

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

АВЕЗОВ ҚУВОНДИҚ ҒИЁСОВИЧ

**ФТОРЛАНГАН β -ДИКЕТОНЛАР ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДА
Ni(II) ВА Cu(II) КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИНИНГ
СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

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

Тошкент – 2018

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

Авезов Қувондиқ Гиёсович Фторланган β-дикетонлар ҳосилалари асосида Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг синтези, тузилиши ва хоссалари	3
Авезов Қувондиқ Гиясович Синтез, строение и свойства комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) на основе производных фторированных β-дикетонов	21
Avezov Kuvondik Synthesis, structure and properties of complexes Ni (II) and Cu (II) on the basis of derivatives fluorinated β-diketones	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	43

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АВЕЗОВ ҚУВОНДИҚ ҒИЁСОВИЧ

**ФТОРЛАНГАН β -ДИКЕТОНЛАР ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДА
Ni(II) ВА Cu(II) КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИНИНГ
СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

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

Тошкент – 2018

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.2.PhD/K50 рақам билан рўйхатга олинган

Диссертация Бухоро давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси ik-kimyo.nuu.uz манзилига ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим портали www.ziyo.net.uz манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Умаров Бақо Бафоевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Кадинова Шахноза Абдухалиловна
кимё фанлари доктори, доцент

Фатхуллаева Муяссар
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашининг 2018 йил «___» _____ соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4 уй. Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz.

Диссертация автореферати 2018 йил «___» _____ куни тарқатилди.
(2018 йил «___» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Ҳ.Т. Шарипов
Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш раиси,
к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова
Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

Н.А. Парпиев
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
қошидаги Илмий семинар раиси,
к.ф.д., проф., академик

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда табиий ва синтетик лигандлар асосида металл ионларининг комплекс бирикмаларини олиш ва уларнинг хоссаларини аниқлаш амалий ҳамда назарий жиҳатдан муҳим аҳамият касб этади. Бугунги кунда бундай комплекс бирикмаларни синтез қилиш ва улардан кимё саноатида, қишлоқ хўжалигида, фармацевтикада фойдаланиш жадал суръатлар билан ривожланмоқда.

Жаҳонда кимё саноатида фторланган β -дикетонлар ҳосилалари асосида комплекс бирикмаларнинг мақсадли синтезини амалга ошириш муҳим бўлиб, бу борада катализаторлар, ўсимликларни ўстирувчи моддалар, турли микроорганизмларга қарши бактерицид ва фунгицид препаратларни олишда юқори самара берадиган механизмларни ишлаб чиқиш, турли шароитларда реакция селективлигини ошириш масаларига алоҳида эътибор қаратилмоқда. Шу муносабат билан оралиқ металлларнинг комплекс бирикмаларини олиш учун кенг кўламдаги турли терминал ўринбосарлар сақлаган кўпфункционал полидентат фтортутган лигандларни синтез қилишнинг самарали усулларини яратиш долзарб ҳисобланади. Лигандлар молекуласи таркибига фтор атомини киритиш уларни комплекс ҳосил қилиш фаоллигини ҳамда таъсир этиш спектрини ўзгаришига катта таъсир кўрсатади. Шунинг учун фторланган бирикмалар асосида комплекс бирикмаларининг олиниши, тузилиши ва хоссаларини аниқлаш аҳамиятли ҳисобланади.

Бугунги кунда Республикамизда кимё саноати маҳсулотларини ишлаб чиқариш ва уларни иқтисодиётнинг турли тармоқларига жорий этишга катта эътибор қаратилди. Мазкур йўналишда амалга оширилган чора-тадбирлар асосида муайян натижаларга, айниқса қишлоқ хўжалиги экинларини ҳимоялаш ва ўсишини тезлаштирувчи янги препаратларни яратишнинг илмий асосларини яратишга эришилди. Таъкидлаш жоизки, Республикамизда қишлоқ хўжалиги экинларини ҳимоялаш ва ўсишини тезлаштирувчи препаратларни ишлаб чиқариш етарли даражада эмас. Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегиясида «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 ҳавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш»га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада миллий иқтисодиётнинг етакчи тармоқларини, жумладан, кимё саноатини ривожлантиришда, йўналтирилган органик синтез асосида янги лигандлар олиш ва уларнинг d-металлар билан комплекс бирикмаларини кўллаш долзарб вазифалардан бўлиб, муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикасининг 2000 йил 31 августдаги №116-II «Қишлоқ хўжалик экинларини зараркунанда, касаллик ва бегона ўтлардан ҳимоя

қилиш тўғрисида»ги Қонуни ва Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги Қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони 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. Республикада гетероциклик бирикмалар билан металлокомплексларнинг тадқиқоти соҳасидаги ишларни амалга ошириш ва ривожлантириш билан Н.А. Парпиев, Ҳ.Т. Шарипов, О.Ф. Ходжаев, О.А. Шобилолов, Т.А. Азизов, Ҳ.Х. Тўраев, Ш.А. Кадирова каби олимларимиз шуғулланадилар. Ушбу олимлар янги кўпфункционалли, полидентат лигандлар ва уларнинг оралик металллар билан комплекс бирикмаларини олганлар, тузилиши ва хоссаларини таҳлил қилганлар.

Хорижда Fluorine-containing β -diketones and their metal-xelates йўналишида тадқиқотлар олиб борилган бўлиб, Some H. Trabelsi, J.W. Lyga, S.P. Singh, H.H. Chisholm, P.G. Lacroiz, F. Averseng, M.E. German, D.A. Evans, J.S. Johnson, M. Hess катализаторлар сифатида мис(II) комплексларини Дильс-Альдер реакцияларида, бирламчи спиртларнинг оксидланишини мис(II), рух(II), кобальт(II) катализаторлари иштирокида ўрганганлар.

МДҲ бир қатор олимлари координацион бирикмалар кимёсининг ривожланишига каттагина ҳисса қўшишган. Координацион кимё Санкт-Петербургда Л.А. Чугаев раҳбарлигида ривожланган. Кейинчалик унинг издошлари акад. И.И. Черняев РФА УНКИ да, А.А. Гринберг ва Ю.Н. Кукушкин Ленинград технология институтида шогирдлари билан биргаликда платина металлларининг кимёсини ривожлантиришди. Комплексларнинг темплат синтезини ўрганиш Кишиневда Н.В. Гэрбэлэу, Ростов-Донда В.А. Коган илмий мактабида электронларнинг антиферромагнит таъсирини ўрганиш ривожланди, комплекс бирикмаларнинг магнетокимёсини Ю.А. Буслаев, Г.М. Ларин, В.В. Зеленцов, Ю.В. Ракитин, В.М. Новоторцев, В.В. Минин, К.Н. Зеленинлар ривожлантиришди.

Конденсатланиш маҳсулотларининг турли хил таутомерия қобилиятини аниқлаш, бу ўзгаришларнинг қонуниятларини ўрганиш, уларнинг физик-кимёвий, комплекс ҳосил қилувчи хоссаларини тўғри интерпретация қилиш, реакция қобилиятини тушунтириш ва олдиндан айтиб бериш учун зарурдир. Илмий манбаларни таҳлил қилиш давомида шу нарса аниқландики, фторланган 1,3-дикарбонил бирикмалар азотли ҳосилаларининг таутомерияси тўғрисидаги маълумотлар тўлиқ эмас ва зид характерга эга, уларнинг комплекслари эса етарли даражада ўрганилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Бухоро давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ИТД-2.17.2.9. «Координацион бирикмалар стереокимёсининг назарий ва экспериментал муаммолари» ва ОТ-Ф-3 «Ароилтрифторацетилметанларнинг ацилгидразонлари асосидаги оралиқ металлларнинг комплекс бирикмаларини синтези, спектроскопияси, кристаллографияси ва қўлланилиши» мавзусидаги лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқот ишининг мақсади фторланган полидентат лигандлар ҳамда уларнинг Ni(II) ва Cu(II) ионлари билан комплекс бирикмаларини синтез қилиш, тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

фторланган β-дикетонларнинг кислота гидразидлари билан конденсатланиш реакцияларини ўтказиш ҳамда реакция шароити ва дикетонлар тузилишининг реакция йўналишига таъсирини аниқлаш;

конденсатланиш маҳсулотларининг турли эритувчилардаги ва қаттиқ ҳолатдаги таутомер ва конформацион тузилишларини исботлаш;

янги лигандлар билан Ni(II) ва Cu(II) ионларининг ички комплекс бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг таркибини, қаттиқ ҳолатда ва эритмалардаги геометрик тузилишини аниқлаш;

комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини, биологик ва каталитик фаоллигини аниқлаш.

Тадқиқот объекти сифатида фторланган β-дикетонлар ацилгидразонлари ва улар асосида Ni(II) ва Cu(II) ионларининг комплекс бирикмалари танланган.

Тадқиқот предметига янги органик лигандлар синтези, таутомерияси, комплекс ҳосил қилиши, кристаллографик маълумотлар, комплекс бирикмаларнинг биологик ва каталитик фаолликлари киради.

Тадқиқот усуллари: элемент анализи, ИҚ-, ЯМР ¹H- ва ¹³C-, ЭПР спектроскопияси, ЭХМ ёрдамида ЭПР спектрларини тузишнинг назарий усуллари, РСА.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги:

илк бор 27 та янги органик лигандлар ва улар асосидаги 44 та ички комплекс бирикмалар синтез қилинган;

6 та лиганд ва 4 та комплекс бирикмаларнинг монокристаллари ўстирилган ҳамда уларнинг молекуляр ва кристалл тузилиши аниқланган;

илк бор фторланган β-дикетонларни LiH ёрдамида синтез қилинган; фторланган 1,3-дикетонларнинг ацилгидразинлар билан реакцияларининг йўналиши тўғрисидаги систематик маълумотлар ва алоҳида регио-изомерларни олишга ёрдам берадиган омиллар аниқланган;

3d-металлларнинг хелат комплекс бирикмаларида марказий ион ва икки карра депротонланган лиганднинг беш- ва олти аъзоли металлҳалқалар ҳосил қилиши аниқланган;

комплекс таркибидаги никель ва мис атомининг d-электронлари билан монодентат лиганд – пиридиннинг π -орбитали орасида d- π -датив боғ ҳосил бўлиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Кляйзен конденсациясининг модификацияси ишлаб чиқилган бўлиб, унда иккита муҳим фтортутган синтонлар β -дикетонларнинг литийли тузлари ва фтортутган β -дикетонларни синтез қилишнинг оддий ва технологик усуллари учун асос бўлиб хизмат қилади;

фторланган β -дикетонларнинг таркиби ва тузилишига боғлиқ ҳолда кислота гидразидлари билан икки хил йўналишда конденсатланиш маҳсулотларини ҳосил қилиш мумкинлиги исботланган;

фторланган β -дикетонлар ҳосилалари асосида олинган Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг биологик ва каталитик фаоллиги аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олинган органик бирикмалар, уларнинг тузилиши ва комплекс ҳосил қилиш қобилиятлари замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари, жумладан, ИҚ-, ЯМР-, ЭПР спектроскопия ва РСА ёрдамида ўрганилди. ЭХМ ёрдамида назарий ЭПР спектрлари тузилди ва экспериментал спектрлар билан солиштирилди. Янги лигандлар ва уларнинг комплексларини тузилиши тўғрисидаги спектрал тадқиқотларнинг хулосалари РСА усулида тўлиқ исботланди.

Тадқиқот натижаларини илмий ва амалий аҳамияти. Ишнинг илмий аҳамияти шундан иборатки, фторланган β -дикетонлар тузилишига боғлиқ ҳолда *para*-ҳолатда алкил-, алкокси-, галоген-, нитро-гуруҳлари бўлган бензой кислота гидразидлари билан конденсатланиш реакциясининг йўналишлари ва мақбул шароитлари аниқланган.

Ишнинг амалий аҳамияти перфторалкилли β -дикетонлар ацилгидразонларининг комплекс бирикмаларини олиш, улардан фунгицид ва ўсимликларни ўстирувчи таъсирга эга бўлган моддалар сифатида фойдаланишга тавсия этилди.

Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши. Фторланган β -дикетонлар ҳосилалари билан Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг синтези, тузилиши ва хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

2-трифторацетилциклопентанон бензоилгидразони – H_2L^1 , 2-пентафторпропионилциклогексанон бензоилгидразони – H_2L^6 , трифторацетилацетон *ortho*-гидроксибензоилгидразони – H_2L^{21} 2-трифторацетилциклогексанон бензоилгидразони комплекси – $NiL^2 \cdot NH_3$ лигандлар ва комплекс бирикмаларнинг кристалл тузилиши тўғрисидаги маълумотлар Кембриж структур маълумотлар базасига киритилган. (*Cambridge Crystallographic Data Centre*нинг 2017 йил 19 ноябрдаги 1586402- ва 1586403-сонли маълумотномалари). Натижада базага киритилган янги моддалар ўхшаш бирикмаларни синтез қилишда тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имконини берган.

трифторацетил(*para*-бромбензоил)метан бензоилгидразони – $CuL^{17} \cdot NH_3$, гептафторбутирил(*para*-хлорбензоил)метан бензоилгидразони – $NiL^{19} \cdot NH_3$,

трифторацетил-2-теноилметан *para*-метилбензоилгидразони – $\text{CuL}^{23}\cdot\text{NH}_3$ комплекс бирикмаларининг кристалл тузилиши тўғрисидаги маълумотлар Кембриж структур маълумотлар базасига киритилган. (*Cambridge Crystallographic Data Centre*нинг 2015 йил 27 январдаги 1045841-сонли маълумотномаси). Натижада янги фторланган лигандларнинг комплекс бирикмаларини мақсадли синтез қилиш бўйича тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имкониятини берган.

фторланган лигандларнинг Ni(II) ва Cu(II) тутган комплекс бирикмалари ФА-А9-Т110 рақамли «Фитопатогенлар хужайра деворини парчалайдиган мицелиал замбуруғлар гидролитик ферментлари препаратларини олиш технологиясини ишлаб чиқиш» мавзусидаги лойиҳада фитопатоген (*Fusarium solani*, *Fusarium galena*, *Fusarium laher*, *Fusarium melini*, *Fusarium oxysporium*, *Vertisilium dalhiae*) замбуруғларнинг ўсиши ва ривожланишида фунгицид фаоллигини аниқлаш учун фойдаланилган (ЎзР Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 29 ноябрдаги ФТА-02-11/1207-сон маълумотномаси). Натижада қишлоқ хўжалигида экинларни химояловчи ва ўсишини тезлаштирувчи препаратлар яратиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 15 та, жумладан, 8 та халқаро ва 7 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 27 та илмий иш чоп этилган, шулардан 1 монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

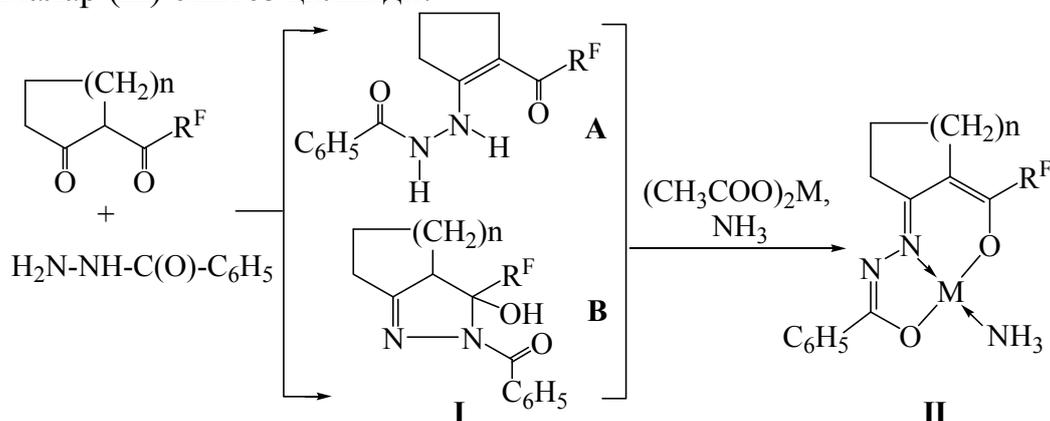
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари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

Диссертациянинг «**Фторланган β-дикетонлар ҳосилаларининг тузилиши, таутомерияси ва комплекс бирикмалари**» деб номланган биринчи боби турли хил фторланган β-дикетонлар билан комплекс бирикмаларнинг синтези, тузилишининг таҳлили ва структуравий хусусиятларига бағишланган. Адабиётларда берилган маълумотларнинг танқидий таҳлили асосида диссертациянинг мақсади ва вазифалари белгилаб олинди.

