

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА  
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

*На правах рукописи*  
УДК 541.49+538.113+547.447.484.574

**СЕВИНЧОВ НЕЪМАТ ГУЛБОЕВИЧ**

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НИКЕЛЯ, ЦИНКА, ВАНАДИЛА  
И МЕДИ С ПРОИЗВОДНЫМИ БИС-β-ДИКЕТОНОВ**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Ташкент – 2011

Работа выполнена на кафедре органической и физколлоидной химии  
Бухарского государственного университета

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Умаров Бако Бафаевич**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Ходжаев Омонулла Файзуллаевич**  
кандидат химических наук, доцент  
**Кадирова Зухра Чингизовна**

**Ведущая организация:** **Институт общей и неорганической  
химии АН РУз**

Защита состоится “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2011 года в \_\_\_\_\_ часов  
на заседании Объединенного специализированного совета Д. 067.02.09 при  
Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу:  
100174, г. Ташкент, ВУЗгородок, НУУз химический факультет, ауд. 225.  
Тел.: (998-71)227-12-24, факс: (998-71) 246-53-21, 246-02-24.  
E-mail: sevinchov@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального  
университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу: 100174, г.  
Ташкент, ВУЗгородок, НУУз.

Автореферат разослан “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2011 года

**Ученый секретарь Объединенного  
специализированного совета,  
кандидат химических наук**

**А.Х. Хаитбоев**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

**Актуальность работы.** Возможности синтетической координационной химии в значительной мере расширились благодаря успехам в синтезе широкого круга полидентатных многофункциональных лигандов, которые существуют в различных таутомерных формах в зависимости от природы функциональных групп и заместителей, направленно влияющие на геометрическое строение и свойства комплексных соединений.

Тетракетоны, подобно другим карбонильным соединениям, обладают высокой реакционной способностью, и, поэтому в этом плане представляет большой интерес  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильные соединения и их производные, которые при конденсации с гидразидами кислот образуют основания Шиффа. В настоящее время интенсивно изучаются комплексообразующие свойства этих лигандов с ионами переходных металлов.

Наличие различных заместителей в молекуле органических лигандов может привести к сильному изменению электронных свойств донорных атомов и создавать различные стерические эффекты в процессе комплексообразования. Поэтому актуальным и перспективным является направление научных исследований, посвященные синтезу и исследованию координационных соединений Ni(II), Zn(II), Cu(II) и VO(II) с различными многофункциональными полидентатными органическими соединениями типа бис- $\beta$ -дикетоны и их производные.

**Степень изученности проблемы.** Ознакомление с литературными источниками показало, что тетракарбонильные соединения изучены весьма скудно и методики синтеза этих соединений не совершенны, выходы продуктов реакций димеризации  $\beta$ -дикетонов невелики. Хотя этот класс соединений и их производные являются хелатирующими лигандами со специальными стерическими и электронными особенностями. Нами синтезированы серия  $\beta$ -дикетонов и их бензоилгидразоны, а также досконально изучено комплексообразующие свойства полученных органических лигандов.

В результате проведенных систематических исследований впервые синтезированы комплексные соединения ряда переходных металлов с многофункциональными полидентатными органическими лигандами на основе бисгидразонов  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильных соединений. Эти исследования заключаются в применении современных физико-химических методов, методов квантовой химии и молекулярной механики для изучения электронного и пространственного строения молекул координационных соединений и установления взаимосвязи “состав–структура–свойство” в сложных химических системах.

**Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР.** Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР Бухарского государственного университета по направлению 2.17.2.9. “Теоретические и экспериментальные проблемы стереохимии координационных соединений” в соответствии с планом НИР на 1998–2010 г.г. Отдельные разделы данной работы выполнены в соответствии с договором о научном сотрудничестве между СП(б)ГУи БухГУ, ИОНХ РАН и БухГУ 2000-2005 г.г.

**Цель исследования.** Исходя из вышеизложенных соображений, настоящая работа посвящена:

-установление физико-химических свойств новых синтезированных бис- $\beta$ -дикарбонильных соединений и их реакции с такими нуклеофильными агентами, как ацил- и тиоацилгидразиды;

-изучение состава и строения полученных новых органических соединений как в твердом состоянии, так и в среде различных растворителей между этими формами;

-разработка методики синтеза новых комплексных соединений на основе полученных хелатирующих лигандов, установление состава, строения полученных комплексов в твердом состоянии и в растворах с применением в совокупности современных физико-химических методов исследований;

-выявление каталитических, биологических активных и стимулирующих свойств полученных комплексов, в зависимости от природы центрального иона и заместителей его лигандного окружения;

**Задачи исследования:** изучение влияния условий реакции, катализаторов на процесс димеризации  $\beta$ -дикетонов, влияния терминальных заместителей бис- $\beta$ -дикетонов и их бензоилгидразонов на процесс таутомерных превращений и комплексообразующие свойства, влияния донорных оснований, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Pip}$  и  $\text{Ru}$  на электронные свойства и образование дативных связей d- $\pi$  - типа полученных комплексных соединений никеля(II) и цинка(II) методом ПМР спектроскопии, связи между стерическими, физико-химическими, биологическими и биостимулирующими свойствами полученных комплексов, в зависимости от природы донорных оснований и заместителей полифункциональных лигандов, а также природы центрального иона комплексообразователя.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования являются бис-бензоилгидразоны тетракетонов и их комплексные соединения  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{VO(II)}$ . Предметом исследования является синтез органических лигандов на основе производным  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильных соединений и их 32 комплексных соединений с ионами переходных 3d-элементов.

**Методы исследования:** элементный анализ, ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопия и рентгеноструктурный анализ.

**Гипотеза исследования.** Предполагается изучение способов каталитической димеризация  $\beta$ -дикетонов с помощью иода, формальдегида и бензальдегида. Выяснить направление продуктов конденсации производных Насас и АУЭ в твердом состоянии и в растворах, сравнение кольчато-линейной таутомерии производных бис- $\beta$ -дикетонов с различными заместителями, протекание реакции комплексообразования с ионами 3d-элементов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- результаты разработок методики синтеза комплексных соединений переходных металлов на основе бисгидразонов  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильных соединений таких, как тетраацетилэтан, тетраацетилпропан, и их бисбензоилгидразоны, проявляющие полифункциональные и полидентатные свойства в реакциях комплексообразования;

-результаты исследования таутомерного равновесия вновь синтезированных соединений в среде различных растворителей методами ИК- и ПМР спектроскопии;

- установление геометрического строения и исследование электронных свойств комплексных соединений методами ИК-, ПМР- и ЭПР спектроскопии в зависимости от природы металла-комплексообразователя, а также заместителей бис- $\beta$ -дикарбонильной и гидразонной части молекулы органических лигандов.

**Научная новизна работы.** На базе  $\beta$ -дикарбонильных соединений разработаны оригинальные препаративные методы синтеза производных полифункциональных  $\beta, \beta'$ -тетракарбониллов новых, органических комплексообразующих соединений и полидентатных лигандов с различным сочетанием донорных (N,O,S) атомов, которые способны образовывать моно- и полиядерные комплексы с различными металлохелатами.

В результате исследований методами ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопии установлено, что при взаимодействии ионов 3d-металлов (Ni(II), Zn(II), Cu(II) и VO(II)) с бензоилгидразонами бис- $\beta$ -дикетонов, проявляющие функции гексидентатного лиганда, образуются биядерные координационные соединения с сочлененными пяти- и шестичленными металлоциклами плоско-квадратного строения и имеют транс-[N<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>] координационную сферу, а в последнем случае – квадратно-пирамидального строения.

Установлено, что при конденсации димера АУЭ с тиосемикарбазидом в среде этанола сначала протекает внутримолекулярная альдольно-кетоновая конденсация, а затем нуклеофиль реагирует с циклическим кетоном. Из полученного продукта выращены монокристаллы тиосемикарбазона диэтилового эфира 2,4-диацетил-3-фенилглутаровой кислоты – (6Z)-диэтил-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогек-4-ен-1,3-дикарбоксилата.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Установлено, что бис-тридентатные лиганды, полученные конденсацией тетракарбонильных соединений с бензоилгидразидом в твердом состоянии существуют в циклической бис-5-гидроксипиразолиновой форме. Производные тетракарбонильных соединений на основе ацетилацетона в растворе имеют циклическую форму, а производные ацетоуксусного эфира в растворе находятся в двух линейных таутомерных формах: бис-гидразонной и бис-енгидразинной. Это обстоятельство следует учитывать при обсуждении строения комплексных соединений переходных металлов с этими лигандами.

Разработаны способы синтеза гомобиядерных комплексов никеля(II), цинка(II), меди(II) и ванадила(II) на основе полученных полидентатных лигандов. С привлечением ИК-, ПМР- и ЭПР спектроскопии установлено геометрическое и электронное строение полученных комплексных соединений.

Полученные комплексные соединения выделены и идентифицированы современными физико-химическими методами, результаты которых легко воспроизводятся и не вызывают сомнений. Разработан механизм альдольно-кетоновой конденсации отдельного фрагмента  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильной части

молекулы лиганда, полученного на основе конденсации тиосемикарбазида с диэтиловым эфиром 2,4-диацетил-3-фенилглутаровой кислоты.

