соединений производных ферроцена с 3d-металлов и методы их исследования**” описаны оборудование, использованные в исследовании, приведены методы синтеза и установление строения и структуры полученных соединений, их идентификация методами элементного, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

В третьей главе диссертации “**Исследование комплексных соединений на основе производных ферроцена с переходными металлами**” посвящена обсуждению полученных результатов. Приведены синтез гидразонов, дигидразонов моно- и дикарбоновых кислот и их комплексных соединений с ионами Ni(II), Cu(II) и Zn(II), результаты анализа методов исследования, их применение. Сделаны выводы о строении и комплексообразовании лигандов с ионами Ni(II), Cu(II) и Zn(II).

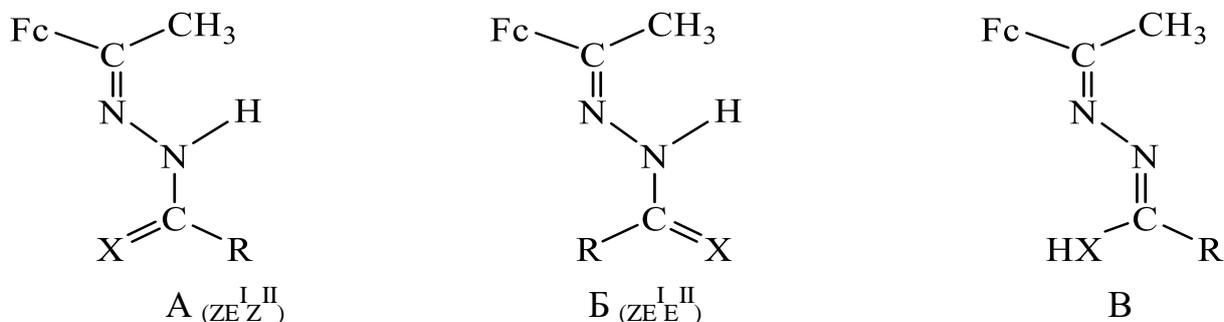
С целью расширения ряда хелатообразующих бидентатных лигандов, содержащих ферроценовый фрагмент, конденсацией моноацетилферроцена в соотношении 1:1 с гидразидами уксусной, бензойной, фенилуксусной

кислоты и тиосемикарбазидом в среде абсолютного этанола синтезированы новые органические лиганды HL¹-HL⁴.



X=O: R=CH₃ (HL¹), C₆H₅ (HL²), C₆H₅-CH₂ (HL³); X=S, R=NH₂ (HL⁴).

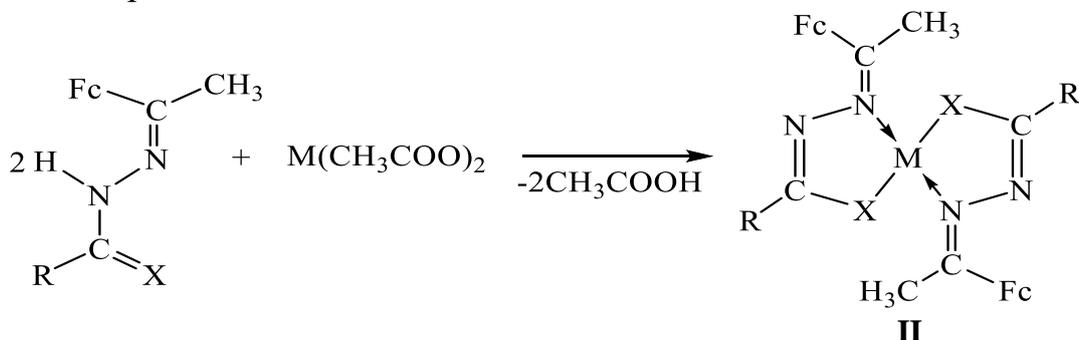
Наличие гидразонового фрагмента в молекуле лиганда открывает широкие возможности для таутомерии. Гидразоны монокарбонильных соединений преимущественно существуют в виде двух конфигураций ZE^IZ^{II} (А), ZE^IE^{II} (Б) гидразонной формы, а в процессе комплексообразования реагируют в α-оксиазинной форме (В).



В ИК спектрах всех лигандов зарегистрированы полосы поглощения, отнесенные к ν_s и ν_{as} N-N, C-N, C=N, C-H и N-H, связей около 1040-1080, 1285-1300, 1535-1600, 2975-3035 и 3180-3270 см⁻¹. Интенсивный сигнал в области 1630 см⁻¹, характерный для валентных колебаний связи C=O моноацетилферроцена исчезает и появляются новые сигналы связи азометина в области 1530-1600 см⁻¹. В спектре лиганда HL⁴ в области 850 и 3390 см⁻¹ появляются новые полосы поглощения средней интенсивности, соответствующие валентным колебаниям C=S связи и NH₂ тиосемикарбазонного фрагмента. Полоса поглощения средней интенсивности в области 465-505 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям цикlopentadiенильных колец ферроценового фрагмента. Вид спектра согласуется с гидразонным строением (А) в кристаллическом состоянии.

Результаты ЯМР спектроскопии также показывают, что структура лигандов в растворе ДМСО-d₆ также имеет форму гидразона. Регистрация сигнала с интенсивностью одного протона при слабом поле δ 9,89 м.д., относящейся к протону N-H лиганда HL⁴, подтверждает нашу точку зрения. В ¹H ЯМР спектре лиганда HL⁴ в растворе ДМСО-d₆ синглетные сигналы при δ 2,14 и 3,13 м.д. относятся к протонам метильной и аминогрупп, а сигналы при δ 4,12; 4,31 и 4,75 м.д. к стереохимически неэквивалентным протонам ферроценового фрагмента.

Способность к таутомерии, геометрической и конфигурационной изомерии, а также легкое замещение подвижного протона на металл расширяет возможности комплексобразующих свойств этих лигандов. Взаимодействием этанольных растворов лигандов HL^1 - HL^4 с водно-аммиачными растворами ацетатов металлов в молярных соотношениях 2:1 синтезированы комплексные соединения:



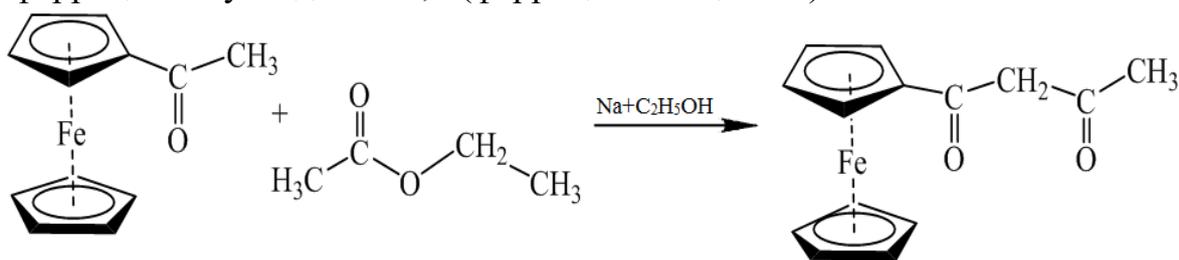
$\text{M} = \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)} \text{ и } \text{Zn(II)}; \text{X}=\text{O}: \text{R}=\text{CH}_3 (\text{ML}^1_2), \text{C}_6\text{H}_5 (\text{ML}^2_2),$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 (\text{ML}^3_2); \text{X} = \text{S}, \text{R} = \text{NH}_2 (\text{ML}^4_2).$

По результатам элементного анализа установлено, что комплексы соответствуют общей формуле ML_2 . Для изучения координации лиганда к центральному иону сняты ИК спектры синтезированных нами комплексных соединений. Анализ ИК спектров показывает, что их строение идентичны между собой. Однако из-за высокой координационной упругости ионов Zn(II) по отношению к остальным ионам полосы поглощения смещаются в высокочастотное поле. В спектрах всех комплексов не наблюдаются сигналы при 3270 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\nu_{(\text{N-H})}$ связи. Это свидетельствует о енолизации и депротонировании лигандов в процессе комплексобразования. В ИК спектрах комплексов полоса поглощения в диапазоне $1535\text{-}1550 \text{ см}^{-1}$ принадлежит системе $-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$, сигналы в области $1035\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$, характерные для связей $\nu_{(\text{N-N})}$, смещаются в область высокой частоты на $20\text{-}40 \text{ см}^{-1}$, а для связей $\nu_{(\text{C=N})}$ в низкочастотную область на $10\text{-}15 \text{ см}^{-1}$ по сравнению свободных лигандов. Это указывает на то, что атом азота в связи азометина также участвует в координации.

Полученные комплексы Ni(II) и Zn(II) проявляют диамагнитные свойства в различных растворах. Это позволило изучать их методом ЯМР (^1H и ^{13}C) спектроскопии. Диамагнетизм и результаты анализа ЯМР спектров комплексов указывают на их плоско-квадратное строение. В спектре ^1H ЯМР в растворе DMSO-d_6 синглетные сигналы от протонов двух метильных групп при $\delta 1,65$ м.д. (6H), мультиплетные сигналы фенильных колец (10H) бензгидразидного фрагмента и циклопентадиенильных колец сэндвича зарегистрированы, соответственно, при $\delta 7,40\text{-}7,65$ и $4\text{-}5$ м.д. Следует отметить сдвиг в область сильного поля синглетного сигнала CH_3 -группы в спектре ^1H ЯМР комплекса ($\delta 1,65$), что, на наш взгляд, связано с образованием дативной связи d- π -типа.

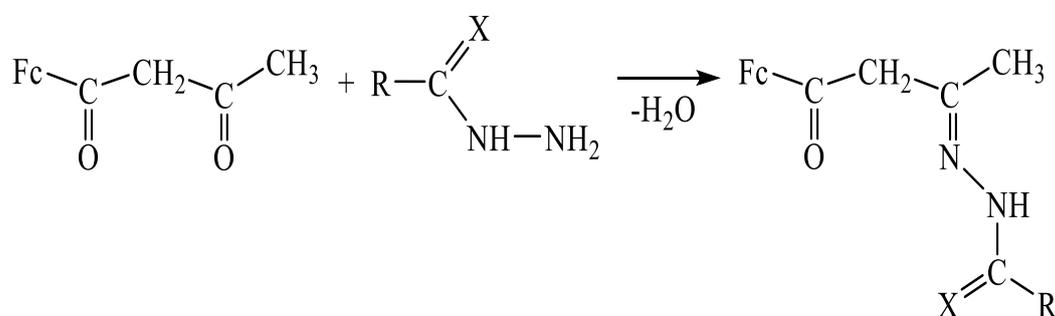
Для изучения структуры и реакционной способности ферроценовых гидразонов, демонстрации их таутомерии, способности образовывать комплексные соединения конденсацией Кляйзена и моноацетилферроцена

осуществлен синтез β -дикарбонильного производного ферроцена–1-ферроценилбутандиона-1,3 (ферроценоилацетона):



III

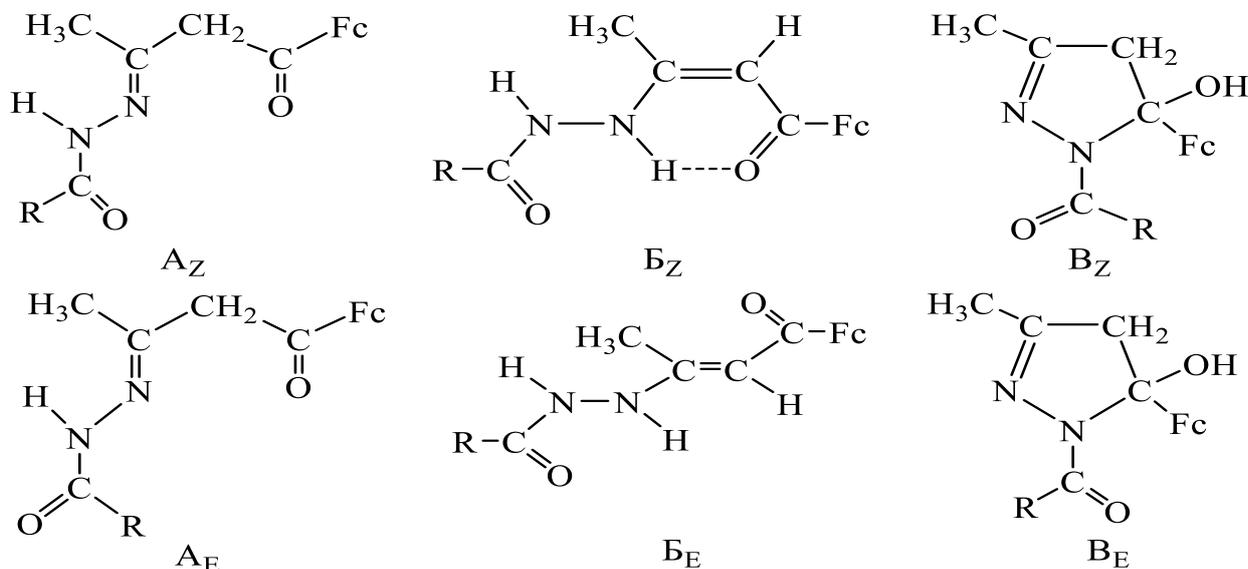
Взаимодействием спиртовых растворов эквимольных количеств ферроценоилацетона с гидразидами монокарбоновых кислот синтезированы новые лиганды H_2L^5 – H_2L^{11} . По данным элементного и спектрального анализа, приводит к образованию продукты конденсации карбонильной группы 3-атома углерода ферроценоилацетона:



IV

$\text{X}=\text{O}$: $\text{R}=\text{CH}_3$ (H_2L^5), C_6H_5 (H_2L^6), *m*- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ (H_2L^7), *n*- $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$ (H_2L^8), 2- $\text{OH}-5-\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3$ (H_2L^9), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (H_2L^{10}); $\text{X}=\text{S}$, $\text{R}=\text{NH}_2$, (H_2L^{11}).

Присутствие в соединении гидразонной группировки подразумевает широкие способности для таутомерии. Для него возможно представить существование минимум трех таутомерных форм: гидразонная (А), энгидразинная (Б) и циклическая пиразолиновая (В).



Состав и строение новых лигандов установлены по результатам элементного, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа, и данными ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Положение двух малоинтенсивных полос поглощения ферроценильных колец в области $480\text{--}505\text{ см}^{-1}$ практически не изменились по сравнению с лигандами HL. Наличие сигналов, относящихся валентным колебаниям $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ и $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$ в области $1655\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ и $3190\text{--}3278\text{ см}^{-1}$ указывает на то, что лиганды в кристаллическом состоянии имеют гидразонную форму (А). В спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР растворов $\text{H}_2\text{L}^5\text{--}\text{H}_2\text{L}^{11}$ имеются сигналы, соответствующие гидразонной форме (А). В ^1H ЯМР спектре раствора соединения H_2L^6 в $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ имеется комплект сигналов, соответствующих гидразонной структуре, имеется набор синглетных сигналов при δ 2,67; 4,60 и 11,45 м.д., отнесенные нами к протонам метильной, метиленовой группы и амидной связи N–H. Низкопольное положение последнего сигнала указывает на конфигурацию Б, где возможно образование хелатной водородной связи между группой N–H и карбонильной группой (табл. 1). см^{-1}

Таблица 1.

Параметры ^1H ЯМР лигандов $\text{H}_2\text{L}^5\text{--}\text{H}_2\text{L}^{11}$ в растворе $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ (δ , м.д.)

| Соединение | CH_2 | CH_3 | C_6H_5 | Fc |
|---------------------------|---------------|---------------|------------------------|------------------|
| H_2L^5 | 3,58 | 2,05 | – | 4,99; 4,55; 4,18 |
| H_2L^6 | 4,602 | 2,67 | 7,10; 7,76; 8,05 | 4,23; 4,27; 4,87 |
| H_2L^7 | 2,12 | 2,83 | 7,45; 7,55; 7,96 | 4,95; 4,57; 4,31 |
| H_2L^8 | 3,30 | 2,58 | 7,35; 7,56; 8,02 | 4,78; 4,31; 4,10 |
| H_2L^9 | 3,56; 3,75 | 2,40 | 7,50; 7,95 | 4,68; 4,38; 4,22 |
| H_2L^{10} | 3,02 | 2,12 | – | 4,99; 4,55; 4,26 |
| H_2L^{11} | 2,12 | 2,83 | 7,46; 7,57; 7,95 | 4,45; 4,57; 4,31 |

Доля гидразона возрастает при применении в качестве растворителя $\text{DMCO-d}_6+\text{CCl}_4$ по сравнению с другими растворителями. Сигналы протонов циклопентаденильных колец зарегистрированы при δ 4,23; 4,27 и 4,87 м.д. В спектре отмечены набор мультиплетных сигналов с центрами при δ 7,10; 7,76 и 8,05 м.д., с общей интенсивностью 5H, отнесенная нами к протонам ароматического кольца.

Смешиванием спиртовых растворов лигандов H_2L и водно-аммиачного раствора $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, в эквимолярном соотношении, были получены комплексные соединения состава $\text{ML}\cdot\text{NH}_3$. Результаты элементного анализа и спектроскопических данных позволяет нам предложить для данных комплексов следующее мооядерное строение:

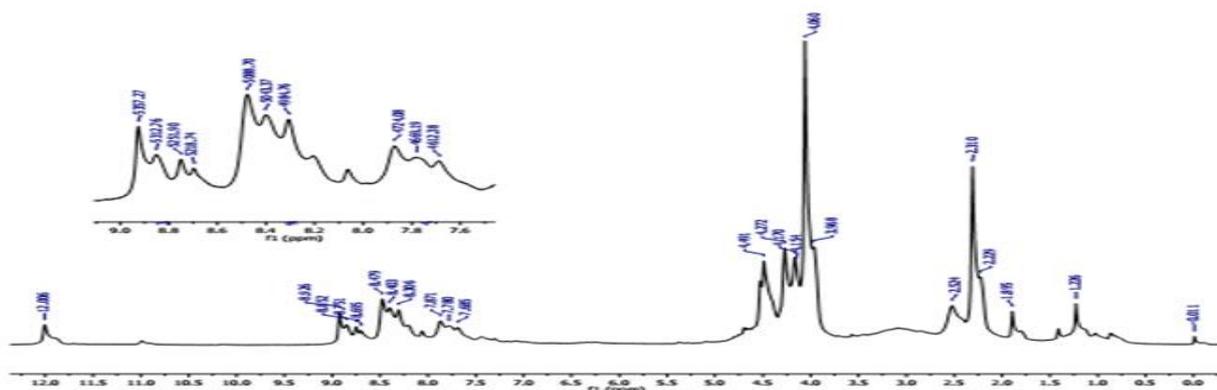
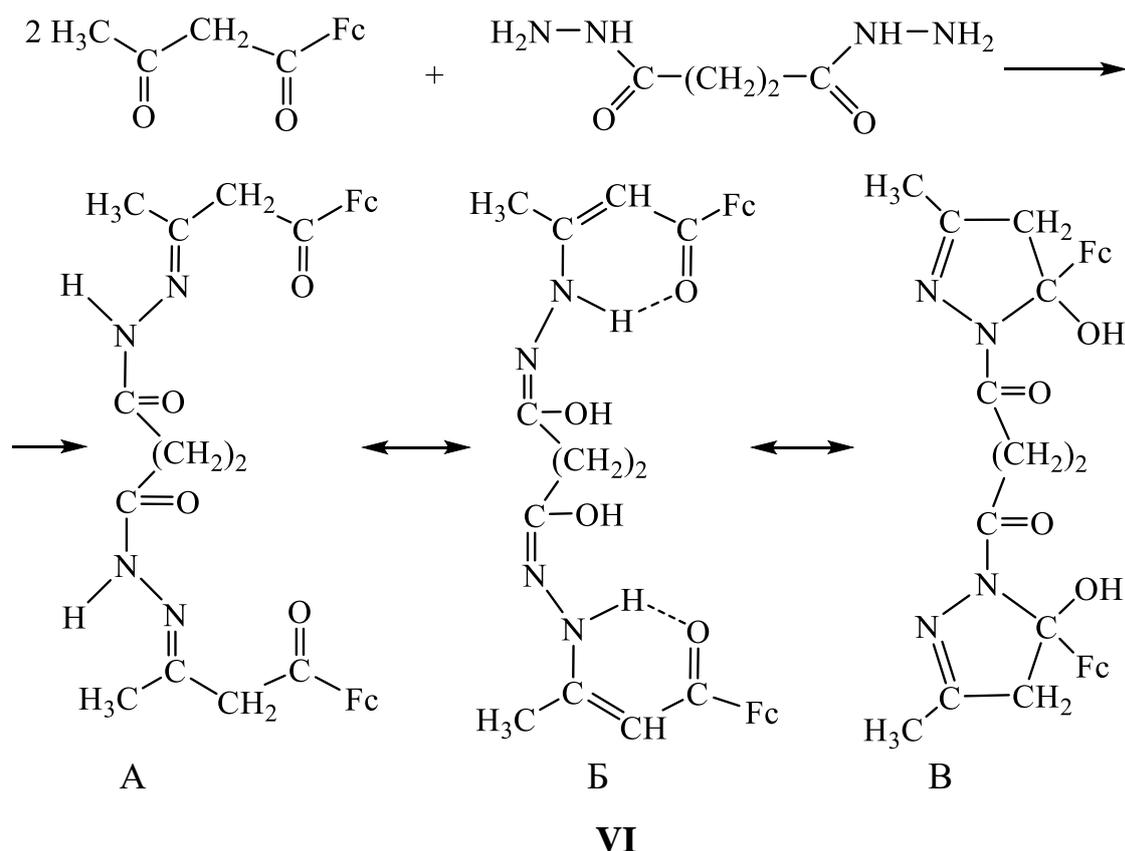


Рис. 2. ^1H ЯМР спектр комплексного соединения $\text{ZnL}^7 \cdot \text{NH}_3$ в растворе $\text{DMSO-d}_6 + \text{CCl}_4$.

Обсудим теперь продукта конденсации 1-ферроцилбутандиона-1,3 с дигидразидом янтарной кислоты. Взаимодействием спиртового раствора 1-ферроцилбутандиона-1,3 и суспензии дигидразида янтарной кислоты в молярном соотношении 2:1 выделен новый лиганд, в которой два гидразонных фрагмента соединены посредством метиленовых мостиков.



По данным литературы, эти лиганды участвуют в реакциях комплексообразования в дикето-, кето-енольной или же диенольной формах, а в реакцию вступают в α -оксиазинной форме. ИК спектр кристаллического лиганда H_4L^{12} , а также спектры ^1H и ^{13}C ЯМР подтверждают его линейную кето-форму. В ^1H ЯМР спектре зафиксированы сигналы 4-х протонов двух метиленовых $-(\text{CH}_2)-$ групп при δ 2,75 м.д., протонов двух метильных групп

(6H) при δ 1,24 в области сильного поля. Неравноценные мультиплетные сигналы двух циклопентадиенильных колец отмечены при 4,46 (2H), 4,78 (2H) и 4,70 (5H) м.д. А протоны N–H групп (2H) резонируют в области слабых полей в виде синглетных сигналов при δ 10,01. Через 4-5 минут появляется второй набор сигналов, принадлежащих к форме (B). Изменение спектров H_4L^{12} прекращается через несколько дней и наступает равновесие между стереоизомерами А, Б и В формы.

В ^{13}C ЯМР спектре лиганда H_4L^{12} зарегистрированы сигналы при δ 16,83 (CH_3); 39,52; (CH_2); 67,96 ($C^{2,5}$ Fc); 69,54 ($C^{3,4}$ Fc); 70,60 (5C Fc); 78,72 (5C Fc); 171,56 ($C=O$); 176,36 ($C=N$) м.д. Малоинтенсивный сигнал при δ 171,56 м.д. относится к атому углерода $C=O$ группы и это подтверждает diketонную форму лиганда H_4L^{12} (рис. 3).

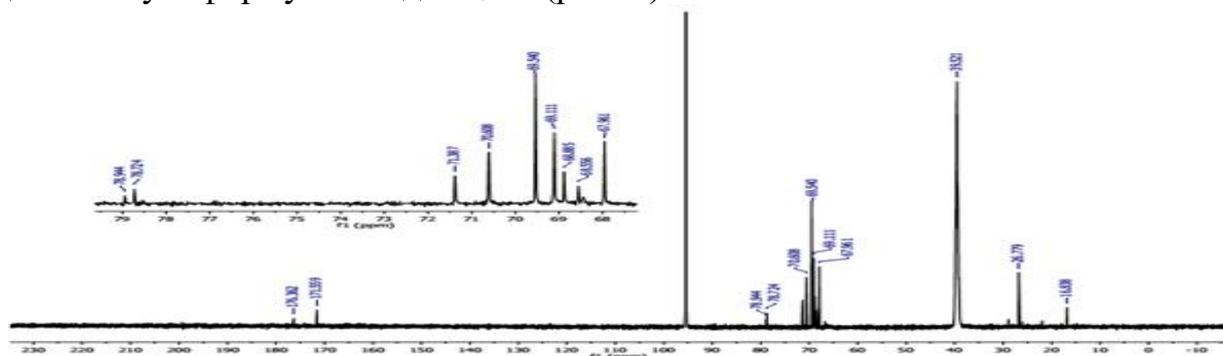
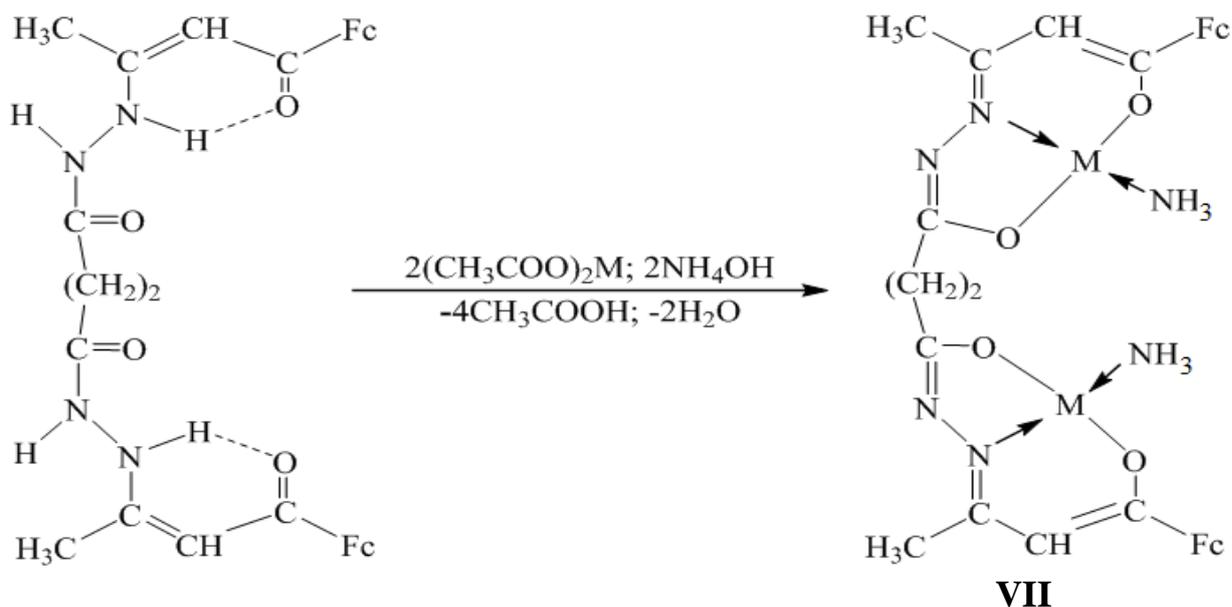


Рис. 3. ^{13}C ЯМР спектр лиганда H_4L^{12} в растворе $DMCO-d_6 + CCl_4$.

В результате взаимодействия водно-аммичных растворов ацетатов металлов $Cu(II)$, $Ni(II)$ и $Zn(II)$ с лигандом H_4L^{12} синтезированы комплексы, состав по данным элементного анализа соответствует общей формуле $M_2L^{12} \cdot 2NH_3$. При комплексобразовании в ИК спектрах появились новые полосы поглощения, соответствующие связям $M-N$ и $M-O$ в области 456 ва 525 cm^{-1} . Элементный анализ и спектроскопические исследования показали, что комплексы имеют следующую (VII) гомобиядерную структуру:



Для исследования оптические свойства синтезированных соединений, нами сняты электронные спектры поглощения всех полученных в работе производных ферроцена в этаноле. Анализ спектров показал, что во всех спектрах наблюдается длинноволновый максимум в области 417-485 нм, соответствующих $\pi-\pi^*$ переходам происходящих в ферроценовом фрагменте и $d-d^*$ переходам атома железа в сэндвиче, связанных с внутримолекулярным переносом заряда (рис. 4). Установлено, что соединения, содержащие бензольную хромофорную группу, обладают гиперхромными эффектами с батохромным смещением за счет $\pi-\pi^*$ переходов в ароматическом ядре. При введении в бензольное ядро акцепторной группы, (нитро-группу) наблюдается гипсохромный эффект, а ауксохромные группы приводят к батохромному сдвигу. При сравнении спектров лигандов и комплексных соединений было отмечено, что значение коэффициента молярной экстинкции в области 250-390 нм выше в спектре комплексов и это связано с $d-d^*$ переходами электронов атомов металлов. Среди комплексных соединений Ni(II), Cu(II) и Zn(II) величина экстинкции в комплексах Cu(II) оказалась наиболее высокой и составила $\epsilon=3,514$ (рис. 5).

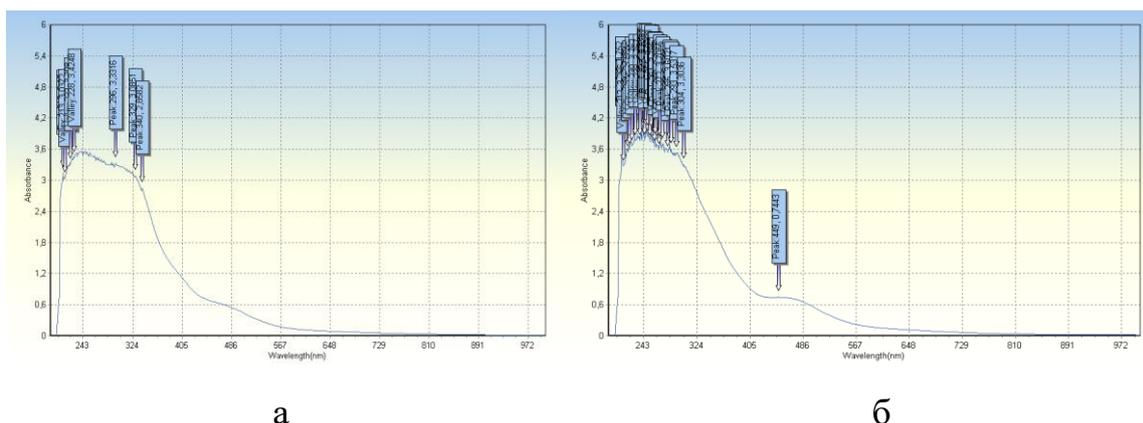


Рис. 4. ЭСП лигандов H_2L^6 (а) и H_2L^9 (б).

Основываясь на приобретенные значения красной границы области поглощения ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$), нами рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны. Исходя из приобретенных значений E_g^{opt} , можно сказать, что все исследованные в этой работе соединения можно отнести к узкозонным полупроводникам, для которых ширина запрещенной зоны составляет 1,39-2,26 эВ и они являются хромофорами типа d- π .

Изучение состава и строения синтезированных лигандов и комплексов дополнено дифференциально-термическими и термогравиметрическими методами. Все синтезированные комплексы представляются высокоплавкими веществами с $T_{\text{пл}} \geq 130^\circ\text{C}$. Наличие в структуре синтезированных нами соединений ферроценового фрагмента затрудняет обнаружение температур плавления и фазовых переходов, приводит к тому, что все полученные соединения ярко окрашены и при нагревании подобные эффекты усиливаются.

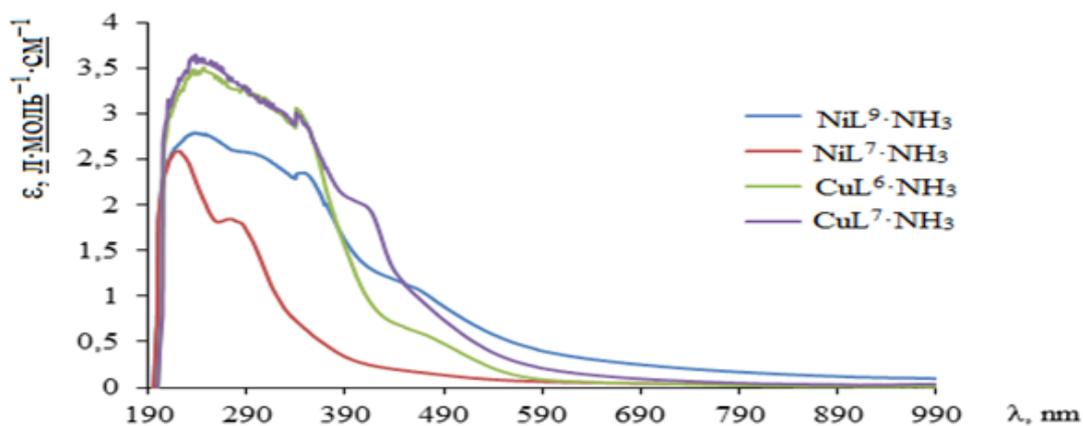


Рис. 5. ЭСП комплексных соединений.

По результатам вычисленных экспериментальных данных появляется возможность оценки термической стабильности исследованных объектов двумя разными способами: первое по характеристическим температурам T_{10} , T_{20} , T_{50} и второе, по значениям энергии активации термоокислительной деструкции. Оба метода показали термостойкость комплексных соединений чем лигандов. Температуры, соответствующие максимальной скорости уменьшения массы, также подтвердили наше вышеизложенное мнение: для лиганда H_2L^6 $T_{d,max}=240^\circ C$, а для комплекса $CuL^6 \cdot NH_3$ $260^\circ C$, а для $NiL^7 \cdot NH_3$ аналогичная температура составляет $210^\circ C$. Эффекты на кривой ДТА при $450-600^\circ C$ связаны с образованием оксиды металлов. Термическая стабильность комплексных соединений зависит от кристаллической и молекулярной структуры и, как было обнаружено, увеличивается в ряду $Ni(II) < Zn(II) < Cu(II)$ (рис 6).

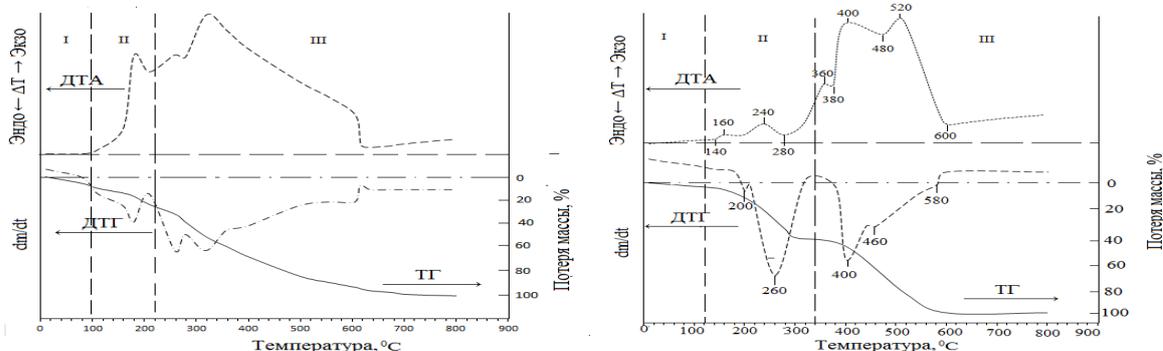


Рис. 6. Термограммы лиганда H_2L^6 (а) и комплекса $CuL^6 \cdot NH_3$ (б).

Рентгенофазовый анализ также подтвердил новизну и индивидуальность синтезированных веществ. Анализ рентгенограмм показал, что значения для комплексов отличаются от параметров лигандов и не были зафиксированы в кристаллографической базе данных (рис. 7).

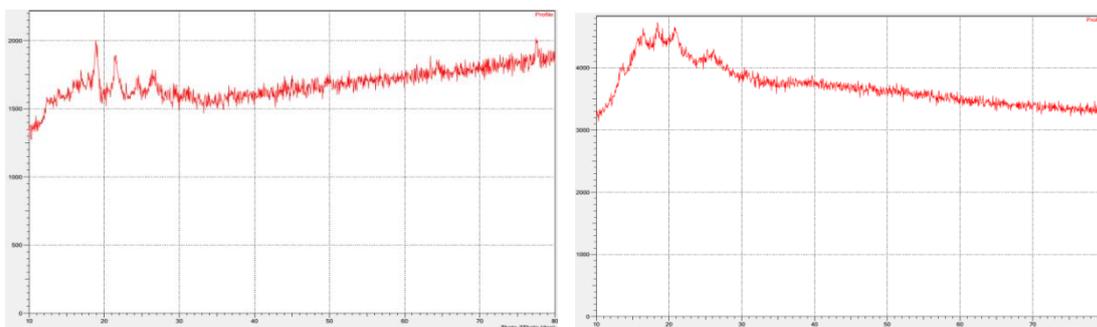


Рис. 7. Дифрактограммы лиганда H_2L^5 (а) и комплекса $NiL^5 \cdot NH_3$ (б).

Синтезированные нами комплексы представляют собой дважды комплексами, содержащие одновременно 2 биометалла: в сэндвиче атом Fe и один из металлов Ni(II), Cu(II) или Zn(II). С целью выявления специфической биологической активности нами проведен первичный скрининг некоторых синтезированных комплексов на биостимулирующую активность. Исследования проводились 2018-2020 годах на хлопковых полях фермерского хозяйства “Навруз Хамза” Бухарского города. Перед посевом семена хлопчатника сорта Бухоро-8 обработали 0,005%-ным раствором препаратов ФК-1 ($NiL^5 \cdot NH_3$), ФК-2 ($ZnL^6 \cdot NH_3$), ФК-3 ($CuL^7 \cdot NH_3$). В результате фенологических наблюдений отмечалось увеличение всхожести семян хлопчатника, обработанных стимуляторами в среднем на 9,1-12,78%, сроки распускания коробочек на 3,50-5,6%, повышение урожайности на 2,34-3,96 ц/га, заболевание растений вильтом уменьшилось на 5,4-11% чем в контрольном поле, обработанном эталоном П-4. Результаты эксперимента позволили создать безопасные для живых организмов препараты укрепляющие иммунитет растений, ускоряющие проростание семян и рост хлопчатника, улучшающие качество продукции и защищающие от фузариозного вильта.

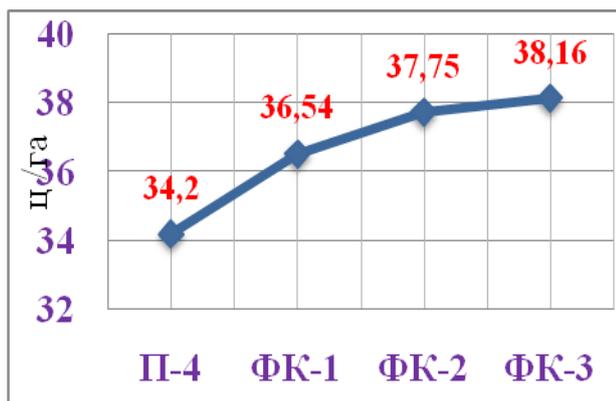


Рис. 8. Показатели урожайности хлопчатника.

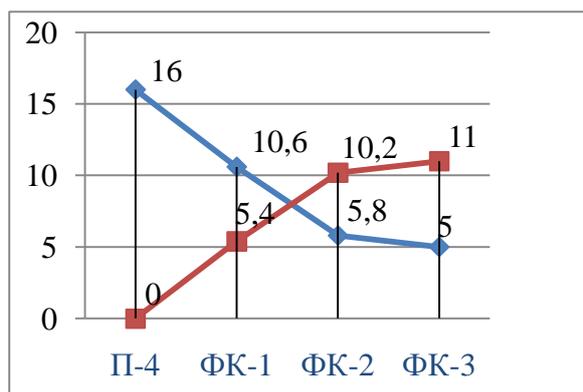


Рис. 9. Уменьшение число зараженных вильтом хлопчатника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработаны способы получения 12 новых би-, три- и бис-тридентатных органических лигандов различных таутомерных форм на основе реакций конденсации с гидразидами и дигидризидами моно-, β -дикарбонильных производных ферроцена.

2. В результате взаимодействия ацетатов Cu(II), Ni(II) и Zn(II) с полученными лигандами в мольных соотношениях 2:1, 1:1 и 1:2 синтезированы 36 моно-, гомобиядерных комплексных соединений. Состав и структура лигандов и комплексных соединений определены методами элементного, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов, ЭСП, ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

3. Методом ЭСП изучены оптические свойства всех синтезированных соединений на основе моно- и β -дикарбонильных производных ферроцена. На основе данных ЭСП определено, что ширина оптически запрещённой зоны находится в диапазоне 1,39-2,26 эВ и они относятся к классу узкозонных полупроводников (хромофоры типа d- π).

4. Определена термическая устойчивость, которая зависит от кристаллической и молекулярной структуры синтезированных комплексных соединений и повышается в ряду Ni(II)<Zn(II)<Cu(II), идентифицированы продукты термической деструкции синтезированных веществ. Доказано, что комплексные соединения являются термически устойчивыми по сравнению с лигандами.

5. Препараты, содержащие такие микроэлементы, как Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(II), полученные на основе гидразонов ферроценоилацетона, рекомендованы в качестве стимулятора хлопчатника.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREE
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 AT BUKHARA STATE UNIVERSITY**

BUKHARA STATE UNIVERSITY

SULAYMONOVA ZILOLA

**SYNTHEZIS OF COMPLEXES COMPOUNDS BASED ON FERROCENE
DERIVATIVES AND THEIR PROPERTIES**

02.00.01 – Inorganic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

Bukhara - 2022

The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers B2020.3.PhD/K307.

The dissertation has been prepared at the Bukhara State University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.buxdu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific leader: **Umarov Bako**
Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: **Kadirova Zuxra**
Doctor of chemical sciences, docent

Husenov Qahramon
candidate of chemical sciences, docent

Leading organization: **National university of Uzbekistan**

The defense of the dissertation will take place on « 09 » April 2022 in « 15⁰⁰ » at the meeting of Scientific council PhD.xx.xx.2022.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: (65) 221-29-14, Fax: (65) 221-26-12; 221-27-07. e-mail: bsu_info@edu.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Bukhara State University under № 121 (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: (65) 221-29-14), Fax: (65) 221-26-12; 221-27-07. e-mail: bsu_info@edu.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 25 » 03 2022 year
Protocol at the register № 04 dated « 25 » 03 2022 year



H. Dustov
Vice-Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degree,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

K. Avezov
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degree, PhD

M. Amonov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degree,
Doctor of technical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is synthesis of ligands - hydrazones of mono- and dycarboxylic acids with mono- and dicarbonyl derivatives of ferrocene, as their complex compounds with ions Cu(II), Ni(II) and Zn(II) and determination of their structure and properties.

The objects of the research work are selected hydrazones of mono- and dicarbonyl derivatives of ferrocene and complex compounds of ions Ni(II), Zn(II) and Cu(II) based on them.

Scientific novelty of the research work:

for the first time, methods were developed for the preparation of hydrazones and dihydrazones of mono- and dycarboxylic acids with mono- and dicarbonyl derivatives of ferrocene the synthesis and the 12 new organic ligands were synthesized and then 36 complex compounds of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) ions were synthesized;

it was found that new complex compounds belong to d- π -type chromophores and exhibit the properties of narrow-gap semiconductors;

the thermal stability of complexes of acetate salts of Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions with mono- and β -dicarbonyl derivatives of ferrocene was studied by differential thermal analysis and thermogravimetry, and an increase in thermal stability in the series Ni(II)<Zn(II)<Cu(II);

created new effective stimulants containing such trace elements such as Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Fe(II), accelerating the growth, maturation and increasing the yield of cotton.

Implementation of the research results. Based on obtaining scientific results on synthesis, compositional determination, properties of complex compounds of Cu(II) Ni(II) and Zn(II) with derivatives of new β -dicarbonyl of ferrocene:

Preparations FC-1 ($\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$), FC-2 ($\text{ZnL}^6 \cdot \text{NH}_3$) and FC-3 ($\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$) have been introduced into practice on the "Navruz Khamza" farm in Bukhara city as a preparation stimulating the growth and development of cotton and increasing their resistance to adverse natural factors, diseases and pests (certificate №02/025-4426 of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan, from October 29, 2021). As a result, it becomes possible to reduce the term of germination of cotton seeds, treated with stimulants by 9,1-12,78%, the term of opening of the bolls by 3,5-5,6%; and the yield increase by 3.2 centners/hectare.

Synthesized complex compounds containing nitrogen and vital microelements, such as Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(II), are introduced in the fields of the Navruz Khamza farm as a tripartite (stimulates growth, strengthens phytoimmunity, fights against fungal and bacterial phytopathogens) of the drug (certificate №02/025-4426 of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan, from October 29, 2021). Under the influence of preparations FC-1, FC-2 and FC-3 in the experimental fields, the incidence of wilt decreased an average of 5,4-11%, and the yield increased by 2,34-3,96 centners/hectare compared to the control option.

Structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consisted from an introduction, three chapters, a conclusion, a bibliography of 202 titles and an appendix. The volume of the dissertation is 107 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно- и дикарбоновых кислот // *Universum: Химия и биология. Россия*, - 2020. - № 3(69). - С. 19-22 URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8966>

2. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе продуктов конденсации ферроценоилацетона с гидразидами карбоновых кислот // Бухоро муҳандислик технология институти “Фан ва технологиялар тараққиёти” журнали *Узбекистан*, - 2020. - №6. - С. 7-12.

3. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе конденсации производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // *Научный вестник Наманганского государственного университета*. - 2020. - № 9. - С. 58-63.

4. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б. Получение *мета*-нитробензоилгидразона ферроценоилацетона и синтеза на его основе // *Химическая технология. Контроль и управление*. - 2021. - №4(100). - С. 5-11.

5. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Ачылова М.К. Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // *Universum: Химия и биология. Россия*, - 2021. - №1(79). - С. 85-89 URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/11144>

6. Сулаймонова З.А., Умаров Б.Б., Кодирова З.К. Термическое поведение *мета*-нитробензоилгидразона ферроценоилацетона и его комплекса с ионом меди(II) // *Universum: Химия и биология. Россия*, - 2021. 11(89). - С. 15-19 URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/new>

II бўлим (II часть; II part)

7. Сулаймонова З.А., Наврузова М., Чориева С. Синтез β-дикарбонильного производного ферроцена-ферроценоилацетона // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро -2020, 4-5 декабрь. - Бухоро. - С. 375-377.

8. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Бахранова Д.А. Синтез β-дикарбонильных производных ферроцена // “Наука и инновации в современных условиях Узбекистана” Республиканская научно-практическая конференция. Нукус-2020, 20 май. - С. 114-115.

9. Сулаймонова З.А., Атаева А.О. Синтез лигандов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий

анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро-2020, 4-5 декабрь. - Бухоро. - С. 323-324.

10. Сулаймонова З.А., Кадирова З.К. Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // Ўзбекистонда илмий-амалий тадқиқотлар мавзусидаги конференция материаллари. -2020, 4-5 декабрь, №15, 5 апрель. - С. 180-181.

11. Сулаймонова З.А., Авезова Ф.М. Комплексы металлов с гидразонами моноацетилферроцена // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро-2020, 4-5 декабрь. - С. 393-395.

12. Сулаймонова З.А., Атаева Ш.О. Комплексные соединения никеля(II) на основе производных ферроцена с гидразидами монокарбоновых кислот // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро-2020, 4-5 декабрь. - С. 392-393.

13. Sulaymonova Z.A., Umarov V.B., Choriyeva S.A., Navruzova M.B. Synthesis of Complexes Based On Monocarbonyl Ferrocene Derivatives with Carbonic Acid Hydrases // International Journal of Academic Pedagogical Research (IJAPR). - 2021. - Vol. 5. - С. 134-137.

14. Сулаймонова З.А., Наврузова М.Б., Чориева С.А. Термическое исследование производных ферроцена // SCIENTIFIC COLLECTION «INTERCONF». - 2021. - №45. - С. 473-478.

15. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А. Синтез комплексов переходных металлов на основе моноацетилферроцена // ЎзФА академиги, к.ф.д., проф. Парпиев Н.А. таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. - Ташкент 2021, 14-15 сентябрь. - С. 56.

16. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А. Комплексы меди(II) с гидразоном *мета*-нитробензоилгидразона с ферроценоилацетона // ЎзФА академиги, к.ф.д., проф. Парпиев Н.А. таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. - Ташкент 2021, 14-15 сентябрь. - С. 61-62.

17. Сулаймонова З.А. Термическое исследование бензоилгидразона ферроценоилацетона и его комплексов с переходными металлами // Сборник трудов международной научно-теоретической конференции на тему: «Куатбековские чтения-1: Уроки Независимости», посвященной 30-летию Независимости Республики Казахстан 23 апрель 2021 г. - С. 9-12.

Автореферат “Дурдона” нашриётида таҳрирдан ўтказилди ва ўзбек, рус
хамда инглиз тилларида матнлар мослиги текширилди.

Босишга рухсат этилди: 07.02.2022 йил. Бичими 60x84 $\frac{1}{16}$, «Times New
Roman» гарнитурда рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи 3,0 Адади: 100 нусха. Буюртма №104.

Гувоҳнома АИ №178. 08.12.2010.
“Садриддин Салим Бухорий” МЧЖ босмахонасида чоп этилди.
Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11-уй. Тел.: 65 221-26-45