Диссертациянинг «Фторланган β -дикетонлар ацилгидразонлари ва улар комплекс бирикмаларининг синтези» деб номланган иккинчи бобида олинган моддаларнинг синтези, тузилиши ва структурасини аниқлашда қўлланилган элемент анализ, ИҚ-, ЯМР ^1H - ва ^{13}C -, ЭПР спектроскопияси ва РСА усуллари келтирилган.

Фторланган β -дикетонлар билан олинган лигандларнинг реакцион қобилиятини ва тузилишини ўрганиш учун 2-перфторацилциклоалканонлар ва уларнинг ацилгидразидлар билан эквимольяр нисбатда конденсатланиш маҳсулотлари синтез қилинди. Маълумки, β -дикетонларнинг молекулаларида икки хил карбонил гуруҳлари бўлгани учун, нуклеофиль агентлар билан β -дикетоннинг циклоалканон карбонили бўйича реакция маҳсулоти (**I**) ҳосил бўлишини аниқ айтиш мумкин.

2-перфторацилциклоалканонлар бензоилгидразонларининг этанолдаги иссиқ эритмаси билан Ni(II) ёки Cu(II) ацетатларининг сув-аммиакли эритмаларини эквимольяр миқдорда аралаштириш натижасида комплекс бирикмалар (**II**) синтез қилинди:



$\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Cu^{2+} : $\text{R}^{\text{F}}=\text{CF}_3$: $n=1$ ($\text{ML}^1\cdot\text{NH}_3$), 2 ($\text{ML}^2\cdot\text{NH}_3$), 3 ($\text{ML}^3\cdot\text{NH}_3$), 4 ($\text{ML}^4\cdot\text{NH}_3$)
 $\text{R}^{\text{F}}=\text{C}_2\text{F}_5$: $n=1$ ($\text{ML}^5\cdot\text{NH}_3$), 2 ($\text{ML}^6\cdot\text{NH}_3$), 3 ($\text{ML}^7\cdot\text{NH}_3$), 4 ($\text{NiL}^8\cdot\text{NH}_3$);
 $\text{R}^{\text{F}}=\text{C}_3\text{F}_7$: $n=1$ ($\text{ML}^9\cdot\text{NH}_3$), 2 ($\text{ML}^{10}\cdot\text{NH}_3$), 3 ($\text{NiL}^{11}\cdot\text{NH}_3$), 4 ($\text{NiL}^{12}\cdot\text{NH}_3$).

Лигандларнинг тузилишидан қатъий назар, улар металл ацетатлари билан таъсирлашган вақтда $\text{ML}\cdot\text{NH}_3$ комплекс бирикмалар ҳосил бўлади, бунда лиганд ҳалқа-занжирли қайта гуруҳланишга учрайди ва икки карра депротонланади. Комплекс ҳосил бўлиш жараёнида чизикли энгидразин (**A**) H_2L^1 ёки циклик 5-гидрокси-2-пиразолин (**B**) H_2L^2 - H_2L^{12} шакллардаги лигандлар α -оксиазин-енгидразин таутомер шаклга ўтади.

Янги органик лигандларнинг кристалл ҳолатда ва эритмалардаги таркиби ва тузилиши элемент анализ, ИҚ, ЯМР-спектроскопия ва РСА усулларида аниқланди. H_2L^1 эркин лиганднинг ИҚ спектрида $1735\text{-}1740\text{ см}^{-1}$ соҳадаги $\nu(\text{C}=\text{O})$ ютилиш частотаси CF_3 га қўшни бўлган эркин $\text{C}=\text{O}$ гуруҳнинг борлигидан далолат беради. Юқори частотали 3310 , 3200 , 3145 см^{-1} соҳада энгидразин фрагментнинг N-H боғидан характерли ν_s ва ν_{as} тебраниш чизиклари пайдо бўлади, $1660\text{-}1665$, $1285\text{-}1290$, $1025\text{-}1030\text{ см}^{-1}$ соҳадаги интенсив ютилиш чизиклари $\text{C}=\text{O}$, C-N , N-N -боғларнинг валент тебраниш-

ларига хосдир. 1230-1236, 1120-1130 ва 1040-1060 см^{-1} соҳадаги ўртача ва кучли интенсивликка эга чизиқлар C–F боғнинг ν_s ва ν_{as} ларига тегишли.

1-жадвал

Лигандлар(I)нинг CDCl_3 эритмасида олинган ПМР спектрлари параметрлари (δ , м.х.)

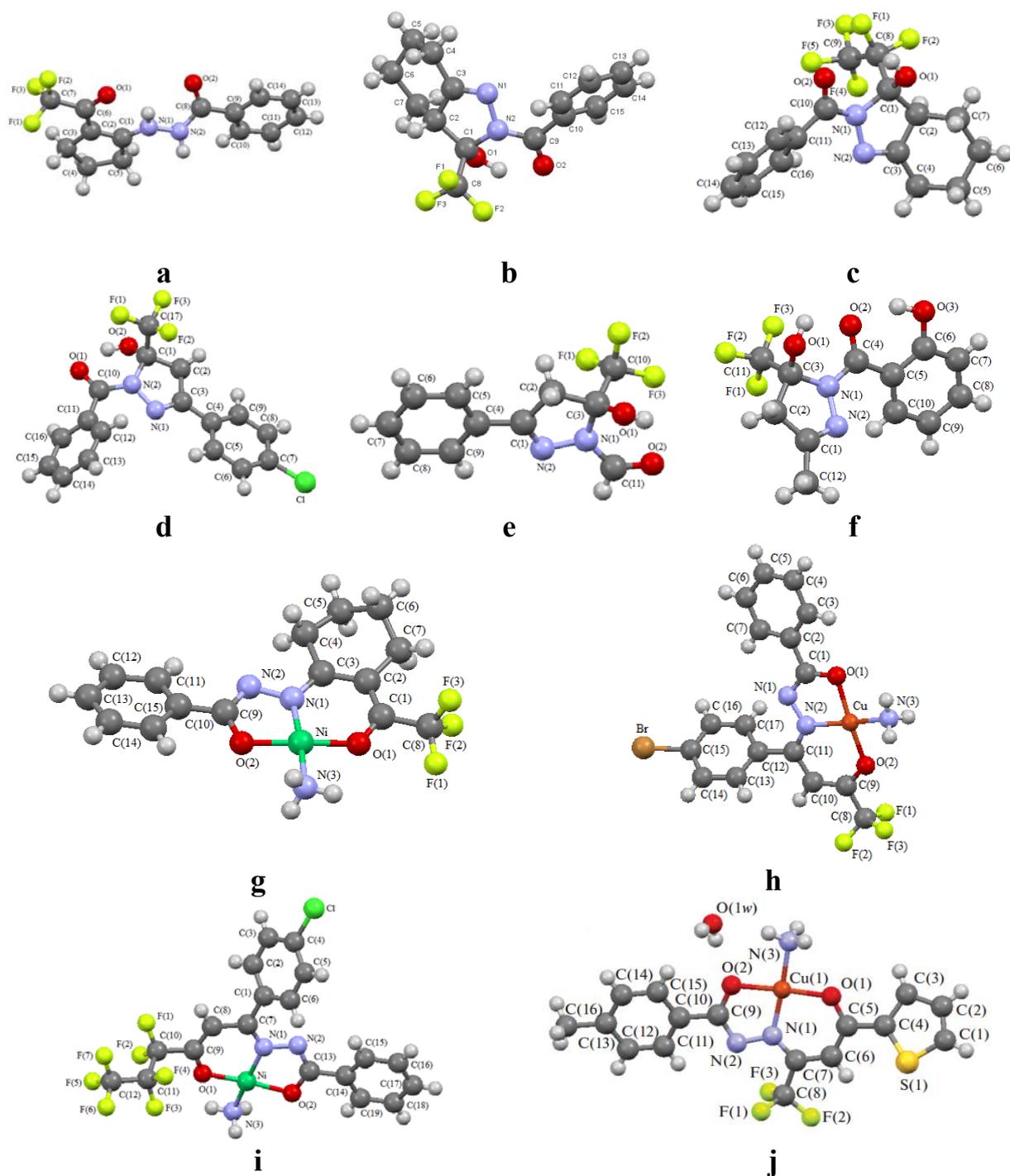
Бирикма	$\text{CH}_2\text{-CN}$	$(\text{CH}_2)_n$	C_6H_5	$>\text{CH-}$	OH	NH-NH
H_2L^1	1,78	2,70	7,48 м.; 7,87 м.	–	–	9,51; 10,85
H_2L^2	2,68	1,40-2,05	7,50 м.; 7,91 м.	3,28	6,75	–
H_2L^3	2,63	1,48-1,90	7,50 м.; 7,92 м.	3,35	6,80	–
H_2L^4	2,66	1,45-1,55	7,50 м.; 7,92 м.	3,32	6,84	–
H_2L^5	1,80	2,72	7,50 м.; 7,85 м.	–	–	9,52; 10,88
H_2L^6	2,66	1,45-2,05	7,50 м.; 7,88 м.	3,21	7,00	–
H_2L^7	2,68	1,45-2,00	7,51 м.; 7,89 м.	3,30	7,04	–
H_2L^8	2,69	1,45-2,02	7,49 м.; 7,87 м.	3,32	7,06	–
H_2L^9	1,82	2,73	7,50 м.; 7,90 м.	–	–	9,53; 10,90
H_2L^{10}	2,68	1,42-2,05	7,50 м.; 7,89 м.	3,18	7,08	–
H_2L^{11}	2,68	1,44-2,04	7,50 м.; 7,88 м.	3,35	7,13	–
H_2L^{12}	2,67	1,45-2,05	7,50 м.; 7,87 м.	3,34	7,14	–

H_2L^1 (I) нинг CDCl_3 эритмасидаги ПМР спектрида β -дикетоннинг циклопентанон фрагменти протонларидан δ 1,78 ва 2,7 м.х.да сигналлар кузатилди. -NH-NH- фрагментнинг иккита протонларининг δ 9,51 ва 10,85 м.х.даги тенг интенсивликлари сигналлари эритмада (A) шакл мавжудлигидан далолат беради. Ароматик халқанинг протонлари δ 7,48 ва 7,87 м.х.да мультиплет кўринишида резонанслашади (1-жадвал). Бундай хулоса ЯМР ^{13}C спектроскопия натижалари билан тасдиқланди, хусусан маркази δ 77,41 м.х.даги триплет сигнал CF_3 га тегишли. $\text{CF}_3\text{-CO}$ карбонили сигнали δ 176,8 да, $=\text{C-N}<$ углеродининг ядроси δ 102,8 м.х. м.х.да резонанслашади. Олинган спектрал маълумотлар асосида H_2L^1 (A) тузилишга эга эканлиги аниқланди. Циклогексанон ҳосиласи H_2L^2 спектрларида фақат (B) шаклга хос сигналлар кузатилади. H_2L^2 (I) нинг CDCl_3 эритмадаги ПМР спектрида δ 6,75 ва 3,28 м.х.да сигналлар бор, улар (B) гетероциклининг C^* бешинчи атомидаги OH- гуруҳига ва тўртинчи C атоми билан боғланган протонларга тегишлидир. Бу хулосани CDCl_3 эритмасида олинган ЯМР ^{13}C спектри маълумотлари ҳам тасдиқлайди. H_2L^1 спектрнинг ЯМР ^{13}C дан фарқ қилиб, H_2L^2 нинг худди шу углерод атомлари сигналлари δ 77,45(т) м.х., 91,62-92,95(кв) м.х. ва 161,18(с) м.х.да кузатилган. Бициклик тузилишга мос келувчи H_2L^3 лиганд ПМР спектридаги δ 3,35 м.х. (д.д. $\text{C}^{3\text{a}}\text{H}$, $J = 11,6\text{-}12,5$ Гц) соҳада кузатилган сигнал α -гептанон ҳалқасида аксиал ҳолатда протон борлигига далолат беради.

Лигандлар (I) R^{F} занжирининг узайиши ПМР спектри параметрларига бошқача таъсир кўрсатади. 1-жадвалдан кўришиб турибдики, CF_3 дан C_3F_7 га ўтганда R^{F} ўринбосарнинг акцепторлик таъсири остида OH протонлари сигналларининг 6,75 дан 7,08 м.х. кучсиз майдонга силжишига олиб келади.

Бу лигандларнинг DMCO-d_6 даги эритмасида вақт ўтиши билан бирикмалар (A) шаклга ўтади. Дастлаб H_2L^3 лиганд учун CH-CN протонидан δ 3,35 м.х.да сигнал ва OH протонидан δ 6,80 м.х.да синглет сигнал

кузатилган бўлса ҳам, кейинчалик улар йўқолиб, δ 10,95 ва 11,20 м.х. кучсиз майдон соҳасида сигналлар пайдо бўлади.



1-расм. Кристалл структуралар: H_2L^1 – а, H_2L^2 – б, H_2L^6 – с, H_2L^{16} – д, H_2L^{20} – е, H_2L^{21} – ф, $NiL^2 \cdot NH_3$ – г, $NiL^{19} \cdot NH_3$ – ҳ, $CuL^{17} \cdot NH_3$ – и, $CuL^{23} \cdot NH_3$ – ж.

H_2L^1 молекуласининг кристаллари чизиқли (А) тузилишга эга (1а расм, 2-жадвал). H_2L^1 кристали РСА маълумотларининг таҳлилига кўра, циклопентанон ҳалқаси билан молекула O(1)C(2)C(6)C(7) фрагменти ўртасидаги диэдрал бурчак $3,81^\circ$ га тенг, яъни улар деярли битта текисликда ётади. H_2L^1 молекуласининг енгидразин фрагменти N(1)-H(1) ва N(2)-H(2)

водород атомлари ички молекуляр ва молекулалараро водород боғ ҳосил қилишда қатнашиб, симметрик димер ҳосил қилади.

2-жадвал

Синтез қилинган бирикмаларнинг асосий кристаллструктур параметрлари

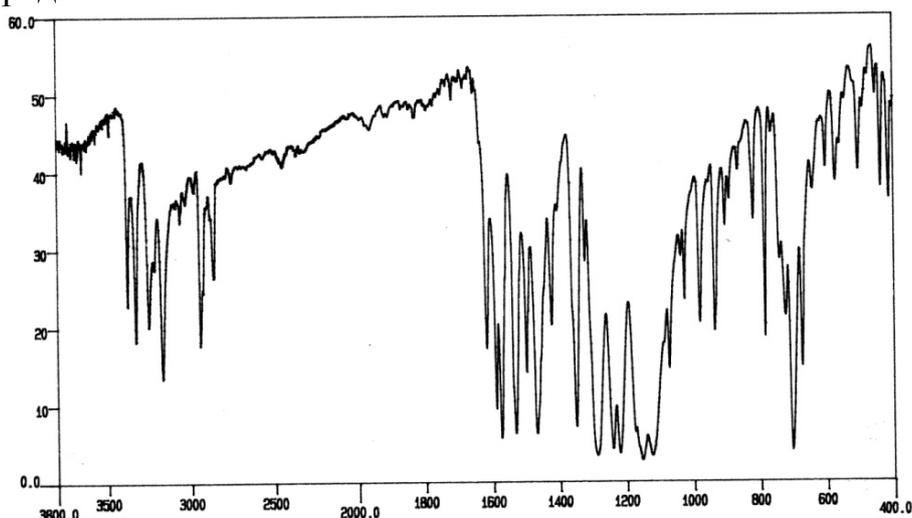
Параметрлар	H ₂ L ¹	H ₂ L ²	H ₂ L ⁶	H ₂ L ¹⁶	H ₂ L ²⁰
M _r	298,26	312,29	362,30	368,74	258,20
a, Å	9,3360(19)	15,288(7)	7,7749(19)	12,249(3)	7,6711(16)
b, Å	11,819(2)	9,996(3)	17,668(4)	20,650(5)	16,002(3)
c, Å	13,230(3)	18,491(7)	12,381(3)	26,073(7)	9,1240(19)
α, °	97,9(7)	90	90	90	90
β, °	105,54(3)	90	106,635(6)	90	97,820(5)
γ, °	97,83(3)	90	90	90	90
V, Å ³	1370,0(5)	2826(3)	1629,6(7)	6595(3)	1109,6(4)
ρ(хис.), г/см ³	1,446	1,468	1,477	1,486	1,546
Z	4	8	4	16	4
Фазовий гуруҳ	P-1	P _{bca}	P2(1)/n	P _{bca}	P2(1)/n
Сингония	Триклин.	Орторомб.	Моноклин.	Орторомб.	Моноклин
Параметрлар	H ₂ L ²¹	NiL ² ·NH ₃	CuL ¹⁷ ·NH ₃	NiL ¹⁹ ·NH ₃	CuL ²³ ·NH ₃
M _r	288,23	387,03	491,75	542,48	450,92
a, Å	9,9339(11)	7,687(10)	9,7929(13)	7,586(5)	7,7000(15)
b, Å	10,6614(9)	10,428(2)	12,5906(20)	11,214(9)	12,977(3)
c, Å	12,6802(14)	11,178(2)	15,6732(16)	13,891(9)	9,567(6)
α, °	90	108,58(2)	86,427(10)	70,96(6)	80,40(3)
β, °	105,863(11)	90,14(2)	84,771(10)	81,19(6)	84,07(3)
γ, °	90	110,57(2)	69,602(13)	76,68(6)	74,12(3)
V, Å ³	1291,8(2)	798,98(2)	1802,8	1083,1(13)	904,9(6)
ρ(хис.), г/см ³	1,481	1,609	1,812	1,663	1,655
Z	4	2	4	2	2
Фазовий гуруҳ	P2 ₁ /c	P-1	P-1	P-1	P-1
Сингония	Моноклин	Триклин.	Триклин.	Триклин.	Триклин.