**Реализация результатов.** Полученные комплексные соединения ионов Ni(II), Zn(II), Cu(II), и VO(II) и других переходных металлов обладают выраженными биологически активными свойствами, а также показаны возможные области применения ряда полученных комплексных соединений.

Синтезированы эффективные препараты – стимуляторы роста и повышения урожайности хлопчатника, а также соединения, применение которых хорошо влияет на образование биомассы высших водных растений.

Полученные результаты работы включены в рабочую учебную программу при прохождении специальных курсов для бакалавров направления образования 5440400-Химия, а также магистрантов специальностей 5А 440401– Неорганическая химия и 5А 440403 – Органическая химия.

**Апробация работы.** Отдельные разделы работы представлены опубликованием тезисов и доложены на Республиканской научно-практической конференции “Ўзбекистонда кимё таълими фан ва технологияси” (Тошкент, 2002), научно-прикладной семинаре Бухарского вилоята “Иждокор ёшлар ва фан-техника тараккиёти” (Бухоро, 2003), XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии “Достижения и перспективы химической науки” (Казань, 2003), International conference “Essential issues of development on Education, science and economy” (Denmark, Arhus, 2005), Материалы Республиканской научной конференции “Ўзбекистон флораси биохилма-хиллиги ва ундан оқилона фойдаланиш муаммолари” (Самарқанд, 2011), “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” республика илмий-амалий конференцияси материаллари (Тошкент, ЎЗМУ 2011 йил).

**Опубликованность результатов.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 8 тезисов докладов на конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введение, литературного обзора, экспериментальная часть, главы исследований автора, выводов и приложения. Диссертация изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 21 таблиц, 14 рисунков и списка цитируемой литературы из 161 источников.

*Автор выражает глубокую благодарность акад. Н.А. Парпиеву за всестороннюю помощь и консультации при выполнении данной диссертационной работы.*

*Автор выражает благодарность д.х.н., проф. В.В. Минину (ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН) за помощь в исследовании ЭПР спектров комплексных соединений меди(II) ванадила(II).*

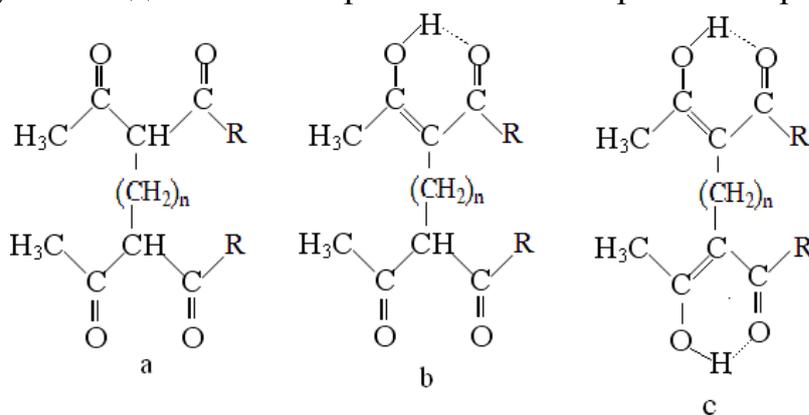
## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Синтез бис-β-дикетонов**

Взаимодействием Насас и АУЭ с едким натрием получены их натриевые соли и дальнейшая конденсация с йодом и/или формальдегидом, бензальдегидом приводит к получению поликристаллических продуктов (ТК<sub>1</sub>-ТК<sub>6</sub>). Для по-

лученных соединений возможны три таутомерные формы:  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильная (а),  $\beta$ -кето-еноль- $\beta'$ -дикетонная (b) и  $\beta, \beta'$ -бис-кето-енольная (с).

В ИК спектре 3,4-диацетилгександиона-2,5 (ТК<sub>1</sub>) имеется слабая полоса поглощения при 3450 см<sup>-1</sup> и интенсивная полоса поглощения в области 1680-1720 см<sup>-1</sup> свидетельствует о том, что полученный продукт реакции имеет бис-кето-енольное строение (b). Отдельные полосы поглощения в области 2950 и 3030 см<sup>-1</sup> отнесены валентным колебаниям  $\nu_{(C-H)}$  CH<sub>3</sub>- и CH-групп. Для смешанных keto-енольных таутомерных форм (b и с) в твердом состоянии зафиксированы в ИК спектре полосы поглощения в области 3500-3600 см<sup>-1</sup>, характерные для  $\nu_{(O-H)}$  гидроксильных групп енольной формы и удвоение сигналов карбонильных групп вследствие их стерической и электронной неравноценности.



I

R = CH<sub>3</sub>: n=0 (ТК<sub>1</sub>), n=1 (ТК<sub>2</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> = CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (ТК<sub>3</sub>)

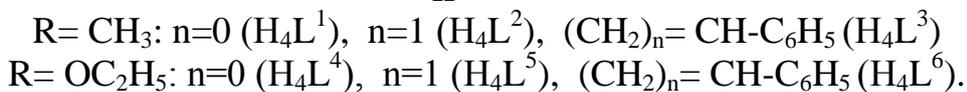
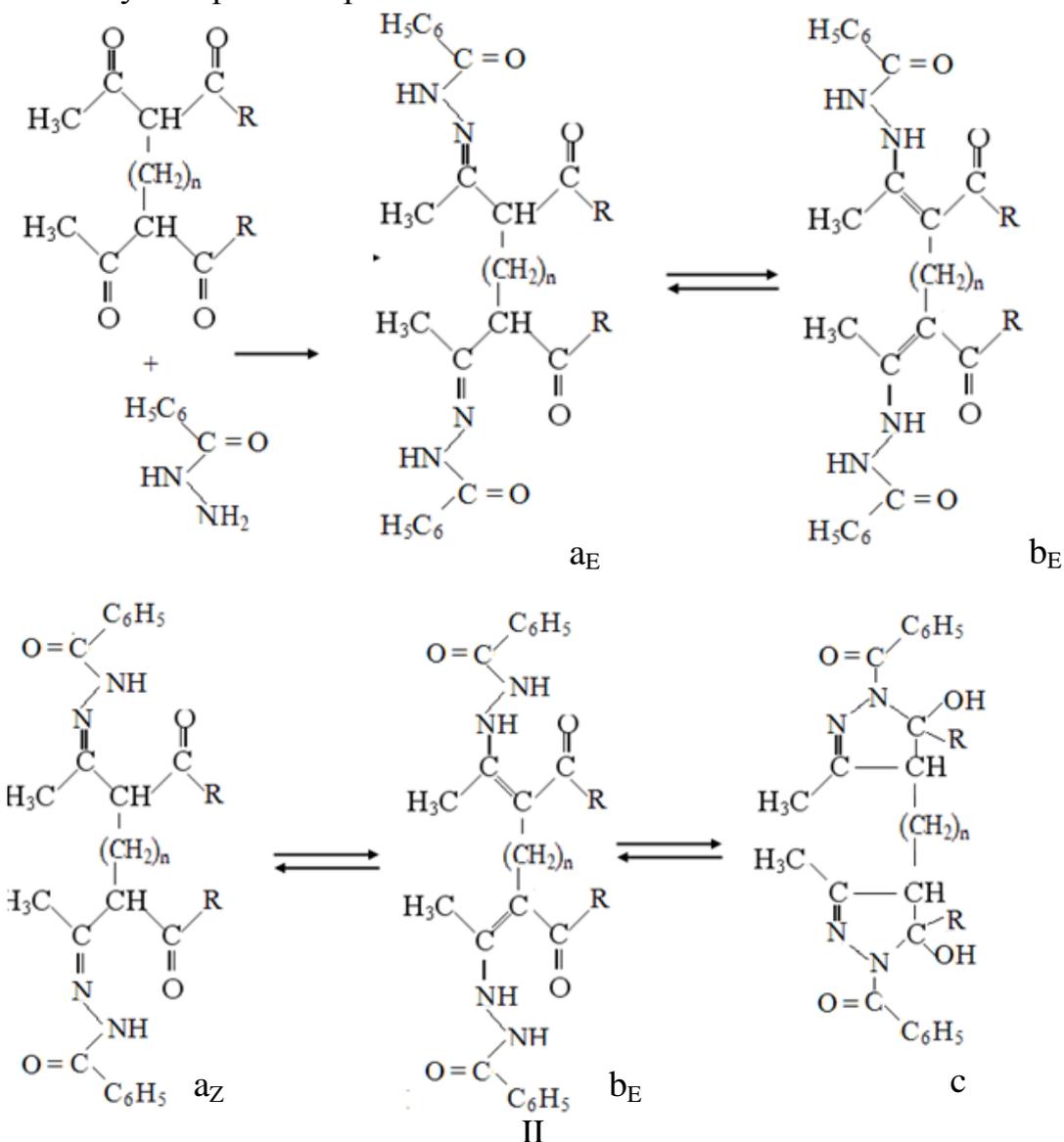
R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>: n=0 (ТК<sub>4</sub>), n=1 (ТК<sub>5</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> = CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (ТК<sub>6</sub>).

ИК спектр продукта конденсации АУЭ с муравьиным альдегидом (ТК<sub>4</sub>) несколько отличается от спектра соединения ТК<sub>1</sub>. В области характеристичных полос поглощения следует отметить наличие валентных колебаний  $\nu_{(C=O)}$  свободной сложноэфирной группы, проявляющаяся при 1735 см<sup>-1</sup>. Интенсивная полоса поглощения  $\nu_{(C=O)}$  кетонного фрагмента молекулы проявляется около 1660 см<sup>-1</sup>. Наличие интенсивной полосы поглощения в области 1735-1760 см<sup>-1</sup>, соответствующей  $\nu_{(C=O)}$  несопряженной сложноэфирной группировки, указывает на тетракетонную структуру ТК<sub>4</sub> в твердом состоянии. Полосы поглощения в области 3000, 2960 и 2940 см<sup>-1</sup> относятся к валентным колебаниям  $\nu_{(C-H)}$  метильных, метиленовых и метиновых фрагментов молекулы тетракетона ТК<sub>4</sub>.

В ПМР спектре соединения (ТК<sub>1</sub>) в растворе CDCl<sub>3</sub> наблюдается два набора сигналов. Два синглетные сигналы в области сильных полей (при  $\delta$  1,95-2,07 м.д.) интегральной интенсивностью 6 Н каждый соответственно, отнесен нами к протонам двух парных CH<sub>3</sub>-концевых заместителей при кетоне и енольном фрагменте молекулы. Относительно слабый синглетный сигнал (2Н) при  $\delta$  1,67 м.д. относится к 2 протонам  $\gamma$ -метиновых атомов углерода. Интегральная интенсивность этих сигналов с соотношением 6:6:2 свидетельствует о том, что соединение в неполярных растворах существует в основном бис-кето-енольной форме b и с и частично в  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильной форме около 8-10% судя по интегральной интенсивности сигналов в ПМР.

## Бис-бензоилгидразоны $\beta,\beta'$ -тетракарбонильных соединений

Взаимодействием спиртовых растворов тетракетонов ТК<sub>1</sub>-ТК<sub>6</sub> с гидразином бензойной кислоты в молярном соотношении 1:2 получены лиганды H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>-L<sup>6</sup> сложного таутомерного строения.



По данным ИК спектров лиганд H<sub>4</sub>L<sup>1</sup> в твердом состоянии имеет циклическое 5-гидроксипиразолиновое строение (с), на что указывают наличие в спектрах широкой интенсивности полоса поглощения в области 3400 см<sup>-1</sup>  $\nu_{(O-H)}$  и полоса поглощения амидного фрагмента при 1660-1680 см<sup>-1</sup>  $\nu_{(C=O)}$ , соответственно. В принципе, по отсутствию поглощения выше 1700 см<sup>-1</sup> можно сделать вывод о том, что соединения не существуют в бис-дигидразонной форме.

ИК спектр продукта конденсации димера АУЭ с бензоилгидразином несколько отличается от продукта конденсации димера Насас. В области характеристических частот наблюдаются интенсивные полосы поглощения при 1738-1750 см<sup>-1</sup>, соответствующие  $\nu_{(C=O)}$  несопряженной сложноэфирной группировке,

что указывает на гидразонную (а) структуру лигандов в твердом состоянии. Остальные полосы поглощения ИК спектров лигандов в области 3200-3290, 1660-1680, 1620-1630  $\text{см}^{-1}$  характеристических частот можно отнести к валентным колебаниям С-N, N-H связей, а также к колебаниям амидной группировки. Полоса поглощения валентных колебаний  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  проявляется в виде плеча  $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$  около 1610-1620  $\text{см}^{-1}$ , либо полностью перекрывается этой полосой.

Согласно полученным данным ПМР спектра, лиганд  $\text{H}_4\text{L}^1$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  существует в циклической бис-5-гидроксипиразолиновой форме (с) и вид спектра во времени не меняется. Стабильность циклической формы определяется прочностью образующегося ВМВС между О-Н группой и С=О функцией, и наличием  $\pi$ - $\rho$ - $\pi$ -сопряжения, включающего связь С=N, неподеленную пару электронов второго атома азота и связь С=О бензоильного радикала. Этот факт подтверждает, что протоны образующегося ВМВС О-Н группы интенсивностью в два протона резонируют при  $\delta$  6,72 м.д. в виде уширенного синглетного сигнала и отдельного сигнала от протонов отдельных  $\text{CH}_3$ -групп, связанных с  $>\text{C}=\text{N}$ -фрагментом и 5-углеродом гетероцикла с интенсивностью 6H по отдельности при  $\delta$  2,40 и 2,08 м.д., соответственно. Мультиплетные сигналы общей интенсивностью в пять протонов от фенильного радикала зафиксированы при  $\delta$  7,95, 7,44 и 7,51 м.д..

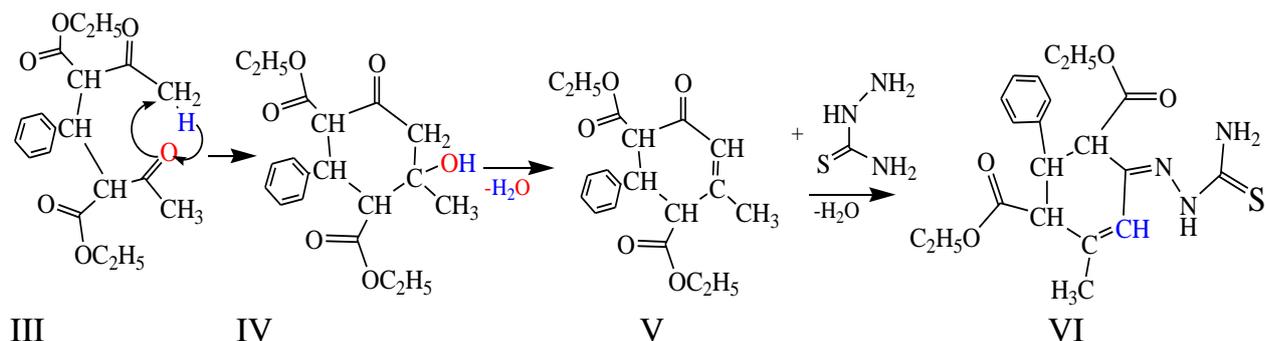
ПМР спектр соединения  $\text{H}_4\text{L}^4$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  со своим сложным набором сигналов несколько отличается от спектра  $\text{H}_4\text{L}^1$ . Особенностью этого соединения является его способность существовать в растворах в виде смеси различных таутомерных форм. В свою очередь, для каждой из этих таутомерных форм возможна геометрическая Z,E-изомерия или смеси этих продуктов в растворе. Так, например, в ПМР спектре  $\text{H}_4\text{L}^4$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  синглетный сигнал при  $\delta$  2,40 м.д. относится к протонам концевых метильных групп гидразонной таутомерной формы  $a_E$ . Сигнал при  $\delta$  2,50 м.д. принадлежит протонам концевых метильных групп второго конфигурационного изомера гидразонной формы  $a_Z$ .

Третий набор сигналов принадлежит энгидразонной форме  $b_Z$ . Ею обусловлены сигналы при  $\delta$  1,70 м.д. (концевая  $\text{CH}_3$ - группа), а сигналы от протонов NN-NH гидразидного фрагмента наблюдаются в области слабых полей при  $\delta$  10,60 и 13,02 м.д., соответственно. Протоны этильной группы сложноэфирного фрагмента резонируют при  $\delta$  1,32 (т) и в виде квадруплета при  $\delta$  4,40 м.д., с чем-либо перепутать которых невозможно.

Таким образом, бис-тридентатные лиганды, полученные на основе продуктов конденсации тетракарбонильных соединений в твердом состоянии существуют в циклической бис-5-гидроксипиразолиновой форме (с). Производные тетракарбонильных соединений на основе ацетилацетона ( $\text{H}_4\text{L}^1$ - $\text{H}_4\text{L}^3$ ) в растворе имеют циклическую форму (с), а производные ацетоуксусного эфира ( $\text{H}_4\text{L}^4$ - $\text{H}_4\text{L}^6$ ) в растворе существуют в виде двух таутомерных форм, как бис-гидразонной (а) так и бис-енгидразонной (b), соответственно.

## Синтез, кристаллическая структура тиосемикарбазона (6*Z*)-диэтил-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогекс-4-ен-1,3-дикарбоксилата

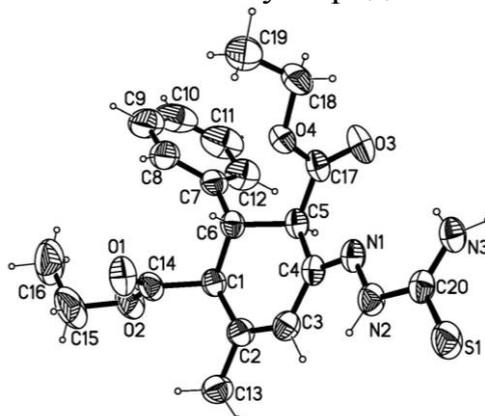
При последующей конденсации димера АУЭ с тиосемикарбазидом в среде этанола синтезирован тиосемикарбазон диэтилового эфира 2,4-диацетил-3-фенилглутаровой кислоты. На наш взгляд, при конденсации тиосемикарбазидом с димером АУЭ сначала протекает внутримолекулярная реакция альдольно-кетоновой конденсации, а затем тиосемикарбазид в качестве нуклеофила реагирует с оставшейся карбонильной группой циклогексенового фрагмента сложной молекулы.