H₂L² молекуласининг кристаллари H₂L¹ кристалларидан фарқ қилади, чунки H₂L² бирикма (**B**) шаклга эга (1b расм, 2-жадвал). Циклоалканоннинг 2-ҳолатдаги R^F- ўринбосарнинг таъсирини ўрганиш учун, этанолдан қайта кристаллаш билан H₂L⁶ монокристаллари ўстирилди ва РСА усулида ўрганилди (1с-расм, 2-жадвал). Бу моноклин сингонияли бирикманинг ИҚ- ва ЯМР-спектрлари H₂L² спектри билан кўп жihatдан ўхшайди.

Диссертациянинг «Фторланган β-дикетонлар ҳосилалари асосида Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг тузилиши» деб номланган учинчи боби олинган натижалар муҳокамасига бағишланган. Лигандларнинг Ni(II) ва Cu(II) ионлари билан комплекс ҳосил қилиши ва тузилиши тўғрисида хулосалар берилган.

Комплекс бирикмаларнинг (II) ИҚ спектрларида (3-жадвал) 1660-1680 ва 3500 см⁻¹ соҳалардаги ν(C=O) ва ν(O-H) тебранишлар частотаси кузатилмайди. NiL²·NH₃ комплекс бирикмасининг ИҚ спектрида (2-расм) 1605 см⁻¹ соҳада ν(C=N) қайд этилди. Бу эса H₂L¹-H₂L¹² лигандларнинг комплекс ҳосил қилиш

жараёнида халқа-занжирли қайта гуруҳланиши ва депротонланганидан далолат беради.



2-расм. $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ комплекс бирикмасининг ИҚ спектри.

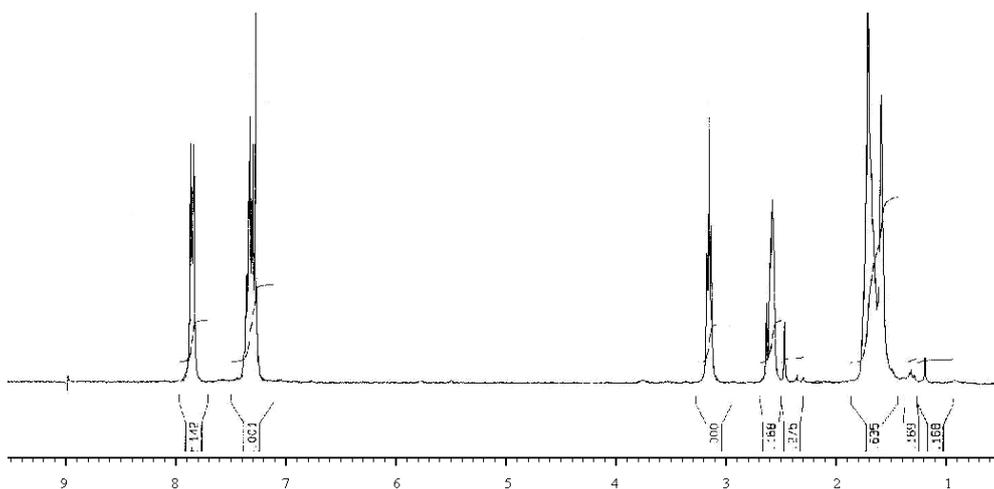
3-жадвал

2-перфторациклоалканонларнинг (II) бензоилгидразонлари асосидаги Ni(II) комплекс бирикмаларининг ИҚ спектрлари параметрлари (ν , cm^{-1})

Бирикма	NH_3	C-H	C=N	N=C-C=N	N=C-O ⁻	N-N	Ni-O
$\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$	3354	2975	1600	1525	1494	1068	483
$\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$	3358	2976	1605	1531	1489	1075	487
$\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$	3357	2977	1599	1528	1484	1070	488
$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$	3359	2976	1595	1530	1486	1070	485
$\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$	3350	2975	1597	1526	1485	1073	483

Комплексларнинг ПМР спектри қийматлари Ni(II) иони полиэдрининг текислигини кўрсатади. $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ (II) комплекс бирикмасининг CDCl_3 эритмасида олинган ПМР спектрида (3-расм, 4-жадвал) δ 1,54 ва 1,62 м.х. да циклопентаноннинг CH_2 протонларидан, δ 7,31 ва 7,86 м.х.ларда эса C_6H_5 протонларидан, NH_3 протонларидан δ 2,51 м.х.да сигналлар кузатилади. $\text{NiL}^1 \cdot \text{Pire}$ комплекс бирикмасининг спектрида δ 1,65, 2,34 ва 3,36 м.х.да кенгайган сигналларнинг учта гуруҳи интенсивлиги 3:1:1 каби нисбатда кузатилади.

NH_3 ёки Pire нинг Pu га алмашиниши $\text{NiL}^1 \cdot \text{Pu}$ комплекс бирикмасининг ПМР спектрига кучли таъсир этади. Бу ҳолда $-\text{CH}_2$ -звенолар протонлари сигналлари кучсиз майдон томон 0,09-0,1 м.х. га силжигани кузатилади, буни Ni(II) d-электронлари билан Pu нинг π -орбиталлари ўртасида d- π -типдаги датив боғнинг ҳосил бўлиши билан тушунтириш мумкин. Донор асосларнинг PPh_3 га алмашиниши сигналларнинг силжишига мураккаб таъсир кўрсатади. Бунга сабаб, PPh_3 ҳам донорлик, ҳам акцепторлик хусусиятларни намоён қилиб, d-d-типидаги датив боғ ҳосил қилади. $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ - $\text{NiL}^{12} \cdot \text{NH}_3$ нинг ПМР спектри $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ спектри билан кўп жихатдан ўхшаш (4-жадвал).



3-расм. NiL¹·NH₃ (II) комплексининг CDCl₃ эритмадаги ПМР спектри

4-жадвал

NiLⁿ·NH₃ (II) комплекс бирикмаларининг CDCl₃ эритмасида олинган ПМР спектрлари маълумотлари (δ, м.д.)

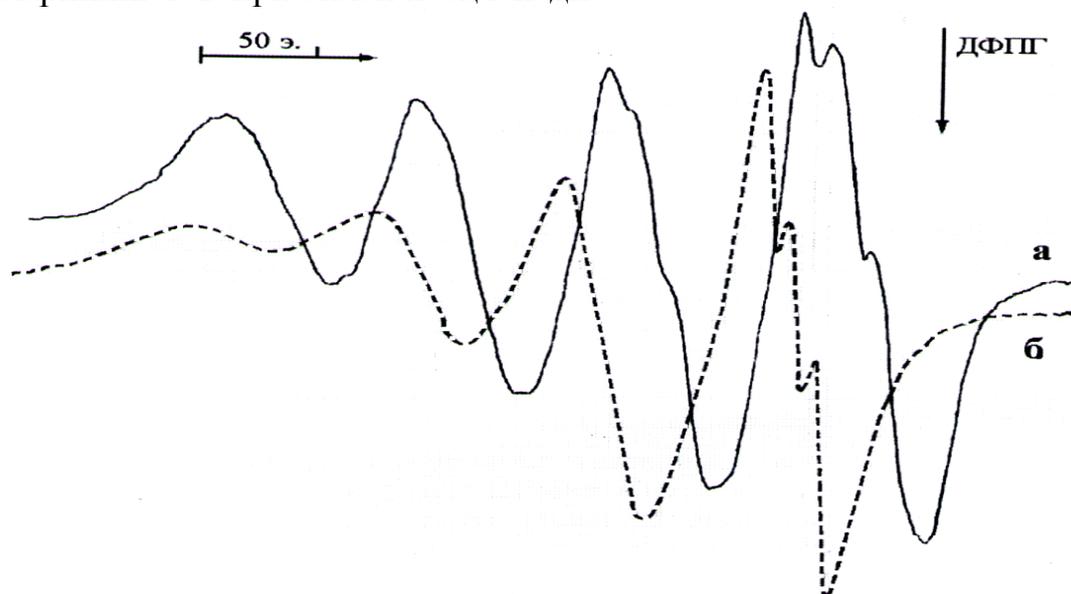
Бирикма	(CH ₂) _n	CH ₂ -C=N	C ₆ H ₅	А протонлардан чиқадиган сигналлар
NiL ¹ ·NH ₃	1,54; 1,62	3,12	7,31 м.; 7,86 м.	2,51
NiL ¹ ·Pipe	1,55; 1,63	3,15	7,28 м.; 7,74 м.	1,65 м.; 2,34м.; 3,36 м.
NiL ¹ ·Py	1,55; 1,71	3,24	7,32 м.; 7,70 м.	7,46м.; 7,70м.; 8,56 м.
NiL ¹ ·PPh ₃	1,52; 1,60	3,18	7,44 м.; 7,76 м.	7,52м.; 7,72м.; 8,24 м.
NiL ² ·NH ₃	1,54; 1,63	3,14	7,28 м.; 7,82 м.	2,50
NiL ³ ·NH ₃	1,53; 1,64	3,13	7,30 м.; 7,80 м.	2,50
NiL ⁴ ·NH ₃	1,54; 1,63	3,13	7,30 м.; 7,81 м.	2,50
NiL ⁵ ·NH ₃	1,55; 1,67	3,14	7,32 м.; 7,83 м.	2,52
NiL ⁶ ·NH ₃	1,54; 1,66	3,14	7,31 м.; 7,82 м.	2,52
NiL ⁷ ·NH ₃	1,53; 1,64	3,13	7,31 м.; 7,82 м.	2,52
NiL ⁸ ·NH ₃	1,52; 1,63	3,12	7,30 м.; 7,80 м.	2,51
NiL ⁹ ·NH ₃	1,56; 1,65	3,15	7,33 м.; 7,85 м.	2,56

NiL¹·A–NiL¹²·A (A=NH₃, Pipe, Py, PPh₃) комплекс бирикмаларининг тузилишини аниқлаш ва комплекс ҳосил бўлиш жараёнида лигандларнинг (II) ҳалқа-занжирли қайта гуруҳланишини исботлаш учун NiL²·NH₃ комплекс бирикмаси (C₁₅H₁₆N₃O₂F₃Ni) кристалларининг РСА тадқиқоти олиб борилди, натижаларга кўра у амалда иккита текис беш- ва олти аъзоли металлҳалқа тутган текис-квадратли тузилишга эга (1g-расм, 2-жадвал). Никель атоми металлҳалқанинг “ўртача” текислигидан -0,0546 Å ва -0,0046 Å гача четлашган. Беш- ва олти аъзоли металлҳалқалар копланар бўлиб, улар орасидаги икки қиррали бурчак 3,62° га тенг.

Бир хил лигандлардан олинган Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмалари ИҚ спектрлари бир-бирига яқин бўлиб, бу металлхелатлар айнан бир хиллигини билдиради.

Cu(II) комплекс бирикмаларининг қаттиқ ҳолатда ва 298 К да толуол ва CHCl₃ эритмаларидаги ЭПР спектрлари ўрганилди. Уларнинг эритмалари Брейт-Раби қонунига кўра, моноядроли Cu(II) комплекс бирикмаларига хос бўлган ҳар хил кенгликдаги ва интенсивликдаги тўртта ЎНС чизиқларидан

иборат изотроп ЭПР спектрларига эга. Бу текис-квадрат тузилишдаги *транс*-[N₂O₂] атомлар қуршовидан иборат Cu(II) комплекс бирикмалари олинганини тасдиқлайди. Масалан, CuL¹·NH₃ комплекснинг ЭПР спектри қуйидаги параметрларга эга: g=2,099, a_{Cu}=89,53 э, a_N=12,81 э (4а-расм, 5-жадвал). Cu(II) иони металлхалқасидаги қўшни иккита ноэквивалент азот атомларидан ҚЎНСнинг ёмон ажралиши R^F даги электроманфийлиги катта фтор атомларининг таъсири билан изоҳланади.



4-расм. Комплекс бирикмалар(II)нинг ЭПР спектрлари: CuL¹·NH₃ хлороформ эритмасида (а), CuL⁴·NH₃ пиридин эритмасида (б), T=298 К.

5-жадвал

Хона ҳароратида толуол эритмасида Cu(II) комплекс бирикмалари (II)нинг ЭПР спектрлари параметрлари

Бирикма	g, ± 0,001	a _{Cu} , ±0,01э	a _N ¹ , ± 0,01 э.	α ²
CuL ¹ ·NH ₃	2,099	89,53	12,81	0,82
CuL ² ·NH ₃	2,101	87,48	13,02	0,82
CuL ³ ·NH ₃	2,104	86,84	13,75	0,82
CuL ⁴ ·NH ₃	2,104	87,82	13,86	0,82
CuL ⁵ ·NH ₃	2,105	89,90	12,65	0,83
CuL ⁶ ·NH ₃	2,105	89,68	12,42	0,83
CuL ⁷ ·NH ₃	2,106	88,86	12,78	0,83

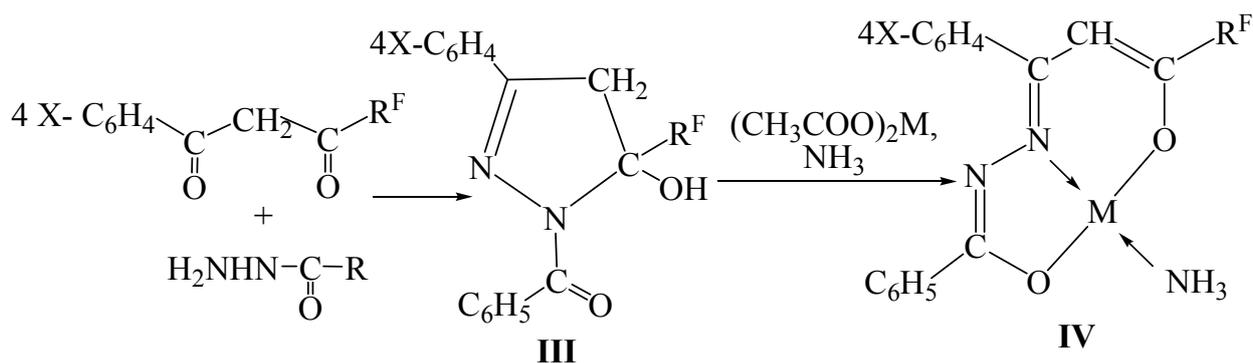
Қутбсиз эритувчилардан Ру, ДМСО, ДМФА каби қутбли эритувчиларга ўтиш хона ҳароратида эритмалардан олинган ЭПР спектрларида ўзгаришларга сабаб бўлади. Мис атомларидан ЎНТ константалари камаяди ва g-фактор қиймати ортади, спектр чизиқлари кучсиз майдонлар соҳасига силжийди. Азот атомидан юқори майдондаги компонентида ҚЎНС чизиқлари пиридиннинг миқдори ортиб бориши билан кузатилмайди (4б-расм). ЭПР спектрларининг кўриниши ва параметрларининг бундай ўзгаришлари (g=2,115, a_{Cu}=69,78 э, a_N=9,8 э) эритувчи молекуласининг қўшимча боғ ҳосил қилиши натижасида координацион қуршов ўзгариши билан изоҳланади.