Для определения структуры полученного соединения в твердом состоянии нами проведен РСА выращенных монокристаллов  $C_{20}H_{25}N_3O_4S$ .

Центральное циклогексановое кольцо имеет конформацию «кресла». Все заместители при нем, находятся в экваториальном положении под определенным углом относительно усредненной плоскости циклогексена. Один из ацетильных заместителей развернут относительно циклогексенового фрагмента приблизительно на  $84,37^\circ$ , а другой – на  $47,01^\circ$ . Бензольное кольцо остатка бензальдегидной мостиковой группы с циклогексеном имеет пространственный угол  $74,25^\circ$ .

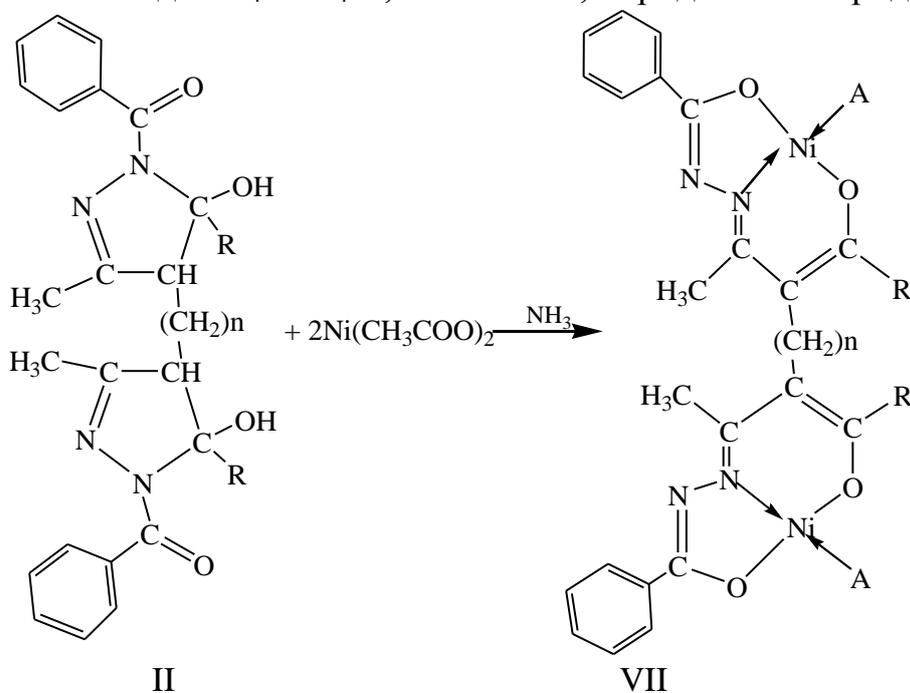
Длина связей между атомами углерода циклогексена за исключением связи C(2)–C(3) ( $1,330(5)$  Å) является одинарными и соответствуют величинам обычных C–C связей. Ароматическое кольцо бензальдегидного остатка характеризуется нормальными величинами “полуторных” связей и валентными углами. Вследствие влияния единой  $\pi$ -орбитали бензольного кольца одинарная связь C(6)–C(7) несколько укорочена ( $1,514(5)$  Å) по сравнению с одинарными связями  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода.



Строение молекулы  $C_{20}H_{25}N_3O_4S$

## Комплексы никеля (II) с бис-бензоилгидразонами $\beta,\beta'$ -тетракарбонильных соединений

При взаимодействии спиртовых растворов лигандов  $H_4L^1-H_4L^6$  с водно-аммиачным раствором ацетата Ni(II) в молярном соотношении 1:2 получены биядерные комплексы общей формулой  $Ni_2L \cdot 2A$  (где L-четырежды депротонированный остаток лигандов  $H_4L^1-H_4L^6$ , A= аммиак, пиридин и пиперидин):



R=CH<sub>3</sub>: n=0, A=NH<sub>3</sub> ( $Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$ ), n=0, A=Py ( $Ni_2L^1 \cdot 2Py$ ) n=0, A=Pipe ( $Ni_2L^1 \cdot 2Pipe$ ); n=1, A=NH<sub>3</sub> ( $Ni_2L^2 \cdot 2NH_3$ ),  $(CH_2)_n=CH-C_6H_5$ , A=NH<sub>3</sub> ( $Ni_2L^3 \cdot 2NH_3$ )

R=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O: n=0, A=NH<sub>3</sub> ( $Ni_2L^4 \cdot 2NH_3$ ), n=1 A=NH<sub>3</sub> ( $Ni_2L^5 \cdot 2NH_3$ ),  $(CH_2)_n=CH-C_6H_5$ , A=NH<sub>3</sub> ( $Ni_2L^6 \cdot 2NH_3$ )

ИК спектры полученных комплексов по сравнению со спектрами свободных лигандов  $H_4L^1-H_4L^3$ , несколько отличаются, например, отмечено исчезновение полосы поглощения  $\nu_{(OH)}$  5-гидроксипиразолинового фрагмента в области 3400-3600  $cm^{-1}$  и низкочастотное смещение  $\nu_{(C=O)}$  и  $\nu_{(C=N)}$  на 20-40 и 5-10  $cm^{-1}$ , соответственно.

В ИК спектре всех комплексных соединений  $Ni_2L \cdot 2NH_3$  исчезает интенсивная полоса поглощения, наблюдаемая в ИК спектре свободного лиганда около 1680  $cm^{-1}$ , отнесённая нами к  $\nu_{(C=O)}$  несопряженной сложноэфирной группировке. Исчезают также валентные колебания N-H связи в области 3200-3250  $cm^{-1}$ , обусловленных наличием амидной группировки и появляются интенсивные полосы поглощения в области 1380 - 1550  $cm^{-1}$ , обусловленные наличием характеристичных колебаний сопряженной системы связей  $\nu_{(>C=N-N=C)}$ .

В ИК спектре комплекса  $Ni_2L \cdot 2NH_3$  полосы поглощения при 3390, 3330-3340, 3250-3260 и 3170  $cm^{-1}$  обусловлены симметричными и антисимметричными валентными колебаниями координированных молекул аммиака. Для комплекса  $Ni_2L^1 \cdot 2Pipe$  характерная полоса средней интенсивности при 3260  $cm^{-1}$

обусловлена валентными колебаниями  $\nu_{(N-H)}$  координированных молекул пиперидина.

В ИК спектрах полученных комплексов положение и интенсивность  $\nu_{(C=O)}$  сложноэфирной группировки не показывает заметных изменений по сравнению со спектрами исходных лигандов. Положение полос поглощения  $\nu_{(C=O)}$  и  $\nu_{(C=N)}$  смещается в низкочастотную область на 20-40 и 5-10  $\text{см}^{-1}$  соответственно.

Диамagnetизм и хорошая растворимость всех комплексов никеля(II) в неполярных растворителях позволило нам изучить их методом ПМР спектроскопии.

В спектре ПМР комплекса  $\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Pipe}$  наблюдаются три группы уширенных мультиплетных сигналов с центрами при  $\delta$  1,55-1,65, 2,58-2,70 и 3,48-3,60 м.д., интенсивности которых относятся как 3:1:1. Первая группа сигналов относится, очевидно, к  $\beta$ - и  $\gamma$ -протонам координированных молекул пиперидина. Сигналы с центрами при  $\delta$  2,58-2,70 и 3,48-3,60 м.д. обязаны, соответственно, аксиальными и экваториальными протонами пиперидина. В свободном пиперидине от этих протонов наблюдается обобщенный сигнал из-за быстрого конформационного превращением типа «кресло-ванна».

Таблица 1.

**Параметры ПМР спектров комплексных соединений никеля(II) VII в растворе  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$ , м.д.)**

Соединение	$\text{CH}_3$ -CN	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	$-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$	$\text{NH}_3$
$\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$	2,36	—	—	7,42; 7,94	2,54	—	1,38
$\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Py}$	2,44	—	—	7,44; 7,95	2,52	—	—
$\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Pipe}$	2,57	—	—	7,40; 7,90	2,60	—	—
$\text{Ni}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{NH}_3$	2,34	—	2,56	7,40; 7,91	2,52	—	1,40
$\text{Ni}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$	2,26	—	—	7,46; 7,98	2,58	7,32; 7,68	1,36
$\text{Ni}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$	2,22	1,32; 3,98	—	7,32; 7,87	—	—	1,44
$\text{Ni}_2\text{L}^5 \cdot 2\text{NH}_3$	2,17	1,17; 4,22	2,60	7,38; 7,90	—	—	1,48
$\text{Ni}_2\text{L}^6 \cdot 2\text{NH}_3$	2,28	1,28; 4,35	—	7,34; 7,89	—	7,13; 7,18	1,42

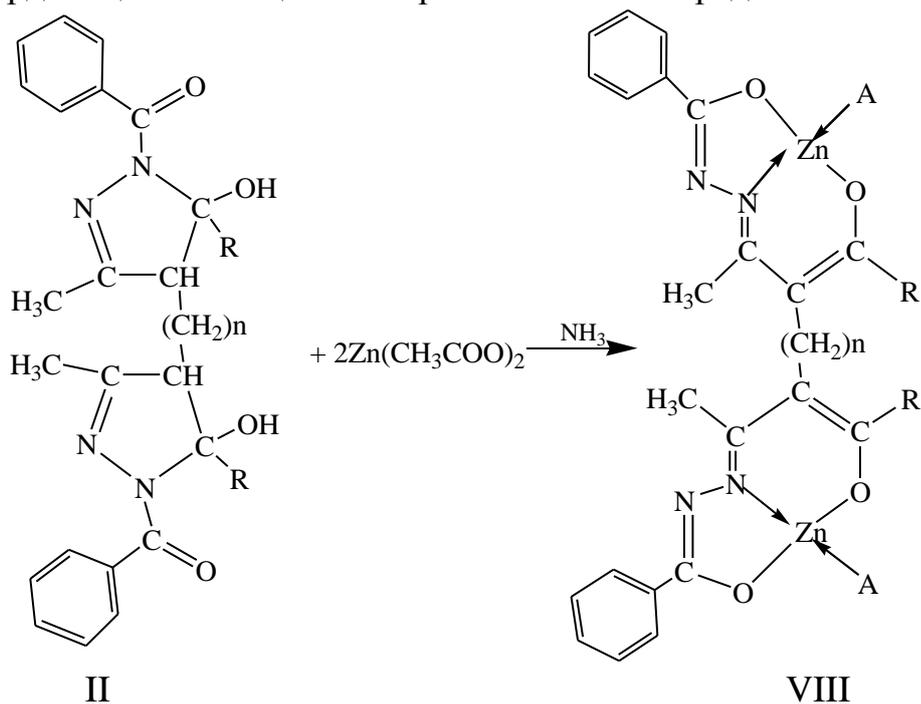
В спектре ПМР комплекса  $\text{Ni}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$  сигналы при  $\delta$  2,45 и 2,60 м.д. отнесены нами к  $\text{CH}_3$ -группам этильного радикала и мостиковой  $\text{CH}_2$ -группы между металло-хелатами. Уширенный сигнал в виде мультиплета с центром при  $\delta$  1,48 м.д., частично перекрывающий сигнал при  $\delta$  1,44 м.д. следует отнести резонансу протонов координированных молекул аммиака, а второй сигнал, на наш взгляд, следует отнести к протонам концевых  $\text{CH}_3$ -групп. Протоны бензольных колец резонируют в виде мультиплетных сигналов с центрами при  $\delta$  7,32 и 7,87 м.д.

Замещение аммиака или пиперидина на пиридин сильно отражается в спектрах ПМР комплексов  $\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Py}$ , при этом наблюдается существенное смещение химических сдвигов протонов концевых метильной, винильной и мостиковых метиленовой групп в область слабых полей. Слабопольное смещение отмеченных сигналов связано, вероятно, с образованием дативной связи d- $\pi$  типа между d-электронами никеля (II) и  $\pi$ -орбиталями пиридина, в результате

чего  $\pi$ -электроны пиридинового кольца включаются в систему сопряжения пяти- и шестичленных металлоциклов,  $\beta$ -аминовинилкетонного и  $\alpha$ -оксиазинного фрагментов комплекса.

### Комплексы цинка (II) с бис-бензоилгидразами $\beta, \beta'$ -тетракарбонильных соединений

Цинк обычно образует комплексные соединения с тетраэдрической координационной сферой, известны также тригонально-бипирамидальные и квадратно-пирамидальные соединения, но примеры комплексов квадратно-четырёхкоординационного цинка встречаются весьма редко.



$\text{R}=\text{CH}_3$ :  $n=0$ ,  $\text{A}=\text{NH}_3$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$ ),  $n=0$ ,  $\text{A}=\text{Py}$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Py}$ )  $n=0$ ,  $\text{A}=\text{Pipe}$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{Pipe}$ );  $n=1$ ,  $\text{A}=\text{NH}_3$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{NH}_3$ ),  $(\text{CH}_2)_n=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{A}=\text{NH}_3$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$ )  
 $\text{R}=\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ :  $n=0$ ,  $\text{A}=\text{NH}_3$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$ ),  $n=1$   $\text{A}=\text{NH}_3$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^5 \cdot 2\text{NH}_3$ ),  $(\text{CH}_2)_n=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{A}=\text{NH}_3$  ( $\text{Zn}_2\text{L}^6 \cdot 2\text{NH}_3$ )

Исходя из этих соображений, мы попытались получить комплексные соединения цинка(II) с хелатирующими лигандами, имеющих три донорных ( $\text{N}, \text{O}_2$ ) атома взаимодействием горячего спиртового раствора лигандов и водно-аммиачного раствора ацетата цинка(II) в эквивалентном соотношении, аналогично комплексам никеля(II).

Область отпечатки пальцев и характеристичные полосы поглощения ИК спектров комплексных соединений цинка(II) во многом совпадают с ИК спектрами соответствующих комплексов никеля(II).

Но необходимо учитывать и то, что комплексообразователь цинк(II), по сравнению с ионами никеля(II), отличается большей координационной упругостью, что сказывается на смещении отдельных валентных колебаний в область высоких частот. Если бы лиганды были бидентатными, то они, в случае цинка(II), проявили бы конфигурационную пластичность и координационная сфера становилась бы тетраэдрической. Однако, в случае с лигандами  $\text{H}_2\text{L}^1 - \text{H}_2\text{L}^6$

такое искажение невозможно и координационная сфера комплексообразователя практически остается плоско-квадратной с частичным искажением в пределах возможного. Выделенные комплексные соединения цинка(II) оказались диамагнитными и в растворе различных растворителей, что позволило их изучать методом ПМР спектроскопии.

Таблица 2.

**Параметры ПМР спектров комплексных соединений цинка (II)  
VIII в растворе CDCl<sub>3</sub> (δ, м.д.)**

Соединение	CH <sub>3</sub> -CN	R	-CH <sub>2</sub> -	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (CH)	NH <sub>3</sub>
Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ·2NH <sub>3</sub>	2,36	2,54	2,02	7,49;7,52	—	1,40
Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ·2Py	2,38	2,50	—	7,37;7,86	—	—
Zn <sub>2</sub> L <sup>1</sup> ·2Pipe	2,27	2,58	—	7,35;7,8	—	—
Zn <sub>2</sub> L <sup>2</sup> ·2NH <sub>3</sub>	2,34	2,52	2,58	7,34;7,61	—	1,46
Zn <sub>2</sub> L <sup>3</sup> ·2NH <sub>3</sub>	2,38	2,44	—	7,44;7,96	7,32;7,68	1,40
Zn <sub>2</sub> L <sup>4</sup> ·2NH <sub>3</sub>	2,22	1,32;3,98	—	7,30;7,82	—	1,48
Zn <sub>2</sub> L <sup>5</sup> ·2NH <sub>3</sub>	2,17	1,17;4,22	2,62	7,32;7,63	—	1,50
Zn <sub>2</sub> L <sup>6</sup> ·2NH <sub>3</sub>	2,26	1,36;4,38	—	7,33;7,88	7,13;7,18	1,46

В качестве примера рассмотрим ПМР спектр комплексного соединения Zn<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·NH<sub>3</sub> в растворе CDCl<sub>3</sub>. Необходимо отметить, что протоны парных CH<sub>3</sub> при CN и CO резонируют отдельно, при δ 2,36 и 2,54 м.д. равной интенсивности, отличающиеся различием ближайшего электронного окружения.

Протоны бензольного кольца резонируют при δ 7,02; 7,43; 7,52 м.д. в виде мультиплетного сигнала. Протоны координированной молекулы аммиака резонируют при δ 1,40 м.д., что на 0,03 м.д. смещена в область слабого поля, по сравнению с аналогичным комплексом никеля(II). Это следует объяснить частичной потерей копланарности двух металлоциклов в плоско-квадратном окружении координационной сферы и ослаблением связи Zn-N.

### **Комплексы меди (II) с бис-бензоилгидразами β,β'-тетракарбонильных соединений**

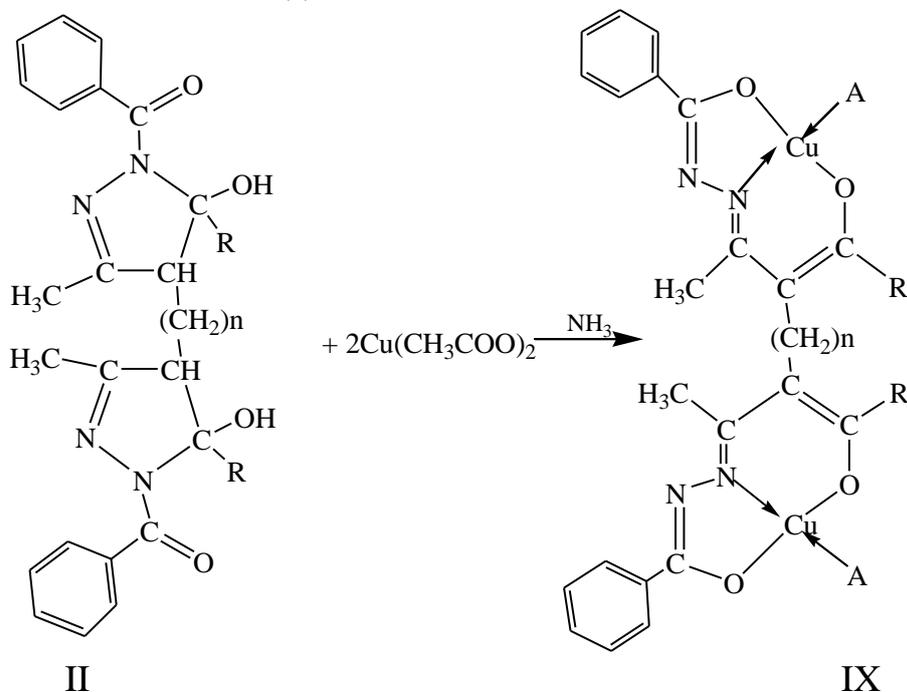
Комплексные соединения меди(II) были получены аналогично никелевым и цинковым комплексам с лигандами H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>-H<sub>4</sub>L<sup>6</sup>. Полная идентичность ИК спектров комплексных соединений меди(II) с аналогичным гомобиядерным комплексами никеля(II) и цинка(II) свидетельствуют об одинаковом строении этих комплексов.