Ароилтрифторацетилметанлар ацилгидразонлари ва уларнинг Ni(II) ва Cu(II) комплексларини синтези, тузилиши ва кристалл структураси

Бир томондан кучли электроноакцептор перфторалкил гуруҳи, иккинчи томондан арил халқаси тутган $R^F\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$ шаклидаги 1,3-дикетонларнинг ацилгидразидлар билан ўзаро реакциясини ўрганиб чиқдик. Тадқиқот натижаларига кўра, юмшоқ шароитда абсолют метанол муҳитида ароил ўринбосарга қўшни $\text{C}=\text{O}$ гуруҳ реакцияга киришади (III). Масалан, H_2L^{13} лиганднинг ДМСО- d_6 эритмасидаги ПМР спектрида бир хил сигналлар мажмуаси қайд қилинди. Спектрдаги ССТК $J=19,5$ Гц дан иборат АВ-системали иккита носимметрик дублет сигналнинг кузатилиши унинг халқали (III) тузилишини ифодалайди. Бу фикрни ОН-гуруҳ протонидан δ 8,39 м.х. майдондаги синглет сигнал кузатилиши ҳам тасдиқлайди. Бу натижаларга яна бир қарра ишонч ҳосил қилиш учун шу бирикманинг CDCl_3 даги эритмасидан ЯМР ^{13}C спектри олинди. Унда δ 93,85 м.х. майдондаги ССТК 33,9 Гц бўлган кватрет сигнал ва гетероҳалқа 3-ҳолатидаги С атоми-нинг δ 151,31 м.х.даги сигнали мавжуд. Буларнинг барчаси конденсатланиш арил халқасига туташ $\text{C}=\text{O}$ -гуруҳ ҳисобидан борганини тасдиқлайди.

Синтез қилинган органик лигандларнинг тузилиши ҳақида ИҚ- ва ЯМР-спектроскопия маълумотларига кўра олинган хулосалар, РСА усули ёрдамида учта кристаллар мисолида: 1,1,1-трифтор-4-(4-хлор)-фенилбутандион-2,4 бензоилгидразони (H_2L^{16}), 1,1,1-трифтор-4-фенилбутандион-2,4 формилгидразони (H_2L^{20}) ва 1,1,1-трифторпентандион-2,4 орто-гидрокси-бензоилгидразони (H_2L^{21}) (1 д,е,ф-расм, 2-жадвал) исботлаб берилди.

Ni(II) ва Cu(II) ацетатларининг аммиакли ва H_2L^{13} – H_2L^{19} (III) лигандларнинг спиртли эритмаларини эквимольяр нисбатда аралаштириб $\text{ML}^{13}\cdot\text{NH}_3$ – $\text{ML}^{19}\cdot\text{NH}_3$ бирикмалар олинди. Элемент анализ, ИҚ-, ПМР-спектроскопия маълумотларига кўра комплекс бирикмалар (IV) тузилишга эга:



$R^F = \text{CF}_3$; $R = \text{C}_6\text{H}_5$; $X = \text{H}$ (H_2L^{13}), CH_3 (H_2L^{14}), OCH_3 (H_2L^{15}), Cl (H_2L^{16}); Br (H_2L^{17}); NO_2 (H_2L^{18}); $R^F = \text{C}_3\text{F}_7$; $X = \text{Cl}$ (H_2L^{19}); $R^F = \text{CF}_3$; $R = X = \text{H}$ (H_2L^{20}).
 $M = \text{Ni(II)}$: $\text{NiL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ – $\text{NiL}^{19}\cdot\text{NH}_3$. $M = \text{Cu(II)}$: $\text{CuL}^{13}\cdot\text{NH}_3$ – $\text{CuL}^{17}\cdot\text{NH}_3$.

Комплекс бирикмаларнинг (IV) қаттиқ ҳолатдаги тузилиши РСА натижалари билан тасдиқланди. $\text{NiL}^{19}\cdot\text{NH}_3$ ($\text{NiC}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2\text{ClF}_7$) кристалл структуранинг тузилиши 1i-расм, 2-жадвалда кўрсатилган. Боғларнинг узунлиги $\text{Ni}-\text{O}(1)$ 1,890(3), $\text{Ni}-\text{O}(2)$ 1,923(3) ва $\text{Ni}-\text{N}(1)$ 1,903(4), $\text{Ni}-\text{N}(3)$ 1,961(4) Å. $\text{O}(1)\text{NiN}(1)$ ($94,90^\circ$) ва $\text{N}(1)\text{NiO}(2)$ ($82,03^\circ$) валент бурчаклар

ўртасидаги катта фарк, назаримизда, марказий ион атрофида туташ беш- ва олтиазоли металлхалқаларнинг ўлчамлари билан тушунтирилади.

$\text{CuL} \cdot \text{NH}_3$ комплекс бирикмалари ҳам Ni(II) комплекс бирикмалари каби синтез қилинди. H_2L^{13} – H_2L^{17} билан олинган Ni(II) ва Cu(II) бирикмаларининг ИҚ-спектрлари бир-бирига яқинлиги, бу комплексларнинг тузилиши ўхшашлигидан далолат беради. $\text{CuL}^{17} \cdot \text{NH}_3$ комплекснинг ИҚ-спектрида $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ (1607 см^{-1}) тебраниш частотаси эркин лиганд ИҚ-спектрига нисбатан ($\nu_{(\text{C}=\text{N})}=1633 \text{ см}^{-1}$) 26 см^{-1} миқдорда қуйи частотали соҳага силжиган. Бу лигандни металга амид ва β -дикетон фрагментидаги иккита кислород атомлари ва азометиннинг азот атоми орқали координацион боғланганини тасдиқлайди.

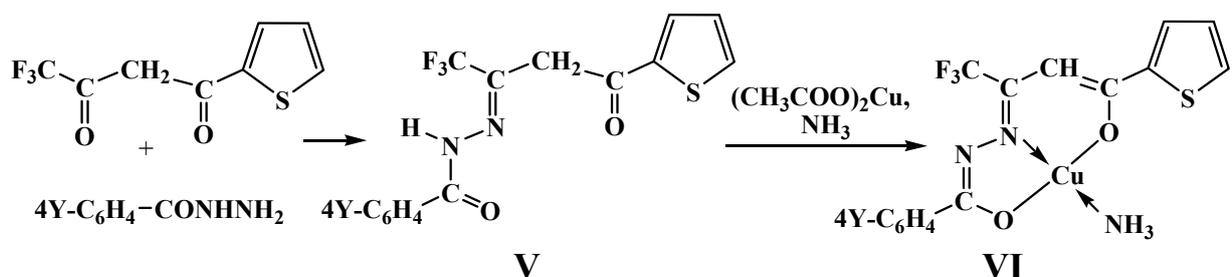
Cu(II) нинг олинган комплекс бирикмаларини тузилиши тўғрисидаги ИҚ спектрларнинг таҳлиллари натижалари бўйича хулосалар ЭПР спектрларнинг маълумотлари билан тўлдирилди. Барча ўрганилган бирикмаларнинг, хусусан $\text{CuL}^{13} \cdot \text{NH}_3$ комплекс бирикмаси учун эритмаларда 298K да олинган ЭПР спектрларида жуфтлашмаган электрон спинининг Cu(II) ядро спини билан магнитли таъсирлашувидан ЎНС чизиклари яхши кўринишга эга бўлади. Лекин, CF_3 -гуруҳнинг электрманфийлиги туфайли спектрнинг юқори майдонларида ҚЎНС кузатилмайди. Ўринбосарларнинг электрон табиатидан қатъий назар, Cu(II) комплекс бирикмалари хлороформ ёки толуол эритмаларида текис-квадрат тузилишни сақлаб қолади. ИҚ ва ЭПР спектр хулосалари $\text{CuL}^{17} \cdot \text{NH}_3$ комплекс бирикмаси учун РСА натижалари билан сўзсиз тасдиқланди (1h-расм, 2-жадвал).

*1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетоннинг ацилгидразонлари
асосидаги мис(II) комплекс бирикмалари*

Юқорида $\text{R}^f\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}-4$ шаклидаги перфторланган β -дикетонларнинг ацилгидразидлар билан реакцияси иккала карбонил гуруҳи бўйича реакцияни олиб бориш шароитига боғлиқ ҳолда кечиши ва турли таутомер ўтишларга қобилиятни намоён этиши кўрсатиб берилди. 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетоннинг ароматик кислоталарнинг гидразидлар билан реакцияси, $\text{NH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_4\text{Y}-4$, юмшоқ шароитларда трифторацетил карбонили бўйича, кристалл ҳолатида гидразон тузилишга эга бўлган конденсатланиш маҳсулотлари ҳосил бўлишига олиб келади. Буни H_2L^{22} бирикманинг ИҚ-спектрида 1700 см^{-1} дан юқори соҳада ютилиш частотаси йўқлиги кўрсатади.

Олинган бирикмаларни эритмада ўрганиш учун ПМР усули ёрдамида тадқиқот ишлари олиб борилди. H_2L^{23} нинг ДМСО- d_6 даги ПМР спектрида молекуладаги $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ ва $\text{N}-\text{H}$ протонларига тегишли δ 2,40; 4,50 ва 11,45 м.ҳ.да нисбий интенсивлиги 3:2:1 каби бўлган синглет сигналлар мавжуд. 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетоннинг бошқа ароилгидразинлар билан конденсатланиш маҳсулотларининг ПМР спектрлари H_2L^{23} лиганднинг ПМР спектрига ўхшайди.

Cu(II) комплекс бирикмалари эквимольяр миқдорда олинган H_2L^{22} – H_2L^{27} лигандларнинг спиртли эритмалари ва мис(II)-ацетатининг аммиакли эритмаси билан таъсирлашуви натижасида синтез қилинди:



Y = H (CuL²²·NH₃); CH₃ (CuL²³·NH₃); OCH₃ (CuL²⁴·NH₃); Cl (CuL²⁵·NH₃);
Br (CuL²⁶·NH₃); NO₂ (CuL²⁷·NH₃).

Комплекс бирикмаларнинг(VI) ЭПР спектрларида ўнс чизикларининг кичрайиши ва Қўнс чизиклари ажралишини (II) ва (IV) ларга нисбатан яхшиланганини таъкидлаб ўтиш жоиз. Узоқдаги ўринбосарларни электрондонорлиги кучлироқ бўлган гуруҳларга алмаштириш g-факторнинг ортиши ва ўнс константасининг камайишига олиб келади (6-жадвал).

6-жадвал

Мис(II) комплекс бирикмаларининг (VI) толуол эритмасида 298 К да олинган ЭПР спектрлари маълумотлари

Бирикмалар	$\langle g \rangle \pm 0,001$	$a_{Cu}, \pm 0,01$ э.	$a_N \pm 0,1$ э.	α^2	$(\alpha')^2$
CuL ²² ·NH ₃	2,102	93	11,3	0,85	0,15
CuL ²³ ·NH ₃	2,101	89,9	7,8	0,82	0,18
CuL ²⁴ ·NH ₃	2,099	92,19	9,4	0,83	0,17
CuL ²⁵ ·NH ₃	2,104	87,54	12,4	0,82	0,18

Cu(II) комплексларининг текис тузилиши ҳақидаги ИҚ- ва ЭПР спектроскопия натижаларига кўра олинган хулосалар, ўстирилган CuL²³·NH₃ монокристалл учун РСА усули билан исботланди (1j-расм, 2-жадвал).

CuL²³·NH₃ молекуласида мис атоми тридентат (O,O,N) лиганд H₂L²³((Cu–O(1) 1,900(3), Cu–O(2) 1,940(3), Cu–N(1) 1,913(4) Å) ва NH₃ молекуласининг (Cu–N(3) 1,980(4) Å) квадрат полиэдри марказида жойлашган. Cu–N(1) ва Cu–N(3) боғларнинг узунликлари орасидаги фарқ 0,067 Å тридентат лиганд H₂L²³ учун хелат эффекти борлиги билан тушунтирилади ва турдош комплекс бирикмаларнинг кимёвий боғларидаги фарқларга мос келади. CuO(1)O(2)N(1)N(3) полиэдр деярли текис, беш- ва олти аъзоли металлҳалқалар амалда копланар. Атомларни текисликдан ўртача оғиш катталиги 0,0130 ва 0,0272 Å га, металлхелатларнинг текисликлари ўртасидаги икки қиррали бурчак 1,373° га тенг.

Диссертациянинг «Комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллиги ва каталитик хоссалари» номли тўртинчи боби олинган комплексларнинг биологик ва каталитик фаоллигини аниқлашга бағишланган.

Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллиги синаб кўрилди, улар орасида NiL²·NH₃, CuL²·NH₃, NiL²⁶·NH₃, CuL²⁶·NH₃ комплекс бирикмалар замбуруғли касалликларни камайтиришга самарали таъсир кўрсатади ва стимуляторлик хусусиятига кўра ҳосилдорликни ва пахта хом ашёсининг толаси сифатини оширади;

Олтита фитопатогенлар (*Fusarium solani*, *Fusarium galena*, *Fusarium laher*, *Fusarium melini*, *Fusarium oxysporium*, *Vertisilium dalhliae*)га нисбатан 14 реагентнинг ингибирловчи фаоллиги ўрганилганда 12 та реагент *Fusarium solani*, 11 – *Fusarium laher*, 8 – *Fusarium galena*, 6 – *Fusarium oxysporium*, 3 – *Vertisilium dalhliae* замбуруғининг ўсишини 100% га тўхтатгани аниқланди.

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида $\text{CuL}\cdot\text{NH}_3$ комплекслари, геминал галогенли ҳосилаларнинг диенли углеводородларга бирикиш реакцияларида $\text{CuL}\cdot\text{Py}$ ва $\text{CuL}\cdot\text{Pipe}$ комплексларига қараганда юқори каталитик хоссаларни намоён қилиши аниқланди, улар жараёни махсус эритувчиларсиз олиб бориш шароитларини яхшилаш ва охириги маҳсулот унумини ошириш имконини беради.

ХУЛОСАЛАР

1. Фторланган β -дикетонлар, 27 та янги полидентат органик лигандлар ва улар асосида Ni(II) ва Cu(II) ионларининг 44 та комплекс бирикмалари синтез қилиниб, элемент анализ, ИҚ-, ЯМР спектроскопия ва РСА усуллари ёрдамида индивидуал тридентат лигандларнинг кристалл ҳолатда ва эритмада таркиби ва тузилиши аниқланди.

2. Хелат ҳосил қилувчи тридентат лиганд –2-трифторацетилпентанон бензоилгидразони қаттиқ ҳолатда ва эритмада чизикли енгидразин тузилишга эга, ҳалқадаги $(\text{CH}_2)_n$ занжирнинг ҳатто бир С атомига ортиши, бу лигандлар қаттиқ ҳолатда ва қутбсиз эритувчиларнинг эритмаларида ҳалқали 5-гидроксипиразолин шаклда бўлишини белгилайди.

3. Комплекс ҳосил бўлишида, лигандларнинг даслабки тузилишидан қатъий назар, ҳалқа-занжирли таутомерияга учрайди, электрон зичликнинг тақсимланиши ўзгаради; лигандларнинг икки қарра депротонланган қолдиқлари, псевдоароматик табиатли туташ беш- ва олти аъзоли металлҳалқалар билан марказий ион атрофида тридентат координацион сфера ҳосил қилади. ИҚ-, ПМР-, ЭПР спектроскопия ва РСА усуллари ёрдамида Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг металлҳалқалари *транс*- $[\text{N}_2, \text{O}_2]$ донор атомлар билан текис-квадрат тузилишга эга эканлиги кўрсатилди.

4. Фторланган β -дикетонлар асосида олинган мис ва никелтутган препаратлардан фойдаланиш Бухоро вилоятининг кам шўрланган ва вилтли майдонларида вертициллез ва фузариозли вилт билан касалланиш даражасини пасайтиради. Ҳосилнинг пишиб етишиш муддатини қисқартиради, ғўзанинг ўсиши ва ривожланишини яхшилайти, маҳсулдорликни ва пахта толасининг сифатини оширишга хизмат қилади.

5. Гемгалогенли ҳосилаларнинг диенлар билан бирикиш реакцияларида Cu(II) комплекс бирикмалари юқори каталитик фаоллиги аниқланди. Cu(II) аммиакли комплекслари пиридинли ва пиперидинлига нисбатан анча юқори каталитик фаолликни намоён қилиши кўрсатилди.

6. 6 та янги лигандлар, 4 та комплекс бирикмалар монокристаллари ўстирилди ва уларнинг тузилиши РСА усулида тасдиқланди. 10 та монокристаллардан 7 тасининг структуралари тўғрисидаги маълумотлар Кембриж структуралар банкига депонирланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.К.01.03
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АВЕЗОВ КУВОНДИК ГИЯСОВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ Ni(II) И Cu(II) НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ФТОРИРОВАННЫХ β -ДИКЕТОНОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

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

Ташкент – 2018

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.2.PhD/К50.

Диссертация выполнена в Бухарском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.ik-kimyo.nuuz.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель

Умаров Бако Бафоевич

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

доктор химических наук, доцент

Фатхуллаева Муяссар

кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «___» _____ 2018 г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрировано за №___) Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-02-24, e-mail: pauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2018 г.
(реестр протокола рассылки №___ от «___» _____ 2018 г.)

Х.Т. Шарипов

Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова

Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

Н.А. Парпиев

Председатель Научного семинара
при Научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., проф., академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире приобрели важное значение в практическом и теоретическом отношении получение и определение свойств комплексных соединений ионов металлов на основе природных и синтетических лигандов. На сегодняшний день это выражается в интенсивном развитии синтеза таких комплексных соединений и их применения в химической промышленности, сельском хозяйстве, фармацевтике.

Во всем мире является важным осуществление целевого синтеза комплексных соединений на основе производных фторированных β -дикетонов. В этом отношении уделяется особое внимание на получение катализаторов, веществ стимулирующих рост растений, разработку высокоэффективных механизмов получения бактерицидных и фунгицидных препаратов против различных микроорганизмов. Особо важное место имеет проблема повышения селективности реакций в различных условиях. В связи с этим представляется актуальным получение комплексных соединений переходных металлов на основе широкого арсенала полидентатных фторсодержащих лигандов с различными терминальными заместителями. Введение атома фтора в молекулы лигандов приводит к усилению их комплексообразующей активности или изменению спектра действия. Поэтому является значимым получение, определение строения и свойств комплексных соединений на основе фторированных лигандов.

На сегодняшний день в Республике уделяется особое внимание производству товаров химической промышленности и их внедрению в различных отраслях экономики. Достигнуты определенные успехи и созданы научные основы получения препаратов по защите и ускорению роста растений в сельском хозяйстве. Следует отметить, что раньше в нашей Республике не на должном уровне было развито производство препаратов по защите и стимуляторов роста растений. Исходя из Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан, направленной на «дальнейшую модернизацию и диверсификацию промышленности путем перевода её на качественно новый уровень, направленные 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 «дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции», определены важнейшие задачи. В этом аспекте, развитие ведущих отраслей национальной экономики, в том числе химической промышленности, получение новых лигандов на основе заданного органического синтеза и применение комплексных соединений d-металлов на их основе, является актуальной задачей и имеет особое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, выдвинутых в Законе Республики Узбекистан №116-II «О защите сельскохозяйственных растений от вредителей, болезней и сорняков» от 31 августа 2000 года, Постановление и Указ Президента Республики Узбекистан ПП-1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах», УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан: VII. «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В Республике осуществлением и развитием работ в области исследований металлокомплексов с гетероциклическими соединениями занимаются Н.А. Парпиев, Х.Т. Шарипов, О.Ф. Ходжаев, О.А. Шобилолов, Т.А. Азизов, Х.Т. Тураев, Ш.А. Кадирова. Данными учеными получены новые многофункциональные, полидентатные лиганды и их комплексные соединения с переходными металлами, проведен анализ их строения и свойств.

В этом направлении за рубежом проводились исследования в области Some Fluorine-containing β -diketones and their metal-xelates Н. Trabelsi, J.W. Lyga, S.P. Singh, Н.Н. Chisholm, P.G. Lacroiz, F. Averseng, M.E. German, D.A. Evans, J.S. Johnson, M. Hess изучали в качестве катализаторов комплексы меди(II) в реакциях Дильса-Альдера, окисление первичных спиртов в присутствии катализаторов меди(II), цинка(II), кобальта(II).

Ряд ученых СНГ внесли значимый вклад в развитие химии координационных соединений. Координационная химия создавалась и развивалась в Санкт-Петербурге под руководством Л.А. Чугаева. Далее его соратники акад. И.И. Черняев в ИОНХе РАН, А.А. Гринберг и Ю.Н. Кукушкин в Ленинградском технологическом институте с учениками развивали химию платиновых металлов. Изучение темплатного синтеза комплексов развивалось в Кишиневе под руководством Н.В. Гэрбэлэу, изучение обменных взаимодействий проводилось в Ростове-на Дону в школе В.А. Когана, магнетохимия комплексных соединений исследовалась Ю.А. Буслаевым, Г.М. Лариным, В.В. Зеленцовым, Ю.В. Ракитиным, В.М. Новоторцевым, В.В. Мининым, К.Н. Зелениным.

Выявление способности продуктов конденсации к различным типам таутомерии, изучение закономерностей этих превращений необходимо для правильной интерпретации их физико-химических, комплексообразующих свойств, объяснения и предсказания реакционной способности. При анализе научных источников было определено, что данные о таутомерии азотистых производных фторированных 1,3-дикарбонильных соединений носят отрывочный и противоречивый характер, а их комплексы исследованы недостаточно.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Бухарского государственного университета 2.17.2.9. «Теоретические и экспериментальные проблемы стереохимии координационных соединений», и по проекту ОТ-Ф-3 «Синтез, спектроскопия, кристаллография и применение комплексных соединений переходных металлов на основе ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов» (2007-2011 г.г.).

Целью исследования является синтез фторсодержащих полидентатных лигандов и их комплексов с ионами Ni(II) и Cu(II), а также определение строения и свойств.

Задачи исследования:

проведение конденсации β -дикетонов с ацилгидразидами, а также определение влияния условий реакции и строения дикетонов на направление реакции;

установление таутомерного и конформационного строения продуктов конденсации в среде различных растворителей и в твердом состоянии;

синтез внутрикомплексных соединений ионов Ni(II) и Cu(II) с новыми лигандами, установление состава, геометрического строения полученных комплексных соединений в твердом состоянии и в растворах;

определение физико-химических, биологических и каталитических свойств комплексных соединений.

Объектами исследования являются ацилгидразоны фторированных β -дикетонов и комплексные соединения ионов Ni(II) и Cu(II) на их основе.

Предметом исследования является синтез, таутомерия и комплексообразование новых органических лигандов, кристаллографические данные, биологическая и каталитическая активность комплексных соединений.

Методы исследования: элементный анализ, ИК-, ЯМР ^1H - и ^{13}C -, ЭПР спектроскопия, теоретические методы построения спектров ЭПР с помощью ЭВМ, РСА.

Научная новизна исследования:

впервые синтезировано 27 новых органических лигандов и 44 внутрикомплексных соединений на их основе;

определены их молекулярные и кристаллические структуры выращенных монокристаллов 6 лигандов и 4 комплексов;

впервые разработана методика синтеза фторированных β -дикетонов с помощью LiH;

определены систематические данные о регионаправленности реакций, фторированных 1,3-дикетонов с ацилгидразидами и структурные факторы, помогающие получению отдельных региоизомеров;

установлено образование пяти- и шестичленных металлоциклов у центрального ионас дважды депротонированными остатками лигандов в хелатных соединениях 3d-металлов;

доказано образование d- π -дативной связи между d-электронами атомов никеля и меди с π -орбиталю монодентатного лиганда Ru.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработана модификация конденсации Кляйзена, которая служит основой простых и технологических методов получения двух важнейших фторированных синтонов: литиевой соли фторсодержащих β -дикетонатов и самих фторированных β -дикетонатов;

установлена возможность образования продуктов конденсации с гидразидами кислот в двух направлениях в зависимости от строения и состава фторированных β -дикетонатов.

определены биологическая и каталитическая активность комплексных соединений Ni(II) и Cu(II), полученных на основе производных фторированных β -дикетонатов.

Достоверность полученных результатов. Полученные органические соединения, их строение и комплексообразующие свойства установлены при помощи современных физико-химических методов исследования, таких как ИК-, ЯМР-, ЭПР спектроскопия и РСА. Построены теоретические спектры ЭПР с помощью ЭВМ и сравнены с экспериментальными спектрами. Выводы о строении новых лигандов и их комплексов по результатам спектральных исследований однозначно доказаны методом РСА.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость работы заключается в том, что в зависимости от строения фторированных β -дикетонатов определены направление и оптимальные условия реакции конденсации с гидразидами бензойной кислоты с такими заместителями в *para*-положении как алкил-, алкокси-, галоген- и нитро группы.

Практическое значение работы определяется тем, что полученные комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) с ацилгидразами перфторалкилированных β -дикетонатов предложены в качестве фунгицидов и стимуляторов роста растений.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов, по синтезу, определению состава, свойств комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) с производными фторированных β -дикетонатов:

данные о кристаллической структуре лигандов: бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклопентанона – H_2L^1 и 2-пентафторпропионилциклогексана – H_2L^6 , *орто*-гидроксибензоилгидразона трифторацетилацетона – H_2L^{21} , комплекс никеля на основе бензоилгидразона 2-трифторацетилциклогексана – $NiL^2 \cdot NH_3$ введены в международный Кембриджский центр структурных данных (Cambridge Crystallographic Data Centre справки №1586402 и 1586403 от 19 ноября 2017 года). В результате внесенные в базу новые вещества используются при синтезе аналогичных соединений.

сведения о кристаллическом строении комплексных соединений на основе бензоилгидразона трифторацетил(*para*-бромбензоил)метана – $CuL^{17} \cdot NH_3$, бензоилгидразона гептафторбутирил(*para*-хлорбензоил)метана – $NiL^{19} \cdot NH_3$, *para*-метилбензоилгидразона трифторацетил-2-геноилметана – $CuL^{23} \cdot NH_3$ введены в международный Кембриджский центр структурных данных (Cambridge Crystallographic Data Centre справка №1045841 от 27

января 2015 года). Эти научные результаты позволяют использовать представленный материал для целенаправленного синтеза комплексных соединений на основе новых фторированных лигандов;

комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе фторированных лигандов были использованы для определения фунгицидной активности на рост и развитие фитопатогенов (*Fusarium solani*, *Fusarium galena*, *Fusarium laher*, *Fusarium melini*, *Fusarium oxysporium*, *Vertisilium dalhiae*) при выполнении гранта ФА-А9-Т110 «Разработка технологии получения препаратов гидролитических ферментов мицелиальных грибов, расщепляющих клеточные стенки фитопатогенов» (справка ФТА-02-11/1207 Агентства науки и технологии Республики Узбекистан от 29 ноября 2017 года). В результате были созданы препараты, защищающие и стимулирующие рост растений в сельском хозяйстве.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были доложены и обсуждены на 15 конференциях, в том числе на 8 международных и на 7 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 27 научных работ, в том числе 1 монография, 6 научных статей в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией РУз.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц.

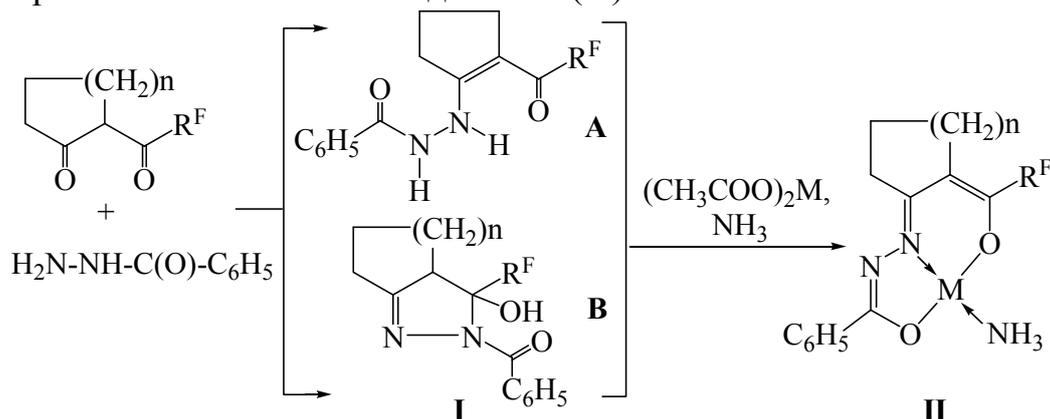
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, цель и задачи исследования, приведены объекты и предметы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

Первая глава диссертации под названием «Строение, таутомерия и комплексные соединения производных фторированных β-дикетонов» посвящена синтезу, анализу строения и структурных особенностей комплексных соединений с различными производными фторированных β-дикетонов. На основании критического анализа литературных данных определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе диссертации «Синтез ацилгидразонов фторированных β-дикетонов и их комплексных соединений» приведены методы синтеза и установления строения и структуры полученных соединений, такими методами как элементный анализ, ИК-, ЯМР-, ЭПР- спектроскопия и РСА.

Для изучения строения и реакционной способности лигандов с фторированными β -дикетонами нами синтезированы 2-перфторацилциклоалканоны и продукты их конденсации с ацилгидразидами в эквимолярных соотношениях. Ясно, что наличие в молекулах β -дикетонов двух неравноценных карбонильных групп позволяет ожидать однозначного протекания реакции с нуклеофильными агентами по циклоалкановому карбонилу β -дикетона (**I**). Смешиванием горячих растворов бензоилгидразона 2-перфторацилциклоалканонов в этаноле и эквимолярного количества водно-аммиачного раствора ацетатов Ni(II) и/или Cu(II) синтезировали комплексные соединения (**II**):



$M = Ni^{2+}, Cu^{2+}$; $R^F = CF_3$: $n=1$ ($ML^1 \cdot NH_3$), 2 ($ML^2 \cdot NH_3$), 3 ($ML^3 \cdot NH_3$), 4 ($ML^4 \cdot NH_3$);
 $R^F = C_2F_5$: $n=1$ ($ML^5 \cdot NH_3$), 2 ($ML^6 \cdot NH_3$), 3 ($ML^7 \cdot NH_3$), 4 ($NiL^8 \cdot NH_3$);
 $R^F = C_3F_7$: $n=1$ ($ML^9 \cdot NH_3$), 2 ($ML^{10} \cdot NH_3$), 3 ($NiL^{11} \cdot NH_3$), 4 ($NiL^{12} \cdot NH_3$).

Независимо от строения лигандов, при взаимодействии их с ацетатами металлов приводит к образованию комплексных соединений $ML \cdot NH_3$, при этом лиганд претерпевает кольчато-цепную перегруппировку и дважды депротонируется, переходя из линейной энгидразинной (**A**) H_2L^1 или циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой (**B**) H_2L^2 - H_2L^{12} форм в α -оксиазин-енгидразинную таутомерную форму в процессе комплексообразования.

Состав и строение новых органических лигандов в кристаллическом состоянии и в растворах установлены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР спектроскопии и РСА. В ИК спектре свободного лиганда H_2L^1 полоса поглощения $\nu_{(C=O)}$ в области $1735-1740 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие свободной $C=O$ группы, соседней с CF_3 . В высокочастотной области проявляются интенсивные полосы поглощения, характерные ν_{si} и ν_{as} связи $N-N$ энгидразинного фрагмента около $3310, 3200, 3145 \text{ см}^{-1}$, а интенсивные поглощения около $1660-1665, 1285-1290, 1025-1030 \text{ см}^{-1}$ отнесены нами к валентным колебаниям $C=O$, $C-N$, $N-N$ -связей, соответственно. Полосы средней и сильной интенсивности при $1230-1236, 1120-1130$ и $1040-1060 \text{ см}^{-1}$ отнесены нами к ν_{si} и ν_{as} связей $C-F$.