В спектрах ЭПР всех полученных соединений при комнатной температуре хорошо разрешается СТС из четырех линий от магнитного взаимодействия спина неспаренного электрона с ядерным спином атома меди с различной шириной и интенсивностью. Различная ширина линий СТС для соответствующих проекций ядерного спина объясняется механизмом релаксации Мак-Коннеля. На компонентах СТС в высоких полях наблюдается разрешенная ДСТС из семи линий. Это объясняется магнитным взаимодействием неспаренного электрона меди с двумя неэквивалентными ядрами атомов азота хелатирующего лиганда

и молекулы аммиака. Константа расщепления от атома азота гидразонного фрагмента в два раза больше константы расщепления от атома азота аммиака. Значения g-факторов, константы СТС и ДСТС соответствуют значениям для плоско-квадратных комплексов меди(II) с транс-[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] координированной сферой. Следует отметить, что в изученных соединениях меди(II) неспаренный электрон находится на орбитали B<sub>1g</sub>.

$$\varphi_{B_{1g}} = \alpha dx^2 - y^2 - \frac{\alpha'(\delta_1 - \delta_2 + \delta_3 - \delta_4)}{2} \quad (1)$$

$\alpha$  и  $\alpha'$  - коэффициенты при атомных орбиталях меди ( $d_x^2-y^2$ ) и атомов лигандов ( $\delta_i$ ) соответственно. Семантическое значение коэффициента  $\alpha$  в уравнении можно выразить через его квадрат как плотность вероятности нахождения неспаренного электрона на орбитали  $|d_x^2-y^2\rangle$ . Тогда величина  $\alpha^2$ , естественно, определяет степень делокализации неспаренного электрона центрального иона Cu(II) на орбитали атомов лигандов.



R=CH<sub>3</sub>: n=0, A=NH<sub>3</sub> (Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·2NH<sub>3</sub>), n=0, A=Py (Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·2Py) n=0, A=Pipe (Cu<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·2Pipe); n=1, A=NH<sub>3</sub> (Cu<sub>2</sub>L<sup>2</sup>·2NH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, A=NH<sub>3</sub> (Cu<sub>2</sub>L<sup>3</sup>·2NH<sub>3</sub>)  
 R=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O: n=0, A=NH<sub>3</sub> (Cu<sub>2</sub>L<sup>4</sup>·2NH<sub>3</sub>), n=1 A=NH<sub>3</sub> (Cu<sub>2</sub>L<sup>5</sup>·2NH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, A=NH<sub>3</sub> (Cu<sub>2</sub>L<sup>6</sup>·2NH<sub>3</sub>)

Следует отметить, что синтезируя биядерные комплексные соединения меди(II), мы хотели проверить и убедиться в наличии или отсутствии антиферромагнитного обменного взаимодействия внутри одной молекулы. Так как металлоциклы сшиты между собой атомами углерода в первом валентном состоянии ( $sp^3$ -гибридное состояние), они в пространстве искажаются друг относительно друга до возможного максимального значения диэдральных углов, нарушая копланарность двух хелатов. Большие концевые заместители лишают возможности свободного вращения одного металлоцикла относительно другого в пространстве, что приводит к появлению атропоизомерии. Это в свою оче-

редь, приводит к потере “электронного обмена” между неспаренными электронами парамагнитных центральных ионов внутри одной молекулы.

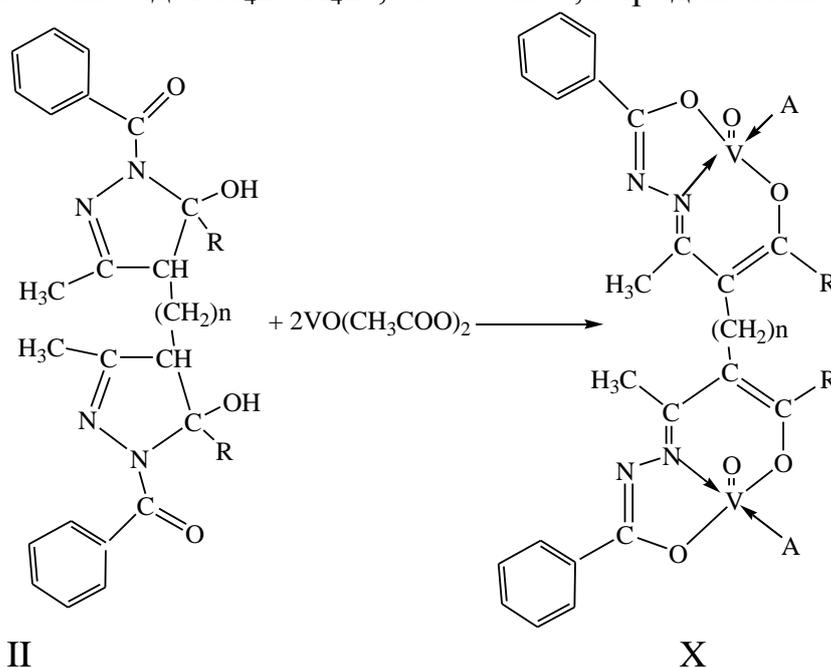
Таблица 3

**Параметры спектров ЭПР комплексов меди (II) строения XLIX в растворе толуола при комнатной температуре**

Соединение	$g \pm 0,001$	$a_{Cu}, +0,01 \text{ э}$	$a_N^1, \pm 0,01 \text{ э}$	$a_N^2, \pm 0,01 \text{ э}$
$Cu_2L^1 \cdot 2NH_3$	2,100	91,14	12,57	7,96
$Cu_2L^2 \cdot 2NH_3$	2,098	89,94	14,89	8,23
$Cu_2L^3 \cdot 2NH_3$	2,109	82,56	15,45	8,76
$Cu_2L^4 \cdot 2NH_3$	2,112	79,97	13,35	8,32
$Cu_2L^5 \cdot 2NH_3$	2,113	82,58	15,65	8,85
$Cu_2L^6 \cdot 2NH_3$	2,108	82,48	15,42	8,54

**Гомобиядерные комплексы ванадила(II) с бис-бензоилгидразонами  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильных соединений**

При взаимодействии спиртовых растворов лигандов  $H_4L^1-H_4L^6$  с водно-аммиачным раствором ацетата  $VO(II)$  в молярном соотношении 1:2 получены биядерные комплексы общей формулой  $(VO)_2L \cdot 2A$  (где L-четырежды депротонированный остаток лигандов  $H_4L^1-H_4L^6$ , A= аммиак, пиридин и пиперидин).



R=CH<sub>3</sub>: n=0, A=NH<sub>3</sub> ((VO)<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·2NH<sub>3</sub>), n=0, A=Py ((VO)<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·2Py) n=0, A=Pipe ((VO)<sub>2</sub>L<sup>1</sup>·2Pipe); n=1, A=NH<sub>3</sub> ((VO)<sub>2</sub>L<sup>2</sup>·2NH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, A=NH<sub>3</sub> ((VO)<sub>2</sub>L<sup>3</sup>·2NH<sub>3</sub>) R=CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O: n=0, A=NH<sub>3</sub> ((VO)<sub>2</sub>L<sup>4</sup>·2NH<sub>3</sub>), n=1 A=NH<sub>3</sub> ((VO)<sub>2</sub>L<sup>5</sup>·2NH<sub>3</sub>), (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, A=NH<sub>3</sub> ((VO)<sub>2</sub>L<sup>6</sup>·2NH<sub>3</sub>)

В ИК спектрах биядерных комплексов ванадила(II) отсутствуют характерные для свободных лигандов (X) полосы поглощения. Полосы в области 1300-1315 см<sup>-1</sup> отнесен к  $\nu_{(C-O)}$ , атома кислорода, который участвует в образовании связи M-L. О существовании связей V=O, V-N, V-O в спектрах комплексов свидетельствует наличие полос поглощения около 985, 570 и 460 см<sup>-1</sup>, которые

не наблюдаются в спектрах свободных лигандов. Проявляются новые интенсивные полосы, обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями группы C=N, N=C-O, C=N-N=C, C-O и N-N, то есть системой связей в пяти- и шестичленных металлоциклах. Это свидетельствует об отсутствии межмолекулярных связей типа V=O ... V=O ... V=O в биядерных комплексах ванадила(II) в твёрдом состоянии.