В ПМР спектре H_2L^1 (**I**) в растворе $CDCl_3$ зафиксированы сигналы от протонов циклопентанового фрагмента β -дикетона при $\delta 1,78$ и $2,7$ м.д. Сигналы равной интенсивности от двух протонов $-NH-NH-$ фрагмента при $\delta 9,51$ и $10,85$ м.д. свидетельствуют о наличии в растворе формы (**A**). Протоны

ароматического кольца резонируют в виде мультиплетов при δ 7,48 и 7,87 м.д. (табл.1). Такой вывод подтверждается и результатами ЯМР ^{13}C спектроскопии, в частности, триплетный сигнал с центром при δ 77,41 м.д. относится к CF_3 . Сигнал от карбонила $\text{CF}_3\text{-CO}$ зафиксирован при δ 176,8 м.д., ядро углерода $=\text{C-N-}$ резонирует при δ 102,8 м.д. На основе полученных спектральных данных установлено, что H_2L^1 (**I**) имеет строение (**A**).

Таблица 1

Параметры спектров ПМР лигандов (**I**) в растворе CDCl_3 (δ , м.д.)

Соед.	$\text{CH}_2\text{-CN}$	$(\text{CH}_2)_n$	C_6H_5	$>\text{CH-}$	OH	NH-NH
H_2L^1	1,78	2,70	7,48 м.; 7,87 м.	–	–	9,51; 10,85
H_2L^2	2,68	1,40-2,05	7,50 м.; 7,91 м.	3,28	6,75	–
H_2L^3	2,63	1,48-1,90	7,50 м.; 7,92 м.	3,35	6,80	–
H_2L^4	2,66	1,45-1,55	7,50 м.; 7,92 м.	3,32	6,84	–
H_2L^5	1,80	2,72	7,50 м.; 7,85 м.	–	–	9,52; 10,88
H_2L^6	2,66	1,45-2,05	7,50 м.; 7,88 м.	3,21	7,00	–
H_2L^7	2,68	1,45-2,00	7,51 м.; 7,89 м.	3,30	7,04	–
H_2L^8	2,69	1,45-2,02	7,49 м.; 7,87 м.	3,32	7,06	–
H_2L^9	1,82	2,73	7,50 м.; 7,90 м.	–	–	9,53; 10,90
H_2L^{10}	2,68	1,42-2,05	7,50 м.; 7,89 м.	3,18	7,08	–
H_2L^{11}	2,68	1,44-2,04	7,50 м.; 7,88 м.	3,35	7,13	–
H_2L^{12}	2,67	1,45-2,05	7,50 м.; 7,87 м.	3,34	7,14	–

В случае производного циклогексанона H_2L^2 в спектрах наблюдаются сигналы только от формы (**B**). В спектре ПМР H_2L^2 (**I**) в растворе CDCl_3 , отмечаются сигналы при δ 3,28 и 6,75 м.д., отнесенные к протонам четвертого атома С и OH -группы при пятом атоме C^* гетероцикла (**B**). В пользу этого вывода указывают и данные спектра ЯМР ^{13}C , снятого в растворе CDCl_3 . В отличие от ЯМР ^{13}C спектра H_2L^1 , сигналы от тех же ядер атомов углерода H_2L^2 зафиксированы при δ 77,45(т) м.д., 91,62-92,95(кв) м.д. и 161,18(с) м.д. В спектре ПМР лиганда H_2L^3 в соответствии с бициклическим строением наблюдается сигнал в области δ 3,35 м.д. (д.д. C^3aH , $J=11,6-12,5$ Гц), который указывает на наличие аксиального протона ц-гептанового кольца.

Несколько по-иному влияет на параметры спектра ПМР увеличение R^{F} группы в составе (**I**). Как видно из табл. 1, при переходе от CF_3 к C_3F_7 приводит к слабопольному смещению сигналов протонов OH от 6,75 до 7,08 м.д., соответственно, под влиянием акцепторности заместителя R^{F} (табл.1).

При растворении этих лигандов в DMSO-d_6 со временем соединения переходят в форму (**A**). Так, для лиганда H_2L^3 зафиксированы сигналы в области слабых полей при δ 10,95 и 11,20 м.д., хотя изначально зафиксированы сигнал от протона CH-CN при δ 3,35 м.д. и синглет от одного протона OH при δ 6,80 м.д., которые со временем исчезают.

Кристаллы молекулы H_2L^1 имеют линейное строение (**A**) (рис. 1а, табл. 2). Анализ данных РСА кристалла H_2L^1 указывает, что величина диэдрального угла между ц-пентаноновым кольцом и фрагментом

$O(1)C(2)C(6)C(7)$ молекулы равна $3,81^\circ$, т.е. они лежат почти в одной плоскости. Атомы водородов молекул centrosимметричного димера при энгидразинной части $N(1)-H(1)$ и $N(2)-H(2)$ принимают участие в образовании ВМВС и ММВС.

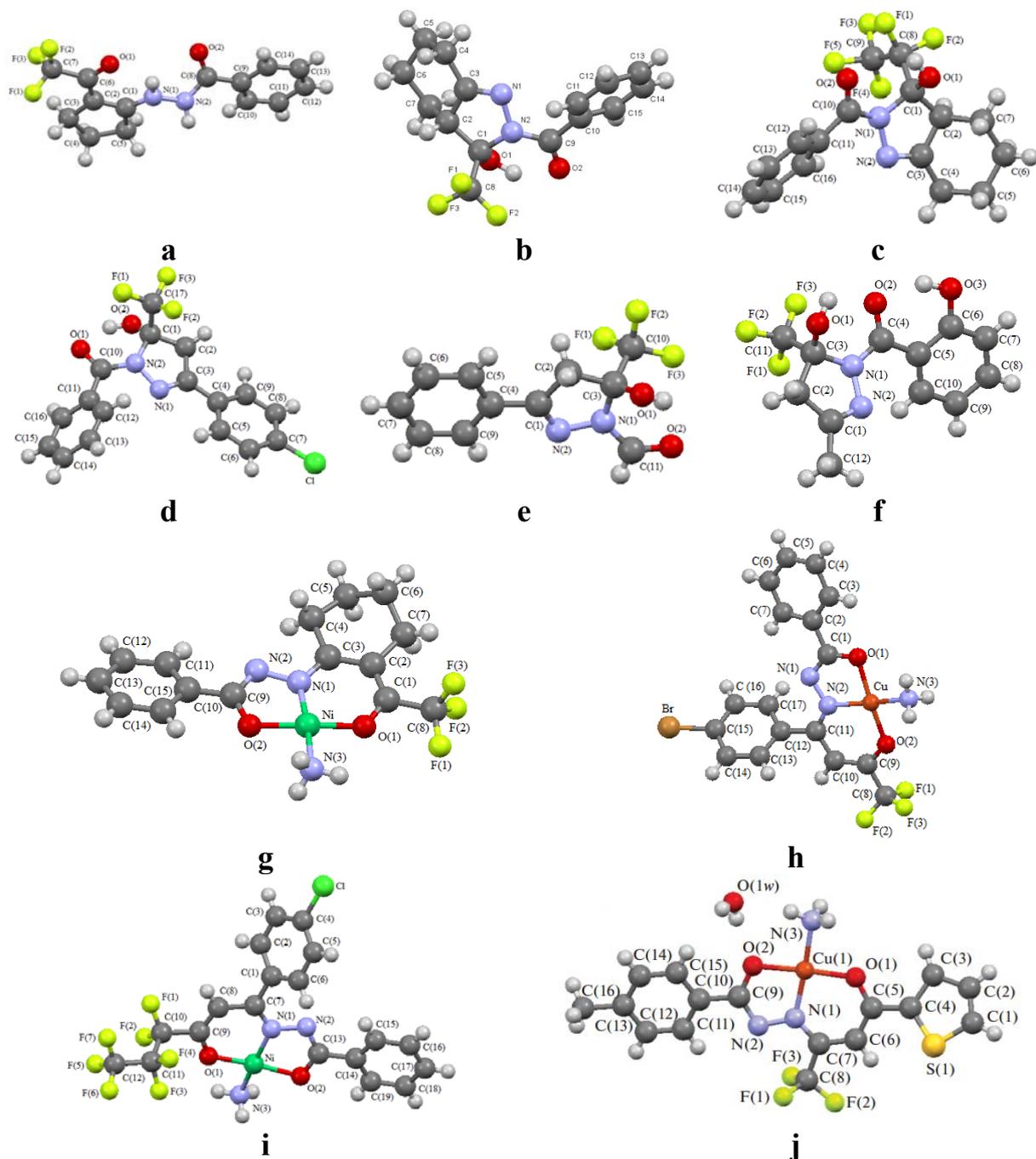


Рис.1. Кристаллические структуры: H_2L^1 – а, H_2L^2 – б, H_2L^6 – с, H_2L^{16} – д, H_2L^{20} – е, H_2L^{21} – ф, $NiL^2 \cdot NH_3$ – г, $NiL^{19} \cdot NH_3$ – h, $CuL^{17} \cdot NH_3$ – и, $CuL^{23} \cdot NH_3$ – j.

Кристаллы молекулы H_2L^2 отличаются от кристаллов H_2L^1 , потому что соединение H_2L^2 имеет форму (В) (рис. 1б, табл. 2). Для изучения влияния R^F -заместителя циклоалканона во 2-положении, перекристаллизацией из этанола нами выращены монокристаллы H_2L^6 . Кристаллы H_2L^6 моноклинной

сингонии исследованы методом РСА (рис. 1с, табл. 2).ИК- и ЯМР спектры соединения H_2L^6 во многом идентичны со спектром H_2L^2 .

Таблица 2

Основные кристаллоструктурные параметры синтезированных соединений

Параметры	H_2L^1	H_2L^2	H_2L^6	H_2L^{16}	H_2L^{20}
M_r	298,26	312,29	362,30	368,74	258,20
a, Å	9,3360(19)	15,288(7)	7,7749(19)	12,249(3)	7,6711(16)
b, Å	11,819(2)	9,996(3)	17,668(4)	20,650(5)	16,002(3)
c, Å	13,230(3)	18,491(7)	12,381(3)	26,073(7)	9,1240(19)
α , °	97,9(7)	90	90	90	90
β , °	105,54(3)	90	106,635(6)	90	97,820(5)
γ , °	97,83(3)	90	90	90	90
V , Å ³	1370,0(5)	2826(3)	1629,6(7)	6595(3)	1109,6(4)
ρ (выч.), г/см ³	1,446	1,468	1,477	1,486	1,546
Z	4	8	4	16	4
Пр.гр.	P-1	P_{bca}	$P2(1)/n$	P_{bca}	$P2(1)/n$
Сингония	Триклин.	Орторомб.	Моноклин.	Орторомб.	Моноклин
Параметры	H_2L^{21}	$NiL^2 \cdot NH_3$	$CuL^{17} \cdot NH_3$	$NiL^{19} \cdot NH_3$	$CuL^{23} \cdot NH_3$
M_r	288,23	387,03	491,75	542,48	450,92
a, Å	9,9339(11)	7,687(10)	9,7929(13)	7,586(5)	7,7000(15)
b, Å	10,6614(9)	10,428(2)	12,5906(20)	11,214(9)	12,977(3)
c, Å	12,6802(14)	11,178(2)	15,6732(16)	13,891(9)	9,567(6)
α , °	90	108,58(2)	86,427(10)	70,96(6)	80,40(3)
β , °	105,863(11)	90,14(2)	84,771(10)	81,19(6)	84,07(3)
γ , °	90	110,57(2)	69,602(13)	76,68(6)	74,12(3)
V , Å ³	1291,8(2)	798,98(2)	1802,8	1083,1(13)	904,9(6)
ρ (выч.), г/см ³	1,481	1,609	1,812	1,663	1,655
Z	4	2	4	2	2
Пр.гр.	$P2_1/c$	P-1	P-1	P-1	P-1
Сингония	Моноклин	Триклин.	Триклин.	Триклин.	Триклин.

Третья глава диссертации «Строение комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) на основе производных фторированных β -дикетоннов» посвящена обсуждению полученных результатов. Сделаны выводы о строении и комплексообразовании лигандов с ионами Ni(II) и Cu(II).

В ИК спектрах комплексов (II) (табл. 3) отсутствуют полосы поглощения $\nu_{(C=O)}$ и $\nu_{(O-H)}$ колебаний в областях при 1660-1680 и 3500 cm^{-1} . В ИК спектре $NiL^2 \cdot NH_3$ (рис.2.) $\nu_{(C=N)}$ зафиксировано при 1605 cm^{-1} . Это свидетельствует о депротонизации и кольчато-цепной перегруппировке при комплексообразовании лигандов H_2L^1 - H_2L^{12} .

Данные спектров ПМР соединений указывают на плоский полиэдр иона Ni(II). В спектре ПМР комплекса $NiL^1 \cdot NH_3$ (II) в растворе $CDCl_3$ (рис.3., табл.4) сигналы от протонов CH_2 α -пентанона зафиксированы при δ 1,54 и 1,62 м.д., а от протонов C_6H_5 при δ 7,31 и 7,86 м.д., протоны NH_3 резонируют при δ 2,51 м.д. В спектре комплекса $NiL^1 \cdot Pipe$ наблюдаются три группы уширенных сигналов при δ 1,65, 2,34 и 3,36 м.д. с интенсивностью 3:1:1.

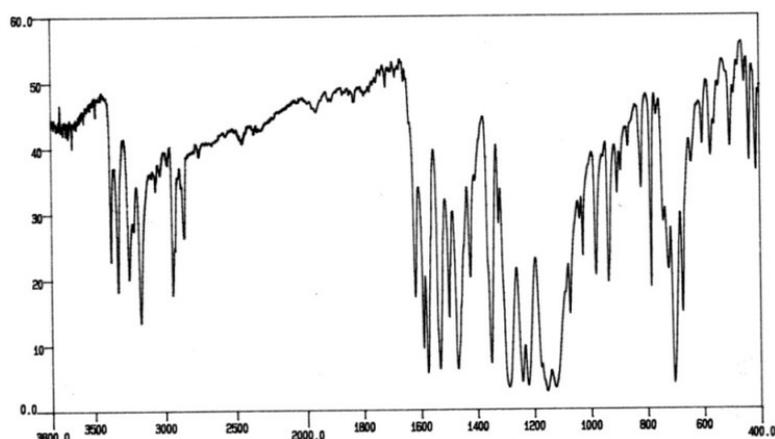


Рис.2. ИК спектр комплексного соединения $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$.

Таблица 3

Параметры ИК спектров комплексных соединений Ni(II) на основе бензоилгидразонов 2-перфтораилциклоалканонов (II)

Соединение	NH_3	C-H	C=N	N=C-C=N	N=C-O^-	N-N	Ni-O
$\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$	3354	2975	1600	1525	1494	1068	483
$\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$	3358	2976	1605	1531	1489	1075	487
$\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$	3357	2977	1599	1528	1484	1070	488
$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$	3359	2976	1595	1530	1486	1070	485
$\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$	3350	2975	1597	1526	1485	1073	483

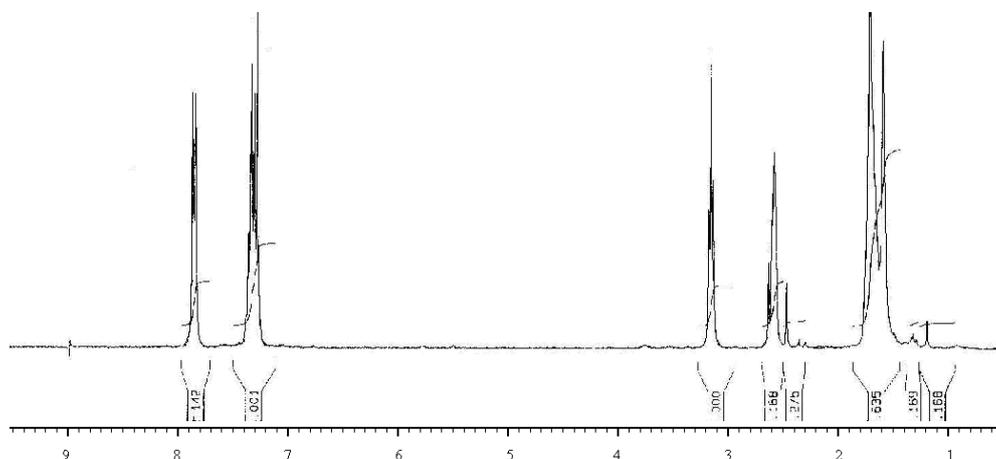


Рис. 3. Спектр ПМР комплекса $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ (II) в растворе CDCl_3

Замещение NH_3 или $\text{P}(\text{ure})$ на $\text{P}(\text{u})$ сильно отражается в спектре ПМР комплекса $\text{NiL}^1 \cdot \text{P}(\text{u})$. В этом случае наблюдается смещение сигналов протонов $-\text{CH}_2-$ звеньев на 0,09-0,1 м.д. в область слабого поля, что объясняется образованием дативной связи $d-\pi$ -типа между d -электронами Ni(II) и π -орбиталями $\text{P}(\text{u})$. Более сложно влияет на сдвиги сигналов замещение донорных оснований на PPh_3 . Это вытекает из того, что PPh_3 проявляет донорные и акцепторные особенности, образуя дативную связь $d-d$ -типа. ПМР спектры $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ - $\text{NiL}^{12} \cdot \text{NH}_3$ во многом идентичны со спектром $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ (табл.4).

С целью однозначного установления строения комплексов $\text{NiL}^1 \cdot \text{A}$ - $\text{NiL}^{12} \cdot \text{A}$ ($\text{A}=\text{NH}_3, \text{P}(\text{ure}), \text{P}(\text{u}), \text{PPh}_3$) и проверки сделанных версий о кольчато-цепной перегруппировке лигандов (I) в процессе комплексообразования,

нами предпринято исследование РСА соединения $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3 - \text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_2\text{F}_3\text{Ni}$, судя по результатам, структура имеет плоско-квадратное строение с двумя практически плоскими пяти- и шестичленными металлоциклами (рис. 1г, табл. 2). Атом никеля незначительно отклоняется от «средней» плоскости металлоциклов, на $-0,0546 \text{ \AA}$ и на $-0,0046 \text{ \AA}$. Пяти- и шестичленные металлоциклы почти копланарны, двугранный угол между ними равен $3,62^\circ$.

Таблица 4

Данные спектров ПМР комплексов $\text{NiL}^n \cdot \text{NH}_3$ (II) в растворе CDCl_3 (δ , м.д.)

Соединение	$(\text{CH}_2)_n$	$\text{CH}_2 - \text{C}=\text{N}$	C_6H_5	Сигналы от протонов А
$\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$	1,54; 1,62	3,12	7,31 м.; 7,86 м.	2,51
$\text{NiL}^1 \cdot \text{Pipe}$	1,55; 1,63	3,15	7,28 м.; 7,74 м.	1,65 м.; 2,34 м.; 3,36 м.
$\text{NiL}^1 \cdot \text{Py}$	1,55; 1,71	3,24	7,32 м.; 7,70 м.	7,46 м.; 7,70 м.; 8,56 м.
$\text{NiL}^1 \cdot \text{PPh}_3$	1,52; 1,60	3,18	7,44 м.; 7,76 м.	7,52 м.; 7,72 м.; 8,24 м.
$\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$	1,54; 1,63	3,14	7,28 м.; 7,82 м.	2,50
$\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$	1,53; 1,64	3,13	7,30 м.; 7,80 м.	2,50
$\text{NiL}^4 \cdot \text{NH}_3$	1,54; 1,63	3,13	7,30 м.; 7,81 м.	2,50
$\text{NiL}^5 \cdot \text{NH}_3$	1,55; 1,67	3,14	7,32 м.; 7,83 м.	2,52
$\text{NiL}^6 \cdot \text{NH}_3$	1,54; 1,66	3,14	7,31 м.; 7,82 м.	2,52
$\text{NiL}^7 \cdot \text{NH}_3$	1,53; 1,64	3,13	7,31 м.; 7,82 м.	2,52
$\text{NiL}^8 \cdot \text{NH}_3$	1,52; 1,63	3,12	7,30 м.; 7,80 м.	2,51
$\text{NiL}^9 \cdot \text{NH}_3$	1,56; 1,65	3,15	7,33 м.; 7,85 м.	2,56

ИК спектры комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) с одноименными лигандами идентичны друг другу, аналогия строения этих металлохелатов, вытекает из анализа спектров.

Комплексные соединения Cu(II) были изучены методом ЭПР спектроскопии в твердом состоянии и в растворах толуола и CHCl_3 при 298 К. Они имеют изотропные спектры ЭПР в растворах, характерные для моноядерных комплексов Cu(II) с четырьмя линиями СТС различной ширины и интенсивности, согласно закону Брейта-Раби. Это свидетельствует о плоско-квадратном строении координационного узла Cu(II) с *транс*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$ набором атомов. Например, спектр ЭПР комплекса $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ имеет следующие параметры: $g=2,099$, $a_{\text{Cu}}=89,53 \text{ э}$, $a_{\text{N}}=12,81 \text{ э}$ (рис. 4а, табл. 5). Плохое разрешение ДСТС от двух неэквивалентных атомов азота, по видимому, объясняется сильным уширением линий ДСТС под влиянием атомов фтора R^{F} , соседствующего с металлоциклом иона Cu(II) .

При переходе от неполярных растворителей к полярным, таким как Ру, ДМСО, ДМФА, приводит к изменениям в спектре ЭПР растворов при комнатной температуре. Наблюдается увеличение g -фактора и уменьшение константы СТС от атомов меди, со смещением спектра в область слабых полей, при увеличении количества пиридина на высокополевой компоненте разрешение ДСТС от двух атомов азота не наблюдается (рис. 4б). Такие изменения вида и параметров спектра ЭПР ($g=2,115$, $a_{\text{Cu}}=69,78 \text{ э}$, $a_{\text{N}}=9,8 \text{ э}$), вызваны, на наш взгляд, изменением координационной сферы за счет дополнительной координации молекулы растворителя.

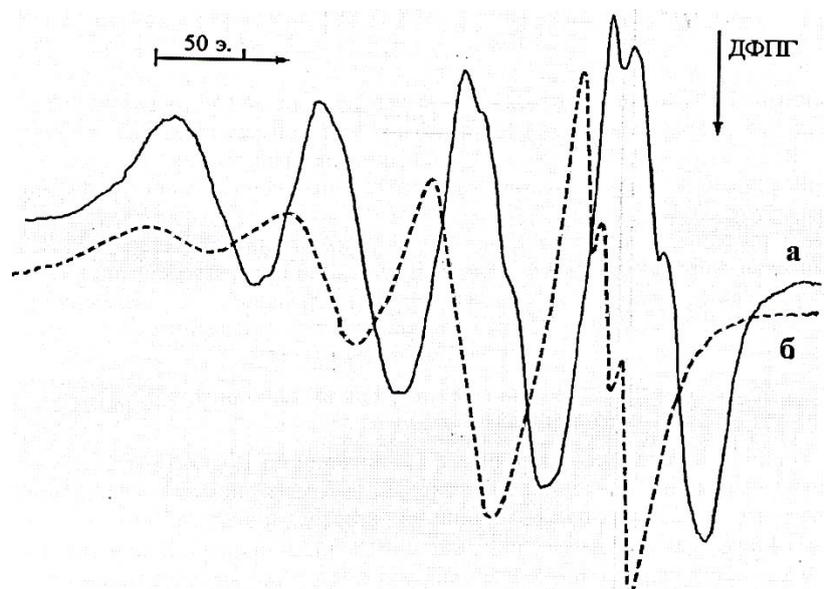


Рис. 4. Спектр ЭПР комплексных соединений (II): $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ в растворе хлороформа (а), $\text{CuL}^4 \cdot \text{NH}_3$ в растворе пиридина (б) при 298 К.

Таблица 5

Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) строения II в растворе толуола при комнатной температуре

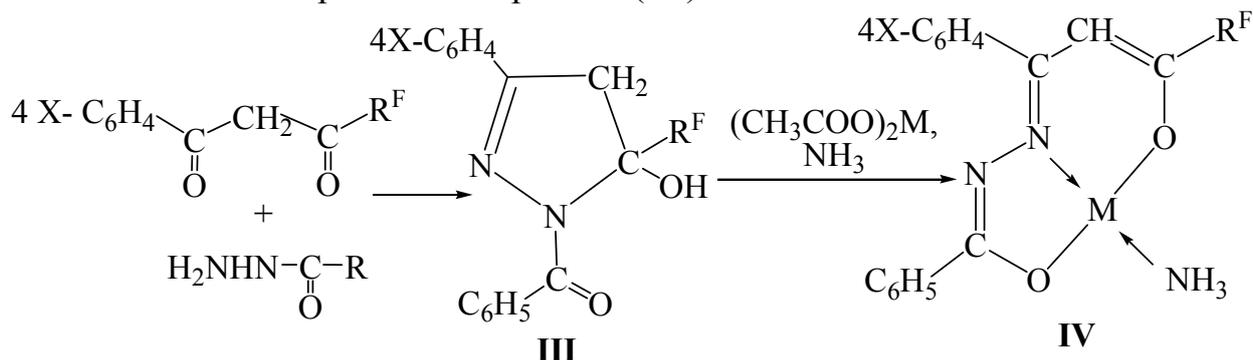
Соединение	$g, \pm 0,001$	$a_{\text{Cu}}, \pm 0,01 \text{ э}$	$a_{\text{N}^1}, \pm 0,01 \text{ э}$	α^2
$\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$	2,099	89,53	12,81	0,82
$\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$	2,101	87,48	13,02	0,82
$\text{CuL}^3 \cdot \text{NH}_3$	2,104	86,84	13,75	0,82
$\text{CuL}^4 \cdot \text{NH}_3$	2,104	87,82	13,86	0,82
$\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$	2,105	89,90	12,65	0,83
$\text{CuL}^6 \cdot \text{NH}_3$	2,105	89,68	12,42	0,83
$\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$	2,106	88,86	12,78	0,83

Синтез, строение, кристаллическая структура ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов и их комплексов Ni(II) и Cu(II)

Нами изучено взаимодействие ацилгидразонов с 1,3-дикетонами типа $\text{R}^f\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$, в которых одним из концевых заместителей является сильная электрооакцепторная перфторалкильная группа, а вторым арильный цикл. Как показывают результаты исследований, при реакции в мягких условиях в абсолютном метаноле в реакцию вступает $\text{C}=\text{O}$ группа, соседствующая с арильным заместителем (III). Например, в спектре ПМР лиганда H_2L^{13} в растворе DMSO-d_6 имеется один набор сигналов. Наличие двух несимметричных дублетов АВ-системы с $\text{KCCB } J=19,5$ Гц указывает на циклическое строение (III). Это подтверждается наличием сигнала протона ОН-функции при δ 8,39 м.д. Для подтверждения результатов был снят спектр ЯМР ^{13}C в растворе CDCl_3 , где имеется сигнал в виде квартета при δ 93,85 м.д. с $\text{KCCB } 33,9$ Гц и сигнал атома С в положении 3 гетероцикла резонирует при δ 151,31 м.д. Это свидетельствует о реакции конденсации по функции $\text{C}=\text{O}$, соседней с арильным радикалом.

Выводы, сделанные по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии о строении синтезированных органических лигандов, однозначно доказаны нами методом РСА на примере трех кристаллов: бензоилгидразона 1,1,1-трифтор-4-(4-хлор)-фенилбутандиона-2,4 (H_2L^{16}), формилгидразона 1,1,1-трифтор-4-фенилбутандиона-2,4 (H_2L^{20}) и *орто*-гидроксибензоилгидразона 1,1,1-трифторпентандиона-2,4 (H_2L^{21}) (рис. 1 d,e,f, табл. 2.).

Взаимодействием аммиачных растворов ацетатов Ni(II) и/или Cu(II) со спиртовыми растворами лигандов H_2L^{13} – H_2L^{19} (III) в эквимольном соотношении получены комплексные соединения $ML^{13} \cdot NH_3$ – $ML^{19} \cdot NH_3$ (IV). По результатам элементного анализа, данных ИК- и ПМР-спектроскопии комплексам было приписано строение (IV).



$R^F = CF_3$; $R = C_6H_5$; $X = H$ (H_2L^{13}), CH_3 (H_2L^{14}), OCH_3 (H_2L^{15}), Cl (H_2L^{16}); Br (H_2L^{17}); NO_2 (H_2L^{18}); $R^F = C_3F_7$; $X = Cl$ (H_2L^{19}); $R^F = CF_3$; $R = X = H$ (H_2L^{20}).
 $M = Ni(II)$: $NiL^{13} \cdot NH_3$ – $NiL^{19} \cdot NH_3$. $M = Cu(II)$: $CuL^{13} \cdot NH_3$ – $CuL^{17} \cdot NH_3$).

Структуры комплексных соединений (IV) в твердом состоянии однозначно подтверждены результатами РСА. Строение кристаллической структуры $NiL^{19} \cdot NH_3$ ($NiC_{19}H_{13}N_3O_2ClF_7$) показано на рис. 1i, табл. 2. Длины связей $Ni-O(1)$ 1,890(3), $Ni-O(2)$ 1,923(3) и $Ni-N(1)$ 1,903(4), $Ni-N(3)$ 1,961(4) Å. Большая разница между валентными углами $O(1)NiN(1)$ ($94,90^\circ$) и $N(1)NiO(2)$ ($82,03^\circ$) объясняется, на наш взгляд, размерами сопряженных пяти- и шестичленного металлоциклов вокруг центрального иона.

Комплексы $CuL \cdot NH_3$ строения (IV) были синтезированы аналогично, что и комплексы Ni(II). Полная идентичность ИК спектров соединений Ni(II) и Cu(II) с H_2L^{13} – H_2L^{17} свидетельствуют о изоструктурности этих комплексов. В ИК спектре комплекса $CuL^{17} \cdot NH_3$ колебательная частота $\nu_{(C=N)}$ (1607 см^{-1}) по сравнению с ИК спектром свободного лиганда ($\nu_{(C=N)} = 1633 \text{ см}^{-1}$) смещена в область низких частот на 26 см^{-1} . Это позволяет утверждать о координации лиганда к металлу через амидный и β -дикетонный атомы кислорода и азотметиновый атом азота.

Выводы о строении полученных комплексных соединений Cu(II) по результатам ИК спектров были дополнены данными ЭПР спектров. В спектрах ЭПР всех изученных соединений, в частности и для комплекса $CuL^{13} \cdot NH_3$ в растворе при 298 К хорошо разрешается СТС от магнитного взаимодействия спина неспаренного электрона с ядерным спином Cu(II).

Таблица 6

Данные спектров ЭПР комплексов Cu(II) (VI) в растворе толуола при 298 К

Соединение	$\langle g \rangle \pm 0,001$	$a_{Cu}, \pm 0,01$ э.	$a_N \pm 0,1$ э.	α^2	$(\alpha')^2$
$CuL^{22} \cdot NH_3$	2,102	93	11,3	0,85	0,15
$CuL^{23} \cdot NH_3$	2,101	89,9	7,8	0,82	0,18
$CuL^{24} \cdot NH_3$	2,099	92,19	9,4	0,83	0,17
$CuL^{25} \cdot NH_3$	2,104	87,54	12,4	0,82	0,18

В молекуле $CuL^{23} \cdot NH_3$ атом меди находится в центре квадратного полиэдра, состоящего из тридентатного (O,O,N) лиганда $H_2L^{23}(Cu-O(1) 1,900(3), Cu-O(2) 1,940(3), Cu-N(1) 1,913(4) \text{ \AA}$, и атома азота молекулы NH_3 ($Cu-N(3) 1,980(4) \text{ \AA}$). Разница в $0,067 \text{ \AA}$ между длинами связей $Cu-N(1)$ и $Cu-N(3)$ объясняется наличием хелатного эффекта для тридентатного лиганда H_2L^{23} , что согласуется с разностями химических связей аналогичных комплексов. Полиэдр $CuO(1)O(2)N(1)N(3)$ почти плоский, пяти- и шестичленный металлоциклы практически копланарны. Отклонение атомов от средних плоскостей составляет $0,0130$ и $0,0272 \text{ \AA}$ соответственно, двугранный угол между плоскостями металлохелатов равен $1,373^\circ$.

Четвертая глава диссертации «Биологическая активность и каталитические свойства комплексных соединений» посвящена определению биологических и каталитических свойств полученных комплексов.

Синтезированные комплексные соединения испытаны на биологическую активность, среди которых $NiL^2 \cdot NH_3$, $CuL^2 \cdot NH_3$, $NiL^{26} \cdot NH_3$, $CuL^{26} \cdot NH_3$ эффективно влияют на снижение грибковых заболеваний и стимулируют повышение урожайности и качество волокна хлопка-сырца.

При изучении ингибирующей активности 14 реагентов к шести фитопатогенам (*Fusarium solani*, *Fusarium galena*, *Fusarium laher*, *Fusarium melini*, *Fusarium oxysporium*, *Vertisilium dalhliae*) определено, что 12 реагентов подавляли рост гриба *Fusarium solani* на 100 %, 11 – *Fusarium laher*, 8 – *Fusarium galena*, 6 – *Fusarium oxysporium*, 3 – *Vertisilium dalhliae*.

В ходе проведенных исследований по определению каталитических свойств было установлено, что синтезированные комплексы $CuL \cdot NH_3$, проявляют большие каталитические свойства в реакциях присоединения геминальных галогенопроизводных к диеновым углеводородам, по сравнению с комплексами $CuL \cdot Py$ и $CuL \cdot Pipe$, использование которых в качестве катализаторов позволило смягчить условия проведения процессов синтеза без специальных растворителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Осуществлен синтез фторированных β -дикетонов, 27 новых полидентатных органических лигандов и 44 комплексных соединений никеля(II) и меди(II) на их основе. Методами элементного анализа, ИК-, ЯМР спектроскопии и РСА установлены состав и строение индивидуальных тридентатных лигандов в кристаллическом состоянии и в растворе.

2. Тридентатный хелатирующий лиганд – продукт конденсации бензоилгидразида с 2-трифторацетилпентанолоном в твердом состоянии и в растворе имеет линейное енгидразинное строение, а увеличение цепочки $(\text{CH}_2)_n$ хотя-бы на 1 атом С, приводит к тому, что эти лиганды в твердом состоянии и в растворе неполярных растворителей находятся в циклической 5-гидроксипиразолиновой форме.

3. При комплексообразовании, независимо от строения исходных лигандов, они претерпевают кольчато-цепную таутомерию, существенно изменяется распределение электронной плотности; дважды депротонированные остатки лигандов образуют тридентатно-координационную сферу вокруг центрального иона с сопряженными пяти- и шестичленным металлоциклами псевдоароматической природы. Методами ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопии и РСА установлено, что металлоциклы комплексов Ni(II) и Cu(II) имеют плоско-квадратное строение с набором *транс*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$ донорных атомов.

4. Применение медь и никельсодержащих препаратов снижает заболевания вертициллезным и фузариозным вилтом на слабозасоленных и вилтовых почвах в Бухарской области, сокращает сроки созревания урожая, улучшает рост и развитие хлопчатника, повышает урожайность и качество волокна хлопка-сырца.

5. Выявлена высокая каталитическая активность ряда комплексов Cu(II) в реакциях присоединения геминальных галогенпроизводных с диеновыми соединениями. Показано, что наибольшую каталитическую активность проявляют комплексы Cu(II) с дополнительно координированными молекулами аммиака по сравнению с пиридином и пиперидином.

6. Выращены монокристаллы для 6 новых лигандов, 4 комплексных соединений и их строение доказано методом РСА. Данные 7 структур из 10 изученных монокристаллов депонированы в Кембриджском банке структурных данных.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc27.06.2017.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

BUKHARA STATE UNIVERSITY

AVEZOV KUVONDIK

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEXES
Ni(II) AND Cu(II) ON THE BASIS OF DERIVATIVES FLUORINATED
β-DIKETONES**

02.00.01 - Inorganic chemistry

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

Tashkent - 2018

The title of the doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.2.PhD/K50.

The dissertation has been carried out in the Bukhara State University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online of Scientific council www.ik-kimyo.nuuz.uz. and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyo.net.uz.

Scientific leader:	Umarov Bako Doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	Kadirova Shakhnoza Doctor of chemical sciences, dotsent Fatkhullayeva Muyassar Candidate of chemical sciences, dotsent
Leading organization:	Institute of the general and inorganic chemistry

The defense of the dissertation will take place on «_____» _____ 2018 in «_____» at the meeting of Scientific council DSc 27.06.2017.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University street 4. Ph.: (99871) 227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail:chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registred at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №_____ (Address: 100174, Tashkent, University street 4. Ph.: (99871) 227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: nauka@nuu.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on «_____» _____ 2018 year
Protocol at the register № _____ dated «_____» _____ 2018 year

X. Sharipov
Chairman of the Scientific council for
awarding of the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

D. Gafurova
Scientific secretary of the Scientific council
for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences

N. Parpiyev
Chairman of the Scientific seminar under Scientific
council for awarding the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor, academic

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work is synthesis of fluorinated polydentant ligands and their complexes with ions of Ni(II) and Cu(II), and determination of structures and properties.

Scientific novelty of the research is as follows:

The new 27 organic ligands and 44 intercomplex compounds on their base were synthesized for the first time;

single crystals of 6 ligands and 4 complexes were grown, their molecular and crystal structures were determined;

method of synthesis of fluorinated β -diketones by LiH was developed for the first time;

systematic data about regio-oriented reactions of fluorinated 1,3-diketones with acylhydrazines and structural factors for obtaining some individual regioisomers were determined;

it was determined that central ion of 3d-metals in chelat compounds and double deprotonated residues of ligands form five and six-membered metallocycles;

formation of a d- π -dative bound between d-electrons of nickel and copper atoms with π -orbitals of a monodentant Py ligand was proved.

Implementation of research results. Based on obtaining scientific results on synthesis, compositional determination, properties of complex compounds of Ni(II) and Cu(II) with derivatives of fluorinated β -diketones:

data about crystal structures of ligands: benzoylhydrazones of 2-trifluoroacetyl-cyclopentanone – H_2L^1 and 2-pentafluoropropionyl-cyclohexanone – H_2L^6 , *ortho*-hydroxybenzoylhydrazone of trifluoroacetylacetone – H_2L^{21} , the complex of nickel based on benzoylhydrazone of 2-trifluoroacetyl-cyclohexanone – $NiL^2 \cdot NH_3$ were included in International Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, certificates No. 1586402 and 1586403 from November 19, 2017). As a result the new compounds included in database were used at synthesis of analogical compounds.

Information on the crystal structure of complex connections: on the basis of benzoylhydrazone trifluoroacetyl-(*para*-brombenzoyl) methane – $CuL^{17} \cdot NH_3$, benzoylhydrazone heptafluorobuthiryl(*para*-chlorbenzoyl)-methane – $NiL^{19} \cdot NH_3$, *para*-methylbenzoylhydrazone trifluoroacetyl-2-thenoylmethane – $CuL^{23} \cdot NH_3$ were included in International Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, certificate No.1045841 from January 27, 2015). These scientific results allowed to usage presented data for targeted synthesis of complex compounds on the basis of the new fluorinated ligands;

complex compounds of Ni(II) and Cu(II) on the basis of fluorinated ligands were used for determination of fungicidal activity on growing and development of phytopathogenes (*Fusarium solani*, *Fusarium galena*, *Fusarium laher*, *Fusarium melini*, *Fusarium oxysporium*, *Vertisilium dalhliae*) at project $\Phi A-A9-T110$ “Development of obtaining technology of preparations of hydrolytic enzymes mycelial fungus destruction of cellular walls of phytopathogenes” (certificate

ФТА-02-11/1207 of Agency of a science and technology of Republic Uzbekistan from November 29, 2017). As a result, drugs were created for protection and stimulating of plant growth in agriculture.

Structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consisted from an introduction, four chapters, conclusion, list of the used literature and supplement. The volume of the dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Аvezов Қ.Ғ. Перфторалкилли β-дикетон ҳосилалари ва комплекс бирикмалари (монография).- Тошкент.- Дизайн-Пресс нашриёти.- 2013.- 332 бет.

2. Avezov K.G., Yakimovich S.I., Umarov B.B. et al. Nickel(II) Complexes Based on Products of Condensation of Aroyl-(perfluoroacyl)methanes with Benzoylhydrazine // Russian J. of Coord. Chem.- 2011.- Vol. 37.- No 4.- P. 275-280. (02.00.01., №6). (№40, Research Gate. IF-0,547)

3. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A., Sevinchov N.G., Parpiev N.A., Aleksandrov G.G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) Complex Based on 2-Trifluoroacetylcycloalkanone Benzoylhydrazones // Russian J. of Coord. Chem.- 2014.- V. 40.- No 7.- P. 474-477. (№40, Research Gate. IF-0,484).

4. Avezov K.G., Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V., Parpiev N.A. Copper(II) Complexes Based on 2-Thenoyltrifluoroacetone Aroyl Hydrazones: Synthesis, Spectroscopy, and X-ray Diffraction Analysis // Russian J. of Coord. Chem.- 2016.- Vol. 42.- No 7.- P. 470-475. (№40, Research Gate. IF-0,541).

5. Аvezов К.Ғ., Умаров Б.Б. Синтез, ИК и ЯМР спектроскопия комплексов никеля(II) на основе бензоилгидразонов 2-перфторацетилциклоалканонов // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2016.- №12 (30).- С. 45-49 (№2, 02.00.01.)

6. Аvezов К.Ғ., Умаров Б.Б. Синтез, строение и кристаллическая структура ацилгидразонов ароилперфторацетилметанов // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2017.- №1 (31).- С. 61-66 (02.00.01., №2)

7. Аvezов К.Ғ., Умаров Б.Б. Комплексы меди(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов: синтез, ИК, ЭПР спектроскопия и РСА // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2017.- №2 (32).- С. 39-43 (02.00.01., №2)

II бўлим (II часть; II part)

8. Аvezов К.Ғ., Умаров Б.Б. ИК и ЭПР спектры комплексов ванадила(II) на основе ацилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // European Journal of Technical and Natural Sciences.-Vienna.- № 4.- 2016.- P. 47-51.

9. Аvezов К.Ғ., Умаров Б.Б. Синтез и структура комплексов меди(II) на основе бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов // European Journal of Technical and Natural Sciences.-Vienna.- № 4.- 2016.- P. 51-56.

10. Avezov K.G., Umarov B.B., Talipov S.A., Kunafiev R.J., Ibragimov B.T. (5-Hydroxy-3-methyl-5-trifluoromethyl-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl)(2-hydroxyphenyl)-methanone // IUCrData (datareports).- 2016.- V. 1.x160316

11. Умаров Б.Б., Аvezов К.Ғ., Якимович С.И., Зерова И.В., Турсунов М.А., Парпиев Н.А. Синтез комплексных соединений меди(II) с ароилгидразонами фторсодержащих 1,3-дикетонов. // Тез. докл. IV

Международного Симпозиума по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургские встречи».-ISPM–IV.- Санкт-Петербург.- 2002.- С. 318.

12. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б. Таутомерия продуктов конденсации ацилгидразинов с ароилтрифторацетилметанами // Иқтидорли талабаларнинг илмий мақолалари ва тезислари тўплами.- Бухоро.- БухДУ.- «Кичик академия» .- 2002 .- 47-53 бетлар.

13. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И. Зерова И., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А. Ароилтрифторацетилметанлар ацилгидразонларининг таутомерияси // Тез.докл. I Республиканской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» .- 23-25-апреля 2002 .- Термез.- ТермГУ.- С. 78.

14. Умаров Б.Б., Минин В., Севинчов Н.Г., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Ароилтрифторацетилметан ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг синтези ва тузилиши // Тез.докл. I Республиканской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» .- 23-25-апреля 2002 .- Термез.- ТермГУ.- С. 183.

15. Умаров Б.Б., Якимович С.И., Аvezов К.Г., Турсунов М.А., Парпиев Н.А. Исследование методом ЯМР бензоилгидразонов трифторацетил-ц-пента-, ц-гекса- и ц-гептанона // «Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси» Республика илмий-амалий конференцияси тезислари тўплами.- 2002 йил 28-29 ноябрь.- Тошкент.- 154-156 бет.

16. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Комплексные соединения никеля(II) бензоилгидразонов 2-трифторацетилпроизводных циклических кетонов // «Ўзбекистонда кимё таълими, фани ва технологияси» Республика илмий-амалий конференцияси тезислари тўплами.- 2002 йил 28-29 ноябрь.- Тошкент.- 156-157 бет.

17. Умаров Б.Б., Мардонов У.М., Якимович С.И., Аvezов К.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Применение производных фторированных β-дикетонов в качестве экологически безвредных реагентов // Сборник материалов междунаучно-практической конференции «Проблемы экологии в сельском хозяйстве».- Бухара.- БухГУ.- 28-29 декабря 2003.- С. 398-400.

18. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Эргашов М.Я., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном 1,1,1,2,2,3,3-гептафтор-6-(*para*-хлорфенил)-гександиона-4,6 // Тезисы докладов IV Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов РСНЭ-2003 .- Москва.- ИК РАН.- 17-22 декабря 2003.- С. 157.

19. Аvezов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А., Адизов Н.Н. Синтез и таутомерия бензоилгидразонов 2-трифторацетилциклоалканонов // Акад. С.Ю. Юнусов хотирасига бағишланган илмий анжуман дастури ва маърузаларининг қисқа мазмуни.- Тошкент.- ЎЗР ФА ЎМКИ.- 2005 йил 18 март.- Б. 19.

20. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Мардонов У.М., Якимович С.И., Зерова И.В., Александров Г.Г., Парпиев Н.А. Синтез, ЯМР спектроскопия и РСА комплексов никеля(II) с бензоилгидразами 2-трифторацетилциклоалканонов // Тезисы докл. XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии.- Кишинёв.- 20-24 июня 2005.- С. 200-201.

21. Мардонов У.М., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Минин В.В., Якимович С.И., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Синтез и ЭПР спектроскопия комплексов меди(II) и ванадила (II) с бензоилгидразами 2-трифторацетилциклоалканонов // Тезисы докладов XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии Кишинёв.- 20-24 июня 2005.- С. 426 – 427

22. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кучкарова Р.Р., Нарзиева С.О., Адизов Н.Н., Курбонова Ф., Кузиева М.Э. Комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов // Тез. докл. III Межд. конф. по молекулярной спектроскопии Самарканд.- СамГУ 29-31 мая 2006 .- С. 105-106.

23. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Комплексные соединения цинка на основе ацилгидразонов 1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетона // Материалы Республиканской научно-технической конференции «ISTIQLOL» (с международным участием).- Навоий.- НавГТИ.- 25–27 сентября 2007.- С. 241.

24. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Парпиев Н.А. Фтортутган 1,3-дикетонларнинг ацилгидразонлари ва улар асосида олинган комплекс бирикмаларнинг кристалл тузилиши // «Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий конф. матер.- 1-кисм, Урганч, УрДУ, 2011 й. 6-7 апрель, 5-7-бетлар

25. Умаров Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Александров Г.Г., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура бензоилгидразонов 2-полифторацетилциклоалканонов Материалы VII Межд. Симпозиума «Фундаментальные и прикладные проблемы науки».- 11-13 сентября 2012.- Москва.- РАН.- 2012.- Т. 3.- С. 23-32.

26. Кобраков К.И., Парпиев Н.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Фторли β-дикетонлар ацилгидразонлари комплекс бирикмаларининг каталитик хоссалари // «Бухоро университети илмий ахбороти» журналы.- 2012.- № 4.- Б. 4-7.

27. Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В., Парпиев Н.А. Синтез и кристаллическая структура комплексов меди(II) на основе ароилгидразонов 2-теноилтрифторацетилметана. Развитие науки и технологий.- БухИТИ.- 2015 № 4.- С. 27-34.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали
таҳририятида таҳрирдан ўтказилди

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 3. Адади 100. Буюртма №3.

«ЎзР Фанлар академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилди.
100170, Тошкент, Зиёлилар кўчаси, 13-уй.