Спектры ЭПР гомобиядерных комплексов ванадила(II) в растворах толуола и хлороформа при комнатной температуре описываются симметричным СГ вида (1) и соответствуют обычным изотропным спектрам в растворе с разрешением восьми линий СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядром  $^{51}\text{V}$  (табл.4).

Таблица 4

**Параметры спектров ЭПР комплексов ванадила(II) строения LXXXVII в растворе толуола при комнатной температуре и при 77 К.**

Соединение	$g, \pm 0,001$	$\langle a \rangle, \pm 1 \text{ э}$	$g_{//}, \pm 0,003$	$A, \pm 3 \text{ э}$	$g_{\perp}, \pm 0,003 \text{ э}$	$B, \pm 1 \text{ э}$
$(\text{VO})_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$	1,972	97	1,945	172	1,980	58
$(\text{VO})_2\text{L}^2 \cdot 2\text{NH}_3$	1,970	98	1,948	173	1,986	59
$(\text{VO})_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$	1,974	99	1,950	176	1,985	57
$(\text{VO})_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$	1,973	98	1,951	175	1,983	60
$(\text{VO})_2\text{L}^5 \cdot 2\text{NH}_3$	1,975	97	1,947	174	1,988	61
$(\text{VO})_2\text{L}^6 \cdot 2\text{NH}_3$	1,976	99	1,948	173	1,984	63

Значения параметров ЭПР всех комплексов (X) близки между собой (табл.4), что указывает на одинаковое строение полученных комплексов и соответствуют металлохелату ванадила(II) с транс-[N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] окружением. Параметры СГ хорошо согласуются с литературными данными для комплексов ванадила(II), имеющих симметрию C<sub>4v</sub>. Вид спектров и значения параметров (табл.4) спектров ЭПР, характеризуют состояние d<sup>1</sup>-иона с одним неспаренным электроном преимущественно на d<sub>xy</sub> орбитали. Как известно, ион меди(II) с электронной конфигурацией d<sup>9</sup> и основным состоянием D<sub>4v</sub> имеет неспаренный электрон на орбитали dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>.

Исходя из анализа ИК и ЯМР спектров свободных лигандов и их комплексных соединений с диамагнитными металлами логично предположить, что сначала циклическая 5-гидроксипиразолиновая форма (с) переходит в линейную гидразонную форму (а). Следует подчеркнуть, что обнаруженную нами перегруппировку можно было ожидать, учитывая, что уже в свободном состоянии лиганды склонны проявлять кольчато-цепную таутомерию типа гидроксипиразолин ↔ енгидразин и оксипиразолин ↔ гидразон.

Таким образом, в результате исследований методами ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопии установлено, что при взаимодействии ионов 3d-металлов [Ni(II), Zn(II), Cu(II)] с бензоилгидразами бис-β-дикетон, проявляющие функции тридентатного лиганда, образуются биядерные координационные соединения с сочлененными пяти- и шестичленными металлоциклами плоско-квадратного

строения. Ион VO(II) в этих условиях образует квадратно-пирамидальную конфигурацию, что ванадилные ионы находятся в положении  $[N_2, O_2]$  координационной сферы.

### **Влияние стимуляторов роста растений на всхожесть урожайность хлопчатника**

Для определения возможной области применения полученных комплексов выбраны исследование влияния наших соединений в качестве стимуляторов растений. С этой целью мы применяли растворы комплексов Ni(II) и Cu(II) для замочки семян хлопчатника Бухара-6 перед посевом.

Трех кратное повторение опытов проводилось на полях Бухарского филиала УзНИИХ. Проведенные исследования позволили определить, что в результате применения стимулятора «ТК-96» всхожесть семян оказалось на 11,3-11,9 % выше чем в контрольном варианте. Такая эффективность сохранилось до полного созревания урожая. В фазах бутонизации, цветения и появления плодовых элементов количество плодоносных ветвей в среднем было больше на 1,4 штук по сравнению с контрольным вариантом. Раскрываемость коробочек в начале сентября по сравнению с контролем было на 5,5 % больше и число раскрытых коробочек и составляло 34,2 %. При подсчете урожайности в конце сезона в варианте с применением «ТК-96» составило 41,6 ц/га, что больше по сравнению с контрольным вариантом на 3,2 ц/га.

Установлено, что действие препаратов «ТК-96» и фитовакс было одинаковым по эффективности и «ТК-96» может быть в использовании как стимулятор роста хлопчатника.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Разработаны способы получения и синтезированы новые бис-тридентатные лиганды на основе ацилгидразонов  $\beta\beta'$ -тетракетонов и серия нового класса биядерных комплексных соединений никеля(II), цинка(II), меди(II) и ванадила(II) на их основе. Методами элементного анализа, ИК-, ПМР- и ЭПР спектроскопии установлены их состав и строение в твёрдом состоянии и в растворах.

2. Установлено, что все бис-тридентатные лиганды, полученные на основе продуктов конденсации тетракарбонильных соединений, в твердом состоянии существуют в циклической бис-5-гидроксипиразолиновой форме. Производные тетракарбонильных соединений на основе ацетилацетона в растворе имеют циклическую форму, а производные ацетоуксусного эфира в растворе существуют в виде двух таутомерных форм, как в бис-гидразонной так и в бис-енгидразонной, соответственно.

3. В результате исследований методами ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопии и РСА установлено, что при взаимодействии ионов 3d-металлов (Ni(II), Zn(II), Cu(II) и VO(II)) с бензоилгидразонами бис- $\beta$ -дикетонов, проявляющие функции гексадентатного лиганда, образуются биядерные координационные соединения с сочлененными пяти- и шестичленными металлоциклами плоско-квадратного строения, а в последнем случае квадратно-пирамидального строения.

4. Установлено, что при равной координационной упругости металлов и одинаковой координационной пластичности лигандов, склонность к тетраэдрическому искажению растет в ряду никель<медь<цинк, что увеличивает склонность иона цинка(II) к образованию дативной связи d–π–типа между его d-электронами и π-орбиталью сопряженной системы пяти- и шестичленных металлациклов с набором координированных атомов транс-[N<sub>2</sub>,O<sub>2</sub>].

5. Синтез и изучение строения новых лигандов и их комплексов включены в учебном плане при прохождении спец. курсов для бакалавров направления образования 5440400–Химия, а также магистрантов специальностей 5А440401–Неорганическая химия и 5А440403–Органическая химия.

6. На основании исследований биологической и агрохимической активности комплексных соединений под условным названием “ТК-96”(Ni<sub>2</sub>L<sup>4</sup>·NH<sub>3</sub>), выявлены новые стимуляторы роста повышения урожайности хлопчатника высокой эффективности и в результате установлено:

- что он благотворно влияет как на прорастание хлопчатника, так и на все фазы роста и развития хлопчатника. Отмечено более раннее и полное созревание урожая. Урожайность хлопка повысилась до 41,6 ц/га, что превышало на 3,2 ц/га, по сравнению с контрольным вариантом;

-образование биомассы пистии в аквариуме в случае применения “ТК-96” приводит к повышению урожайности на 1,6 раза по сравнению с контрольным.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Ацетилацетон ва ацетосирка эфир асосида тетракарбонил бирикмалар синтези / “Ўзбекистонда кимё таълими фан ва технологияси” Республика илмий амалий конференцияси тезислар тўплами.- 2002.- 28-29 ноябрь.- Тошкент.– Б. 137-138.

2. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Мардонов У.М. и др. Синтез и свойства тетракарбонильных соединений. I. Димеризация ацетилацетона и ацетоуксусного эфира с помощью йода и/или формальдегида / Бухоро университети илмий ахборотлари.- Бухоро, 2003.- № 1.- С. 71-76.

3. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Авезов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и свойства тетракарбонильных соединений. II. Синтез и строение лигандов на основе продуктов конденсации гидразида бензойной кислоты с тетракарбонильными соединениями / Бухоро университети илмий ахборотлари.- Бухоро, 2003.- № 2.- С. 67-72.

4. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г. Мардонов У.М., Якимович С.И., Зерова И.В., Синтез свойства, производных и комплексов тетракарбонильных соединений / Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии “Достижения и перспективы химической науки”.- Казань.- 21-26 сентября 2003.- Т. 2.- С. 158.

5. Севинчов Н.Г., Авезов К.Г., Турсунов М.А, Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б. Синтез и исследование строения комплексов никеля(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений / “Ижодкор ёшлар ва фан-техника

тарақиёти” илмий назарий анжумани. - Бухоро. БухДУ, Зиё-Ризограф. 2003 йил.- С. 58-6.

6. Турсунов М.А, Севинов Н. Г., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Қўзиёва З.Э., Умаров Б.Б. Синтез и исследование строения комплексов меди(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений / “Иждокор ёшлар ва фан-техника тарақиёти” илмий назарий анжумани. - Бухоро. БухДУ, Зиё-Ризограф. 2003 йил.- С. 85-88.

7. Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А., Мардонов У.М., Аvezов К.Г., Кузиёва З.Э., Кучкорова Р.Р. Синтез комплексных соединений никеля (II) и меди (II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений // Узб. хим. журн.- Ташкент, 2004.- № 3.- С. 32-37.

8. Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А., Мардонов У.М., Абдурахмонов С.Ф., Камолова З.К., Кодиров З.К. Синтез и свойства производных тетракарбонильных соединений // Узб. хим. журн.- Тошкент, 2004.- № 4.- С. 11-18.

9. Севинчов Н.Г. Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Парпиев Н.А. Синтез тетракар-бонильных соединений. / Books of abstracts of the international conference “Essential issues of development on Education, science and economy” / Arhus, Denmark.- February 17, 2005.- P. 46-47.

10. Севинчов Н.Г. Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Парпиев Н.А. Синтез гидразонов тетракарбонильных соединений. / Books of abstracts of the international conference “Essential issues of development on Education, science and economy” / Arhus, Denmark.- February 17, 2005.- P. 47-48.

11. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B., Pakal'nis V.V., Aleksandrov G., Niyazkhanov T.N., Sevinchov N. G., Parpiev N.A. Nickel(II) Complexes Based on Products of Condensation of Aroyl(perfluoroacyl)methanes with Benzoylhydrazine // Russian Journal of Coordination Chemistry, Moscow 2011.- V. 37.- № 4. P. 275-280.

12. Севинчов Н.Г. Аvezов Қ.Ғ, Умаров Б.Б., Бўриёв С.Б. Комплекс бирикмалар асосидаги ўстирувчи стимуляторларнинг сув ўсимликларига таъсири / “Ўзбекистон флораси биохилма-хиллиги ва ундан оқилона фойдаланиш муаммолари” республика илмий конференцияси материаллари / Самарқанд, СамДУ.- 27-28 май. 2011.- Б. 48-49.

13. Севинчов Н.Г., Аvezов Қ.Ғ, Умаров Б.Б., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А., Толипов С. Синтез, кристаллическая структура тиосемикарбазона (6Z)-диэтил-4-метил-2-фенил-6-оксоциклогек-4-ен-1,3-дикарбоксилата / “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” республика илмий-амалий конференцияси материаллари. –Тошкент, ЎЗМУ.- 13-14 сентябр. 2011 йил.- Б. 148-150.

Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Севинчов Неъмат  
Гулбоевичнинг 02.00.01- Ноорганик кимё ихтисослиги бўйича  
“Никель, рух, ванадил ва мисларнинг бис-β-дикетонлар ҳосилалари  
билан комплекс бирикмалари ” мавзусидаги диссертациясининг

## РЕЗЮМЕСИ

**Таянч сўзлар:** β-дикетонлар, бис-β-дикетонлар кислота гидразидлари, конденсатланиш маҳсулотлари, бис-β-дикетонлар бензоилгидразонларининг эритмадаги таутомерияси

**Тадқиқот объектлари:** β-дикетонларнинг димерланиш маҳсулотлари, олинган бис-β-дикетонларнинг бензой кислотаси гидразиди билан конденсатланишидан синтез қилинган лигандларнинг Cu(II), Ni(II), Zn(II) ва VO(II) комплекс бирикмалари.

**Ишнинг мақсади:** β,β'-тетракарбонил бирикмалар ва уларнинг бензоилгидразонлари синтези, янги лигандлар асосида комплекс бирикмалар синтези, уларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий хоссалари ва биологик фаоллиги ўрганиш, олинган комплекс бирикмалар орасидан юқори биологик фаолларини пахта ҳосилдорлигини оширувчи модда сифатида тавсия қилиш.

**Тадқиқот усули:** элемент анализи, ИҚ-, ПМР-, ЭПР спектроскопия ва РСА.

**Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги:** бис-β-дикетонларнинг бензой кислотагидразидлари билан конденсатланиш маҳсулотлари асосида қатор янги лигандларнинг синтез усуллари ишлаб чиқилди. Олинган лигандлар асосида Cu(II), Ni(II), Zn(II) ва VO(II) комплекслари синтез қилинди ва тавсифланди. Айрим комплекс бирикмаларнинг биологик фаол хоссалари ўрганилди ва исботланди.

**Амалий аҳамияти:** олинган бирикмалар ўқув жараёнида қўлланилиши билан биргаликда юқори биологик фаоллик хоссаси аниқланди ва пахта ҳосилдорлигини оширувчи ва ўстирувчи, ҳамда оқава сувларни тозалаш жараёнида юксак сув ўсимликларига нисбатан стимулятор сифатида қўлланилди.

**Татбиқ этиш даражаси:** Янги лигандлар ва комплекслар БухДУ органик ва физколлоид кимё кафедраси ўқув жараёнида қўлланилмоқда ҳамда «ТК-96» препарати Ўзбекистон ПИТИ Бухоро филиали синов майдонларида текширилди. Назорат вариантларига нисбатан «ТК-96» препарати қулланилганда пахта ҳосилдорлиги 3,2 ц/га юқори ҳосил олинганлиги аниқланди. Шу препаратнинг оқава сувларини тозалаш жараёнида ишлатиладиган юксак сув ўсимликларига нисбатан қўлланганда ҳосилдорлик 13-15 центнерга ортди.

**Қўлланиш соҳаси:** Координацион бирикмалар кимёси, биология, қишлоқ хўжалиги.

## РЕЗЮМЕ

диссертации Севинчова Неъмата Гулбоевича на тему: “Комплексные соединения никеля, цинка, ванадила и меди с производным бис- $\beta$ -дикетон<sup>ов</sup>”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия

**Ключевые слова:**  $\beta$ -дикетоны, бис- $\beta$ -бензоилгидразоны, гидразиды кислот, продукты конденсации, таутомерия бис- $\beta$ -бензоилгидразонов в растворах.

**Объекты исследования:** комплексные соединения никеля(II), цинка(II), меди(II) и ванадила(II) на основе полученных конденсацией бис- $\beta$ -дикетон<sup>ов</sup> с гидразидами бензойной кислоты.

**Цель работы:** синтез  $\beta, \beta'$ -тетракарбонильных соединений и их бензоилгидразонов, комплексных соединений на основе полученных лигандов, установление состава и строения, изучение физико-химических и биологически активных свойств, выбор комплексных соединений с выраженными биологически активными свойствами и рекомендация их для применения.

**Методы исследования:** элементный анализ, ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопия и РСА.

**Полученные результаты и их новизна:** разработаны препаративные методы синтеза серии новых лигандов на основе продуктов конденсации бис- $\beta$ -дикетон<sup>ов</sup> с бензгидразидом. Получены и охарактеризованы комплексные соединения Ni(II), Zn(II), Cu(II) и VO(II) на основе выделенных лигандов. Исследованы и установлены биологически активные свойства некоторых из полученных комплексов.

**Практическая значимость:** полученные соединения внедрены в ход учебного процесса и определены препараты, обладающие выраженными биологически активными свойствами в качестве стимулятора роста и урожайности хлопчатника.

**Степень внедрения:** новые лиганды и комплексы применены в учебном процессе на кафедре органической и физколлоидной химии БухГУ. Препарат «ТК-96» опробованы на опытных полях Бухарского филиала Узбекского Республиканского научно-исследовательского института хлопководства, с повышением урожайности хлопчатника, при действии препарата «ТК-96», на 3,2 ц/Га по сравнению с контрольным вариантом. Этот препарат применен в процессе очистки сточных вод с высшими водными растениями и наблюдалось повышение биомассы на 13-15 центнеров, применяемей.

**Область применения:** химия координационных соединений, биология, сельское хозяйство.

## RESUME

Thesis of Sevinchov Ne'mat Gulboyevich's on the scientific degree competition of the candidate of chemistry science, speciality 02.00.01 – Inorganic chemistry on the subject: “Complex compounds of the Nickel, Zinc, Vanadil and Copper with the bis- $\beta$ -diketones”

**Key words:**  $\beta$ -diketones, bis-benzoylhydrazones, hydrazides of acids, products of condensation, dynamic isomerism bis-benzoylhydrazones in solutions.

**Subject of the research:** complex connections of nickel(II), zinc(II), vanadil(II) and copper(II) on the basis of received by condensation an bis- $\beta$ -diketones with hydrazides of benzoyiles acids.

**Purpose of work:** synthesis of new complex connections on a basis an bis-benzoylhydrazones, a structure and structure establishment, studying of physical and chemical and biologically active properties, a choice of complex connections with expressed biologically active properties and their recommendation for application.

**Methods of research:** elementary analysis, IR-, NMR  $^1\text{H}$ - and ESR spectroscopy. X-ray structural the analysis.

**The results achieved and their novelty:** are developed preparation methods of synthesis of a series new ligand on the basis of products of condensation an encore -  $\beta$ бензоилгидразонов with бензгидразидом. Complex connections Ni(II), Zn(II), VO(II) and Cu(II) on the basis of allocated ligands are received and characterised. Biological properties of some of the received complexes are investigated.

**Practical value:** the obtained compounds are introduced to the educational process and certain preparations, possessing expressed biologically active characteristics as facilitator of the rise and productivity of the cotton plant are determined.

**Degree of embed:** the new ligands and complexes are applied to the educational process on faculty organic and physcolloidal chemistry of the Bukhara State University, the preparations «TK-96» are tested on experimental fields of Bukhara branch of the Uzbek Republican research and development institute of cotton culture, with a heightening of productivity to 3,2 centners per hectare bu using the preparation «TK-96», as contrasted to audit alternative.

**Field of application:** chemistry of coordination compounds, biology, agriculture.

Соискатель:









