

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.28.06.2018.К.72.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

ТУРСУНОВ МУРОД АМОНОВИЧ

**АЙРИМ 3d-МЕТАЛЛАРНИНГ КЕТОАЛЬДЕГИД ВА КЕТОЭФИРЛАР
ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ КОМПЛЕКСЛАРИ, УЛАРНИНГ
ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

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

Бухоро – 2019

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

Турсунов Мурод Амонович

Айрим 3d-металларнинг кетоальдегид ва кетоэфирлар ҳосилалари асосидаги комплекслари, уларнинг тузилиши ва хоссалари. 3

Турсунов Мурод Амонович

Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. 21

Tursunov Murod

Complexes of some 3d-metals on the basis of derivatives of the ketoaldehyde and ketoesters, their structure and properties. 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 43

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.28.06.2018.К.72.01
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТУРСУНОВ МУРОД АМОНОВИЧ

**АЙРИМ 3d-МЕТАЛЛАРНИНГ КЕТОАЛЬДЕГИД ВА КЕТОЭФИРЛАР
ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ КОМПЛЕКСЛАРИ, УЛАРНИНГ
ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

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

Бухоро – 2019

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2018.2.PhD/К108 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Бухоро давлат университетида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:

Умаров Бақо Бафоевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Азизов Тохир Азизович
кимё фанлари доктори, профессор
Мардонов Ўктам Мардонович
кимё фанлари номзоди, доцент.

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон Миллий университети

Диссертация химояси Бухоро давлат университети ҳузуридаги PhD.28.06.2018.К.72.01 рақамли Илмий кенгашнинг «___» _____ 2019 йил соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: (+99865) 221-29-14; факс: (+99865) 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

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

Диссертация автореферати 2019 йил «___» _____ кунини тарқатилди.
(2019 йил «___» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Ҳ.Б. Дўстов
Илмий даража берувчи
Илмий кенгаш раиси ўринбосари,
к.ф.д., профессор

Қ.Ғ. Авезов
Илмий даража берувчи Илмий
кенгаш илмий котиби, PhD

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

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда кимёвий технология, биология, тиббиёт, фармакология ва қишлоқ хўжалигида қўлланиладиган комплекс бирикмаларнинг синтези ривожланиб бормоқда. Экин ерлари ҳосилдорлигини пасайиб боришини бартараф этадиган, қишлоқ хўжалиги ўсимликларининг ҳосилдорлигини оширишга ҳисса қўшадиган, атроф-муҳитга салбий таъсир кўрсатмайдиган стимуляторлар яратиш катта аҳамият касб этади.

Жаҳонда кимё саноатида кетоальдегид ва кетоэфирлар ароилгидразонлари асосида комплекс бирикмаларнинг мақсадли синтезини амалга ошириш борасида катализаторлар, ўсимликларни ўстирувчи моддалар, турли микроорганизмларга қарши бактерицид ва фунгицид препаратларни олишда юқори самара берадиган механизмларни ишлаб чиқиш, турли шароитларда реакция селективлигини ошириш зарурдир. Оралиқ металлларнинг комплекс бирикмаларини олиш учун кенг кўламдаги турли терминал ўринбосарлар сақлаган кўпфункционал полидентат лигандларни синтез қилиш муҳим аҳамиятга эга.

Бугунги кунда Республикамизда кимё саноати маҳсулотларини ишлаб чиқариш ва уларни иқтисодийнинг тармоқларига жорий этишга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг Ҳаракатлар стратегиясида¹ «юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хом ашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш», «принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш» ва «мамлакат озиқ-овқат ҳавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш» бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борадаги маҳаллий хомашёлар асосида қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини оширувчи янги турдаги стимуляторлар ишлаб чиқариш, кўплаб металл тузларининг органик лигандлар билан комплекс бирикмалари синтез қилиш, комплексларнинг тузилиши, электрон структураси, реакция қобилияти, физик-кимёвий хоссалари, биологик фаоллигини аниқлаш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасининг кимё саноатини тезкор ривожлантириш чора тадбирлари тўғрисида» ги ПҚ-3983 қарори, 2017 йил 7 февралдаги «2017-2021 йилларда Ўзбекистонни ривожлантириш ҳаракатлар стратегиясининг бешта устувор йўналишлари» ПФ-4947 фармони ва 2017 йил 23 августдаги «2017-2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури тўғрисида» ги ПҚ-3236 қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий

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

хужжатларда 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 органик лигандларни асосида металл комплексларнинг синтези ва тадқиқоти соҳасидаги ишларни амалга ошириш ва ривожлантириш бўйича Н.А. Парпиев, М.А. Азизов, Ҳ.Т. Шарипов, О.Ф. Ходжаев, О.А. Шобилолов, Т.А. Азизов, Ҳ.Х. Тўраев, Ш.А. Кадировалар шуғулланмоқдалар. Ушбу олимлар томонидан янги полидентат кўп функционал лигандлар, шунингдек уларнинг оралик металллар билан комплекслари олинди, уларнинг тузилиши ва хоссалари атрофлича таҳлил қилинди.

Чет эл мамлакатларида бу йўналиш Geraldес С. F., Barros M. T., Agrawal A., Prasad R.N., Dutta R.L., Hamza S.M., Woodruff D. N., Stadler A.-M., Iskander M.F каби олимлар томонидан ривожлантирилди. Улар томонидан кўзланган тузилишдаги лигандлар тутган металлларнинг комплекслари, никель, рух, мис, кобальт, темир, марганец, ванадий каби металллар комплексларининг каталитик ва биологик фаол хоссалари ўрганилди.

МДҲ нинг қатор олимлари координацион бирикмалар кимёсини ривожлантиришда ўзларининг муносиб ҳиссаларини қўшдилар. Даставвал координацион кимё Санкт-Петербургда Л.А. Чугаев раҳбарлигида ривожлантирилди. Кейинчалик бу соҳадаги ишлар унинг издошлари И.И. Черняев, А.А. Гринберг, Ю.Н. Кукушкинлар ривожлантирдилар. Кишинёвда комплексларнинг темплат синтези тадқиқотлари ва унинг ривожини Н.В. Гэрбэлэу томонидан, Ростов-Донда В.А. Коган электронларнинг ўзаро антиферромагнит таъсири тадқиқотларини ривожлантирди, комплекс бирикмаларнинг магниткимёвий тадқиқотлари Ю.А. Буслаев, Г.М. Ларин, В.В. Минин, В.В. Зеленцов, Ю.В. Ракитин, В.М. Новоторцев, К.Н. Зеленинлар томонидан янги босқичга кўтарилди.

Илмий адабиётлар таҳлили шуни кўрсатадики, кетоальдегид ва кетоэфирларнинг азотли ҳосилалари, уларнинг синтези, таутомерияси ва комплекс ҳосил қилувчи қобилияти ҳақидаги маълумотлар тўлиқ эмас, айрим ҳолларда уларнинг координацион бирикмалари мавҳумлигича қолиб кетмоқда, бу эса алоҳида диққатни талаб этади. Бу тадқиқотлар мажмуасини амалга ошириш замонавий физик-кимёвий ва квант кимёвий усулларни моҳирона қўллашни тақазо этади. Натижада комплекслар молекулаларининг электрон ва фазовий тузилишларини ўрганиш оқибатида анча мураккаб тузилишдаги кимёвий бирикмаларнинг *“таркиб-тузилиш-хосса”* боғлиқлиги сабабларини аниқлашга имкон яратди. Адабиётлар таҳлили шуни кўрсатдики, кетоальдегид ва кетоэфирларнинг азотли ҳосилалари ва уларнинг модификацияси ҳақидаги маълумотлар тўлиқ эмас ва зиддиятли таснифга эга, бу бирикмаларнинг таутомерияси ва уларнинг комплекслари етарлича тадқиқ этилмаган.

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

Тадқиқотнинг мақсади Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ионларининг кетоальдегидлар ва кетоэфирлар ароилгидразонлари комплекс бирикмаларини синтез қилиш, тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

гидразон-енгидразин, гидразон-5-гидрокси-2-пиразолин, ҳалқа-занжир, ҳалқа-ҳалқа, ҳалқа-занжир-ҳалқа таутомериясини аниқлаш;

оралиқ металлларнинг янги органик лигандлар билан комплекс бирикмаларини синтези ва уларни олиш методикасини яратиш;

экспериментал маълумотлар, назарий ва амалий тадқиқотлар асосида комплекс бирикмаларининг қўлланилиши бўйича амалий кўрсатмаларни ишлаб чиқариш ва жорий қилишдан иборат.

Тадқиқотнинг объекти сифатида кетоальдегидлар ва кетоэфирларнинг ароилгидразонлари, шунингдек улар асосидаги Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) комплекс бирикмалари танлаб олинган.

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

Тадқиқотнинг усуллари: элемент анализи, ИҚ-, ПМР-, ЭПР спектроскопияси, ЭХМ ёрдамида ЭПР спектрларини тузишнинг назарий усуллари, рентгенструктуравий анализ (РСА) усули.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор β -дикарбонил бирикмалар синтези усуллари ишлаб чиқилган ҳамда янги 24 та органик лиганд ва улар асосида 43 та комплекс бирикма синтез қилинган;

илк бор 5 та лиганд ва 5 та комплекс бирикманинг монокристаллари ўстирилган ҳамда уларнинг молекуляр тузилиши исботланган;

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

Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ионларининг текис-квадрат тузилишли аммиакли комплекс бирикмалари пиридинда эритилганда аммиакнинг пиридинга алмашиши ҳисобидан дастлаб квадрат-пирамидал, сўнгра октаэдрик тузилишга ўтиши ҳамда металлларнинг d-электронлари ва пиридиннинг π -орбитали орасида тескари d- π -датив боғ ҳосил бўлиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Кляйзен конденсациясининг модификацияси ёрдамида β -дикарбонил бирикмалар синтез қилишнинг усуллари ишлаб чиқилган;

стерик омиллар ва кетоэфирлардаги четки ўринбосарларнинг электроманфийлигига боғлиқ ҳолда кислота гидразидлари билан конденсатланиш реакцияси икки йўналишда амалга ошиши мумкинлиги исботланган;

β -дикарбонил бирикмаларнинг ҳосилалари асосида олинган Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) комплексларининг биологик фаоллиги аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Олинган органик лигандларнинг тузилиши ва комплекс ҳосил қилиш хоссалари ИҚ-, ПМР-, ЭПР спектроскопия сингари замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида аниқланди. ЭХМ ёрдамида назарий ЭПР спектрлари тузилди ва экспериментал спектрлар билан солиштирилди. Янги лигандлар ва уларнинг комплексларини тузилиши тўғрисидаги спектрал тадқиқотларнинг хулосалари РСА усулида тўлиқ исботланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти кетоальдегидлар ва кетоэфирларнинг тузилишига боғлиқ ҳолда уларнинг *para*-ҳолатида алкил-, алкокси-, галоген-, нитро-гурӯҳларни сақловчи ароматик кислоталарнинг гидразидлари билан конденсатланиш реакциясининг йўналиши ва оптимал шароитларини аниқлаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ионларининг кетоальдегидлар ва кетоэфирлар билан комплекс бирикмалари фунгицидлар ва ўсимликларнинг стимуляторлари сифатида тавсия этилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) нинг янги β -кетоальдегидлар ва кетоэфирлар ҳосилалари билан комплекс бирикмаларининг синтези, тузилиши ва хоссалари бўйича олинган илмий натижалари асосида:

5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота этил эфирининг бензоилгидразони – H_2L^{21} ва унинг асосида $NiL^{21}\cdot NH_3$ комплекси, 3-фенил-3-оксопропаналнинг *para*-метилбензоил гидразони асосидаги комплекси – $NiL^8\cdot Py$, *para*-метоксибензоилсирка альдегиднинг *ortho*-гидроксибензоилгидразони асосидаги – $NiL^{10}\cdot NH_3$ комплексларининг молекуляр структураси маълумотлари Кембриж структур маълумотлар базасига киритилган (*Cambridge Crystallographic Data Centre*нинг 2016 йил 7 октябрдаги 1057268, 1508722, 1508698 ва 1508707 сон маълумотномалари). Натижада янги кетоальдегид ва кетоэфирларнинг ароилгидразонларнинг комплекс бирикмаларини мақсадли синтез қилиш бўйича тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имконини берган.

4-фенил-3-оксопропаналнинг *para*-метилбензоилгидразони – H_2L^8 , 2,4-диоксопентан кислота этил эфирининг бензоилгидразони – H_2L^{11} , 4-фенил-2,4-диоксобутан кислотанинг бензоилгидразони асосидаги – $NiL^{24}\cdot NH_3$ комплексининг молекуляр структураси маълумотлари Кембриж структур маълумотлар базасига киритилган (*Cambridge Crystallographic Data Centre*нинг 2018 йил 1 мартдаги 1826717, 1826710 ва 1826781 сон маълумот-

номалари). Натижада олинган маълумотлар ўхшаш янги бирикмалар синтез қилиш имконини берган.

КА-1 ($\text{NiL}^{10}\cdot\text{NH}_3$), КА-2 ($\text{ZnL}^8\cdot\text{Py}$), КА-3 ($\text{CuL}^7\cdot\text{NH}_3$), КЭ-1 ($\text{NiL}^{23}\cdot 3\text{Py}$), КЭ-2 ($\text{ZnL}^{17}\cdot\text{NH}_3$) ва КЭ-3 ($\text{CuL}^{19}\cdot\text{NH}_3$) препаратлари Бухоро вилояти Жондор тумани “Хатича буви Жондорий” фермер хўжалигининг далаларига жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2018 йил 27 апрелдаги 01/023-53-сон маълумотномаси). Натижада пахта чигитларининг униб чиқиш муддати 13,8% га, кўсакларнинг очилиш вақти 5,7% га қисқариш, ҳосилдорликни 3,2 ц/га га кўпайиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 22 та конференцияда, жумладан, 7 та халқаро ва 15 та Республика анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 28 та илмий иш чоп этилган. Шулардан 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган чет эл журналларида 3 та, Республика журналларида 2 та мақола нашр этилган.

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

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг **“1,3-дикарбонил бирикмалар ҳосилаларининг тузилиши, таутомерияси ва комплекс бирикмалари”** деб номланган биринчи боби турли хил тузилишдаги β -дикарбонил бирикмалар азотли ҳосилалари билан комплекс бирикмаларнинг синтези, тузилишининг таҳлили ва структуравий хусусиятларига бағишланган. Адабиётларнинг танқидий таҳлили натижасида диссертациянинг мақсади ва вазифалари белгилаб олинган.

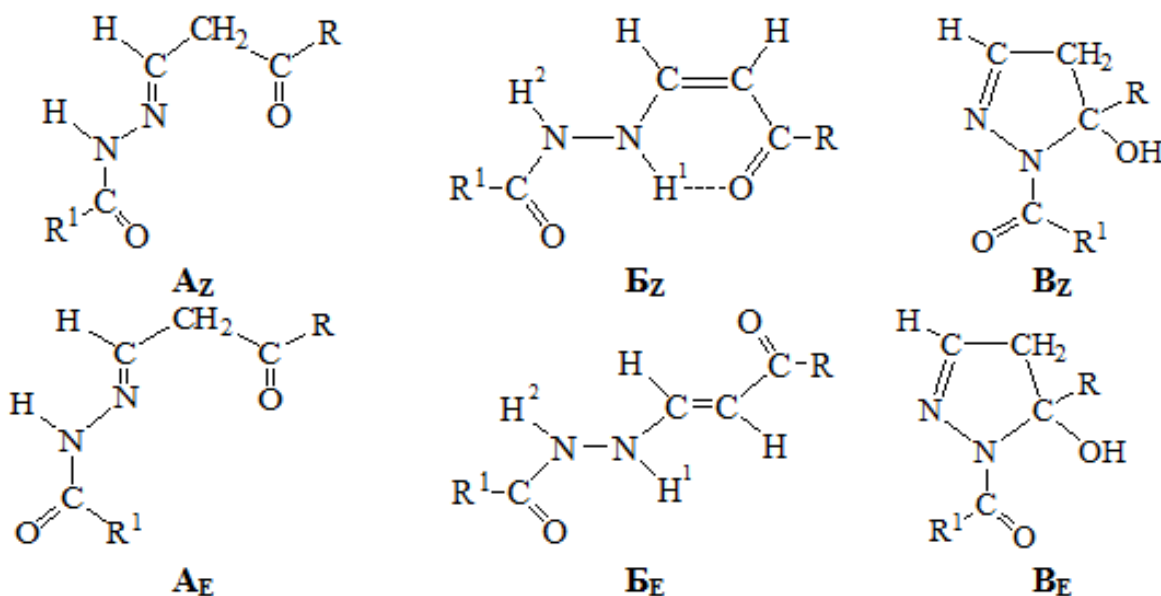
“Кетоальдегид, кетоэфирлар ва уларнинг комплекс бирикмалари синтези” номли иккинчи бобида олинган бирикмаларнинг синтези ва тузилишини аниқлашнинг элемент анализи, магниткимёвий ҳисоблашлар, ИҚ-, ПМР-, ЭПР спектроскопия ва РСА каби усуллари келтирилган.

Диссертациянинг **“Кетоальдегидлар, кетоэфирлар ароилгидразонлари ва улар комплекс бирикмаларининг тузилиши ва таутомерияси”**

номли учинчи боби олинган натижалар муҳокамасига бағишланган. Лигандларнинг тузилиши ва Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ионлари билан комплекс ҳосил қилиши тўғрисида хулосалар чиқарилган.

Кетоальдегидлар ва кетоэфирлар ароилгидразонларининг тузилиши ва реакция қобилиятини ўрганиш, уларнинг ҳалқа-занжирли мувозанати ва комплекс бирикма ҳосил қилиш қобилиятини кўрсатиш учун биз ароилгидразинлар билан 1:1 моляр нисбатда ўзаро таъсирлашуви натижасида олинган формилпинаколин, турли ароилсирка альдегидлари, кетоэфир типидagi 2,4-диоксокарбон кислота метил- ва этил эфирлари каби ҳосилларни ўргандик. Шуниси аниқландики, β-дикарбонил бирикмалар молекуласидаги турли ўринбосарлар нуклеофил агентлар билан конденсатланиш реакцияларини қийинлаштиради.

Ароилгидразинларнинг формилпинаколин ва бензоилсирка альдегиди билан иссиқ эритмалари аралаштирилганда *учламчи*-бутил ва бензоил ўринбосарлари конденсатланиш реакциясининг альдегид карбонилидан боришини кафолатлайди.



$R=C(CH_3)_3$; $R^1=C_6H_5$ (H_2L^1), $n-CH_3OC_6H_4$ (H_2L^2), $n-N(CH_3)_2C_6H_4$ (H_2L^3), $m-NO_2C_6H_4$ (H_2L^4), $n-NO_2C_6H_4$ (H_2L^5), $n-CH_3C_6H_4$ (H_2L^6). $R=C_6H_5$; $R^1=C_6H_5$ (H_2L^7), $n-CH_3C_6H_4$ (H_2L^8), $m-CH_3OC_6H_4$ (H_2L^9), $o-OHC_6H_4$ (H_2L^{10}).

Янги органик лигандлар ($H_2L^1-H_2L^6$)нинг кристалл ҳолатда ва эритмадаги таркиби ва тузилиши элемент анализи, ИҚ-, ПМР-, ЭПР спектроскопияси ва РСА усулида аниқланди. Эркин лиганднинг ИҚ спектрида 1720 см^{-1} атрофидаги валент тебранишлари туташмас $C=O$ боғлари, қолган ютилишлар бензоил ўринбосарининг $C=O$ ва 3215 см^{-1} соҳада кузатиладиган $\nu_{(N-H)}$ борлиги кристалл ҳолатда гидразон (А) тузилишга эга эканлигидан далолат беради. $H_2L^1-H_2L^6$ лигандлардан фарқли равишда, ПМР спектроскопияси параметрлари таҳлилига кўра бензоилсирка альдегиднинг ароилгидразидлар билан конденсатланиш реакцияси маҳсулотлари ($H_2L^7-H_2L^{10}$) эритмада чизиқли Е-

гидразон (A_E) ва E-енгидразин (B_E ва B_Z) шаклларни намоён қилади (1-жадвал).

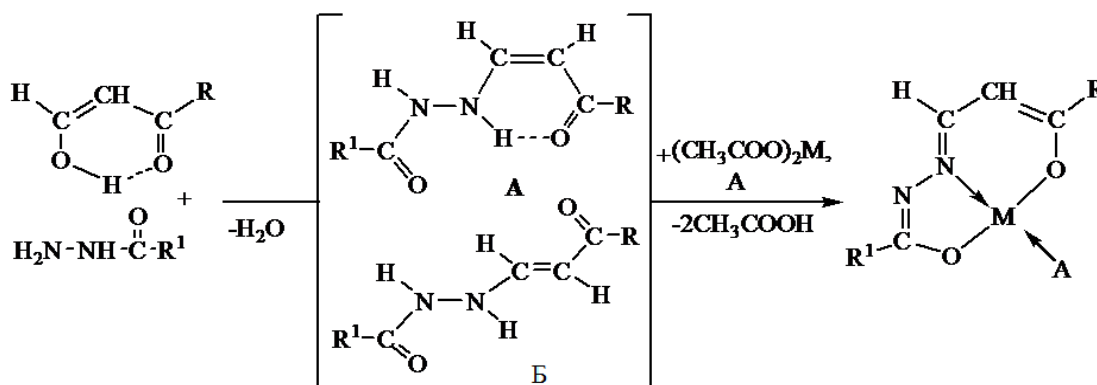
1-жадвал.

Формилпинаколин ва бензоилсирка альдегиди ароилгидразонларининг H₂L¹–H₂L¹⁰ ДМСО-d₆ эритмасидаги ПМР спектри параметрлари (298 К)

Бирик-малар	A _Z -шакл		B _Z -шакл			R	R ¹ протонлари	
	CH ₂	NH	CH	NH ¹	NH ²		X	C ₆ H ₄
H ₂ L ¹	3,65	11,02	5,28	11,65	11,11	1,15	7,42; 7,49; 7,65	
H ₂ L ²	3,64	11,04	5,27	11,29	10,94	1,17	3,16	7,05; 7,24;
H ₂ L ³	3,63	11,04	5,25	11,26	10,91	1,19	3,05	7,13; 7,34;
H ₂ L ⁴	3,67	11,10	5,29	11,79	11,12	1,16	-	7,05; 7,51;
H ₂ L ⁵	3,68	11,01	5,29	11,91	11,10	1,18	-	7,15; 7,48;
H ₂ L ⁶	3,52	10,79	5,21	11,89	11,09	1,12	2,32	7,12; 7,54
H ₂ L ⁷	-	-	5,75	10,05	9,39	7,43; 7,53; 7,80	7,02; 7,32; 7,96	
H ₂ L ⁸	-	-	5,83	10,11	9,47	7,32; 7,65; 8,02	2,42	7,06; 7,49
H ₂ L ⁹	-	-	5,74	11,16	9,42	7,28; 7,73; 7,90	3,06	6,95; 7,34;
H ₂ L ¹⁰	-	-	5,73	10,12	9,45	7,28; 7,55; 7,95	12,68	7,22; 8,05

Шундай қилиб, кўриб чиқилган маълумотлар β-кетоальдегид тузилишини ўзгартириш, эритувчи табиатининг ўзгариши β-кетоальдегид ароилгидразонлари қаторида турли таутомер мувозанатларни юзага келтириши мумкин. Улардан айримлари ўзаро бир-бирига ўтувчи таутомер, конфигурацион ва конформацион беш хил шаклда бўлади. Бу шакллар барқарорлигининг омили π-р-π-туташиш ҳисобланади. Органик лигандларнинг чизиқли тузилиши тўғрисидаги ИҚ спектроскопияси натижаларини тўлиқ исботлаш учун H₂L⁸ лиганднинг молекуляр тузилиши РСА билан аниқланди (1а-расм, 2-жадвал).

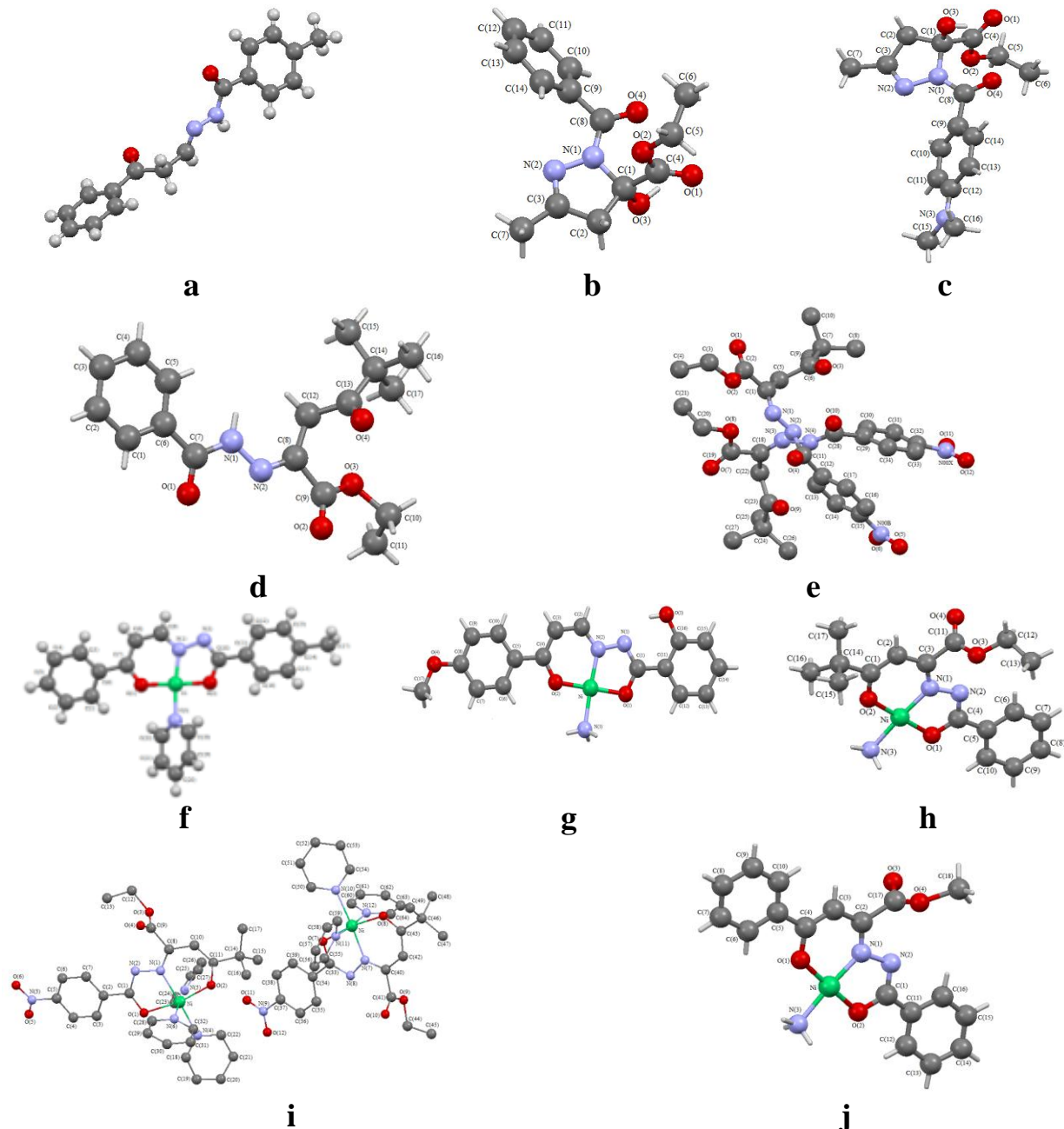
Дастлабки лигандларнинг тузилишига боғлиқ бўлмаган ҳолда металл ацетатлари билан таъсирлашуви натижасида улар икки қарра депротонланади ва ML·NH₃ тузилишдаги комплекс бирикмалар ҳосил бўлади.



M=Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺: (NiL¹·NH₃–NiL⁵·NH₃); (NiL⁷·NH₃), (NiL⁷·Py), (NiL⁸·Py), (NiL¹⁰·NH₃), (ZnL⁷·NH₃), (CuL¹·NH₃), (CuL³·NH₃), (CuL⁴·NH₃), (CuL⁶·NH₃), (CuL⁷·NH₃), (CuL⁷·Py), (CuL⁹·Py). A=NH₃, Py.

Аммиакли комплекс бирикмаларнинг органик эритувчиларда яхши эришини ва сувда эримаслигини қайд этамиз. NiL⁷·NH₃ таркибли аммиакли комплекс бирикманинг минимал миқдордаги пиридинда эритилиши натижа-

сида $\text{NiL}^7 \cdot \text{Py}$ комплекс бирикмаси олинди. Бу комплекс бирикма ИҚ спектри-нинг 1640 см^{-1} дан юқори соҳада эркин $\text{C}=\text{O}$ -гуруҳнинг валент тебраниш-ларига тааллуқли ютилиш чизиғи кузатилмайди. Ўртача ва юқори интенсив-ликдаги $1580\text{-}1585$, $1530\text{-}1540$, $1470\text{-}1480$, $1420\text{-}1430$ ва $1395\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ соҳа-ларда кузатилган ютилиш чизиқлари беш ва олти аъзоли туташ металлҳалқа-лар валент ва валент-деформацион тебранишларига мувофиқ келади.



1-расм. Молекуляр структуралар: H_2L^8 -а, H_2L^{11} -б, H_2L^{13} -с, H_2L^{21} -д, H_2L^{23} -е, $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ -ф, $\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$ -г, $\text{NiL}^{21} \cdot \text{NH}_3$ -ҳ, $\text{NiL}^{23} \cdot 3\text{Py}$ -и, $\text{NiL}^{24} \cdot \text{NH}_3$ -ж.

$\text{NiL}^7 \cdot \text{Py}$ ва $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрларидаги $3200\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ соҳада аммиак учун хос бўлган тебраниш частоталари кузатилмайди ва 1600 см^{-1} атрофида пиридиннинг $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ чизиқлари пайдо бўлади.

Синтез қилинган Ni(II) ва Zn(II) комплекс бирикмалари турли эритув-чилардаги эритмаларида диамагнит хусусиятларни намоён қилади. ПМР

спектрларининг натижалари ва уларнинг диамагнитизми олинган комплекс бирикмаларнинг текис-квадрат тузилиши тўғрисида хулоса чиқаришга олиб келади.

2-жадвал

Синтез қилинган бирикмаларнинг асосий кристаллструктура параметрлари

Параметрлар	NiL^8	NiL^{11}	NiL^{13}	NiL^{21}	NiL^{23}
M_r	280.32	276.29	319.06	318.36	363.37
$a, \text{Å}$	15,6942(13)	14,1683(5)	7,9240(11)	9,6114(10)	8,2439(5)
$b, \text{Å}$	12,1515(13)	8,28854(18)	8,2192(9)	9,6114(10)	11,4752(10)
$c, \text{Å}$	8,0046(10)	25,5886(9)	13,987(2)	18,599(2)	20,8800(13)
$\alpha, ^\circ$	90	90	81,081(11)	90	90,00
$\beta, ^\circ$	99,853(9)	111,457(4)	81,939(12)	90	95,597(5)
$\gamma, ^\circ$	90	90	62,199(13)	90	90,00
$V, \text{Å}^3$	1504,0(3)	2796.71 (15)	1715,2(4)	1715,2(4)	1965,8(2)
$\rho(\text{хис.}), \text{г/см}^3$	1,468	1,477	0,615	0,615	0,614
Z	4	2	2	2	2
Фазовий гуруҳ	$P2_1/c$	$C2/c$	$P-1$	$P4_3$	$P1\ 2/n1$
Сингония	Моноклин.	Моноклин.	Моноклин.	Тетрагонал.	Моноклин.
Параметрлар	$\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$	$\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$	$\text{NiL}^{21} \cdot \text{NH}_3$	$\text{NiL}^{23} \cdot 3\text{Py}$	$\text{NiL}^{24} \cdot \text{NH}_3$
M_r	416.11	386.05	392.09	1314.72	398.06
$a, \text{Å}$	9.3151 (9)	10.3837(9)	11.9969 (8)	9,5826(5)	13,972(3)
$b, \text{Å}$	10.5675 (11)	8.2502(6)	8.5818 (4)	14,1432(6)	8,9284(19)
$c, \text{Å}$	11.9266 (7)	19.630(2)	18.1740 (13)	26,1557(13)	15,282(2)
$\alpha, ^\circ$	112,030(7)	90.00	90	76.300(4)	90
$\beta, ^\circ$	92.227 (6)	98.658(11)	92.209(6)	89,447(4)	100,751(18)
$\gamma, ^\circ$	115.341 (10)	90.00	90	73.234(4)	90
$V, \text{Å}^3$	955,33(17)	1662.5(3)	1869.7 (2)	3291.0(3)	1873.0 (6)
$\rho(\text{хис.}), \text{г/см}^3$	1,663	1,447	1.393	1,327	1,481
Z	2	4	4	2	4
Фазовий гуруҳ	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	P	$P2_1/c$
Сингония	Триқлин.	Моноклин.	Моноклин.	Триқлин.	Моноклин.

Ni(II) комплекс бирикмаларининг текис-квадрат тузилиши тўғрисида ИҚ ва ПМР спектроскопияси натижалари бўйича чиқарилган хулосаларни тасдиқлаш учун метанол ва хлороформ аралашмасидан қайта кристаллаш орқали $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ ва $\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$ монокристалларини ажратиб олдик. Рентген-структуравий тадқиқотлар “*Xcalibur, Oxford Diffraction*” автоматик дифрактометрида ўтказилди. $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ кристаллари (1f-расм, 2-жадвал) триқлин, $\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$ —моноклин (1g-расм, 2-жадвал) ҳолатда. Иккала молекулада ҳам икки қарра депротонланган лигандлар қолдиғи бир хил тридентат-хелат функцияни бажаради. Никель атомидаги тўртинчи координацион ўринни $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ да пиридин молекуласи, $\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$ да эса аммиак эгаллайди.

Бир хил лигандлар билан олинган Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг ИҚ спектрлари таҳлили уларнинг тузилиши бир-бирига мос келишини кўрсатади.

Лиганд гидразон фрагментининг Cu(II) комплекс бирикмалари электрон хоссаларига таъсири толуол ёки хлороформ эритмасида ва хона ҳароратида ЭПР усули билан ўрганилди. Бу комплекс бирикмалар изотроп

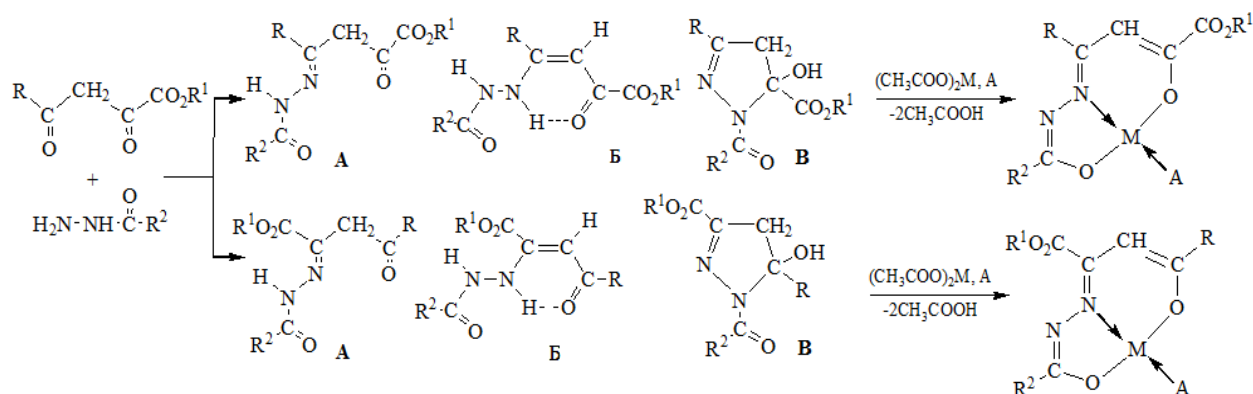
спектрларга эга бўлиб, моноядроли Cu(II) комплекс бирикмалари учун характерлидир (3-жадвал).

3-жадвал

Cu(II) комплекс бирикмаларининг толуол эритмасида ва хона ҳароратида олинган ЭПР спектрлари параметрлари

Бирикмалар	$\langle g \rangle, \pm 0,0001$	$a_{Cu}, \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	α^2
$\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$	2,0940	0,0088	0,80
$\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$	2,0947	0,0089	0,81
$\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$	2,0945	0,0087	0,78
$\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$	2,0949	0,0087	0,81
$\text{CuL}^7 \cdot \text{Py}$	2,0887	0,0088	0,77

Биз 2,4-диоксопентан кислота этил эфирининг *para*-алмашинган ароматик карбон кислоталар гидразидлари билан конденсатланиш реакцияси маҳсулотларини синтез қилдик ва ўргандик. Кетоэфирлар асосида олинган (H_2L^{11} – H_2L^{13}) ацилгидразонларнинг таркиби ва тузилиши элемент анализи, ИҚ- ва ПМР спектроскопияси ёрдамида аниқланди:



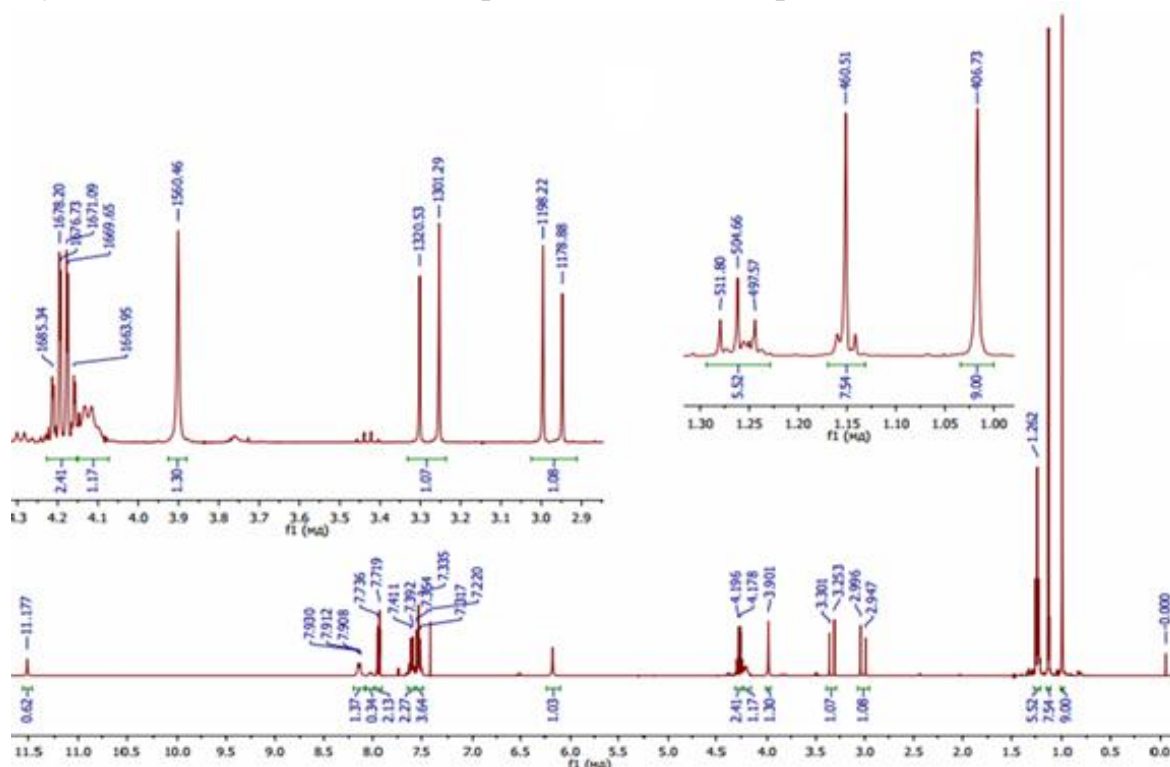
$\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}_4$; $\text{X}=\text{H}$ (H_2L^{11}), NO_2 (H_2L^{12}), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (H_2L^{13}).
 $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}_4$; $\text{X}=\text{CH}_3\text{O}$ (H_2L^{14}), CH_3 (H_2L^{15}), H (H_2L^{16}), Br (H_2L^{17}). $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}_4$; $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (H_2L^{18}), CH_3O (H_2L^{19});
 CH_3 (H_2L^{20}), H (H_2L^{21}), Br (H_2L^{22}), NO_2 (H_2L^{23}). $\text{R}=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$ (H_2L^{23}).
 $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Zn^{2+} , Cu^{2+} : $\text{ML}^{11} \cdot \text{NH}_3$ – $\text{ML}^{23} \cdot \text{NH}_3$; $\text{NiL}^{11} \cdot \text{Py}$, $\text{NiL}^{20} \cdot \text{Py}$, $\text{NiL}^{23} \cdot \text{Py}$,
 $\text{CuL}^{14} \cdot \text{Py}$ - $\text{CuL}^{16} \cdot \text{Py}$, $\text{CuL}^{21} \cdot \text{Py}$. $\text{A}=\text{NH}_3$, Py .

Лигандларнинг ҳалқали тузилишини ишончли исботлаш учун иккита монокристаллар: H_2L^{11} ва H_2L^{13} учун РСА усулини қўлладик (1b- ва 1c-расм., 2-жадвал).

Энди 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота метил- ва этил эфирларининг ароматик карбон кислоталар гидразидлари билан конденсатланиш маҳсулотлари тузилишини муҳокама қиламиз. Эквимоляр миқдордаги кетоэфир билан ароилгидразинларнинг спиртдаги эритмаларининг ўзаро таъсирлашувидан гидразон, енгидразин ва 5-гидроксипиразолин шаклларда бўлиш эҳтимоллиги юқори бўлган (H_2L^{14} – H_2L^{17}) бирикмалар олинди. Бу бирикмалар мураккаб эфир гуруҳига кўшни бўлган карбонил $\text{C}=\text{O}$ -гуруҳи маҳсулоти деб ишонч билан қайд қилиш мумкин. Улар кристалл ҳолатда гидразон (A_E)

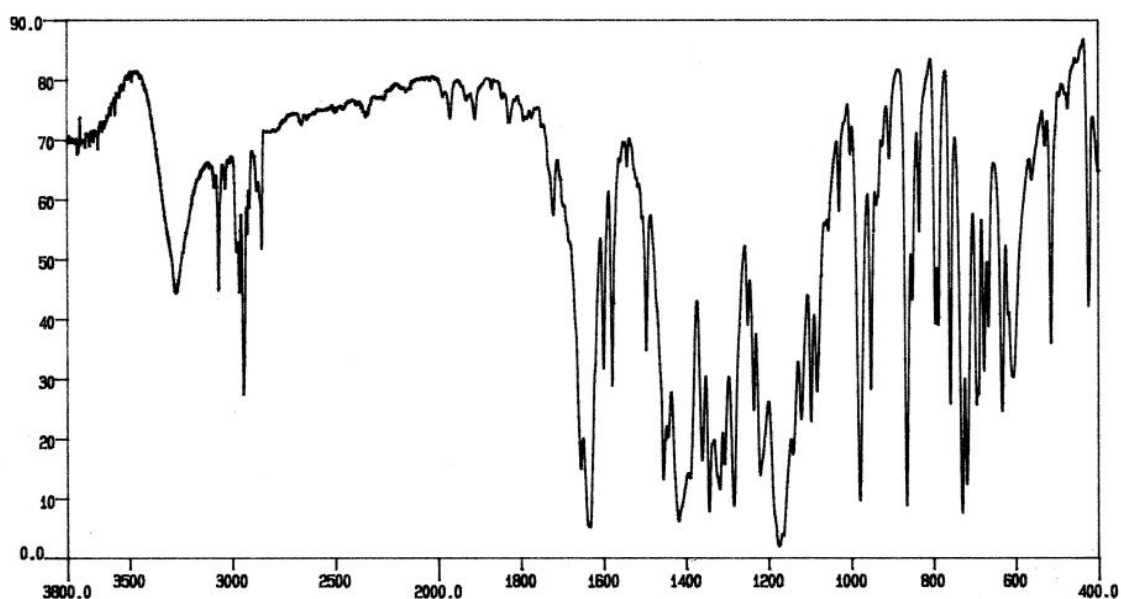
тузилишни намоён қилади. Бу бирикмаларнинг янги тайёрланган CDCl_3 эритмасида олинган ПМР спектрларида гидразон (А) шаклга хос сигналлар серияси кузатилади. 4-5 минутдан сўнг ҳалқали (В) шаклга тааллуқли иккинчи сигналлар мажмуаси намоён бўлади. H_2L^{14} - H_2L^{17} бирикмалар спектрларининг ўзгариши бир неча кундан сўнг тўхтайди ва $Z(A_Z)$ - ва $E(A_E)$ -чизиқли ҳамда ҳалқали (В) шаклдаги стереоизомерлар қаторида мувозанат вужудга келади.

Биз 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота этил эфири конденсатланиш маҳсулотлари тузилишини муҳокама қилишда H_2L^{14} - H_2L^{17} лигандлар учун юқорида тузилиши аниқланган бирикмаларнинг мураккаб эфирга кўшни карбонил $\text{C}=\text{O}$ -гурухи бўйича конденсатланишини исботладик ва буни ишонч билан қайд қилдик. Бундай хулосага H_2L^{18} - H_2L^{23} лигандларнинг ИҚ спектрларини таҳлил қилиш орқали эришдик. Аммо ИҚ натижалари реакция боришининг региоўналиши тўғрисида маълумот бермайди. Фикримизни тўлиқ исботлаш мақсадида биз органик лиганд (H_2L^{21}) ни қайта кристаллаш орқали тетрагонал сингонияли $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ монокристаллини ўстирдик (1.d-расм, 2-жадвал). H_2L^{21} кристалл ячейкасида центросимметрик димер ҳосил қилган ҳолда лиганд молекуласи амид фрагментининг водород атоми ички молекуляр водород боғланиш (ИМВБ) ҳосил бўлишида қатнашади. H_2L^{18} - H_2L^{23} лигандларнинг эритмадаги тузилишини аниқлаш учун биз ПМР спектроскопик тадқиқот усулидан фойдаландик. H_2L^{21} бирикманинг CCl_4 + DMCO-d_6 эритмасида олинган ПМР спектрида гетероҳалқанинг 5-ҳолатида ассимметрик углерод атоми (C^*) борлигидан далолат берувчи ССТК $J_{AB}=19$ Гц бўлган АВ-система сигналлари қайд этилди (2-расм).



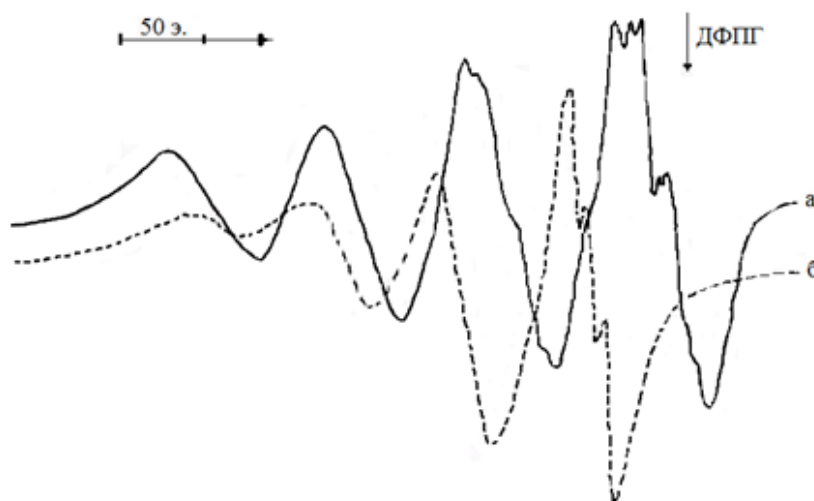
Шунингдек, биз H_2L^{23} лиганднинг $C_{17}H_{21}N_3O_6$ моноклин сингонияли монокристалларини ўстирдик. Молекула чизикли гидразон А тузилишга эга. Лиганднинг кристалл ячекасида иккита А ва Б мустақил молекулалар мавжуд (1е-расм, 2-жадвал).

Ацилгидразинлар билан кетозэфир типигаги 1,3-дикарбонил бирикмаларнинг ҳосилаларини турли мувозанатларни ўрганиш нуктаи назаридан перспектив объектлар сифатида тавсия этилади. Бу ишимизда ацилгидразинларни нуклеофил реагентлар сифатида танлаб олишимизни таъминлади. Дастлабки реагентлар нисбатига боғлиқ бўлмаган ҳолда H_2L^{14} – H_2L^{17} нинг этанолдаги эритмалари билан металл ацетатларининг аммиак сувли эритмалари аралаштирилганда элемент анализига мувофиқ $ML \cdot NH_3$ таркибли комплекс бирикмалар олинди. Комплекс бирикманинг ҳосил бўлиши жараёнида лиганддан комплекс бирикмага ўтганда $\nu_{(C=O)}$ нинг қуйи частотали соҳага силжишидан далолат беради. Масалан, $ML \cdot NH_3$ комплекс бирикманинг ИҚ спектрида 1725-1735 cm^{-1} соҳада мураккаб эфир ўринбосарига мос келувчи $\nu_{(C=O)}$ интенсив ютилиш чизиғи кузатилади. Дастлабки лиганд ИҚ спектрида бу чизик 1740-1750 cm^{-1} соҳада намоён бўлади. Тебраниш чизиғи $\nu_{(C=O)}$ нинг қуйи частотали соҳага силжиши лиганддан комплекс бирикмага ўтганда металлкомплекснинг олти аъзоли туташ тизимга электроноакцептор CH_3COO -гуруҳнинг боғланиши билан асослаш мумкин (3-расм).



3-расм. 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота метил эфири асосидаги $NiL^{16} \cdot NH_3$ комплекс бирикманинг ИҚ спектри.

$Cu(II)$ нинг олинган ички комплекс бирикмалари амалда ҳароратга боғлиқ бўлмаган ҳолда 1,73-1,74 Б.М. га тенг эффектив магнит моментига эга. Бу кўрсаткичлар ҳамма комплекс бирикмалар мономер эканлигини англатади. Турли кенглик ва интенсивликдаги тўртта линиядан иборат изотроп ЭПР спектрлари моноядроли $Cu(II)$ комплекс бирикмалари учун характерлидир (4-расм).



4-расм. $\text{CuL}^{14}\cdot\text{NH}_3$ комплекс бирикманинг хлороформдаги – (а) ва $\text{CuL}^{16}\cdot\text{NH}_3$ нинг пиридиндаги– (б) 298 К да олинган ЭПР спектрлари.

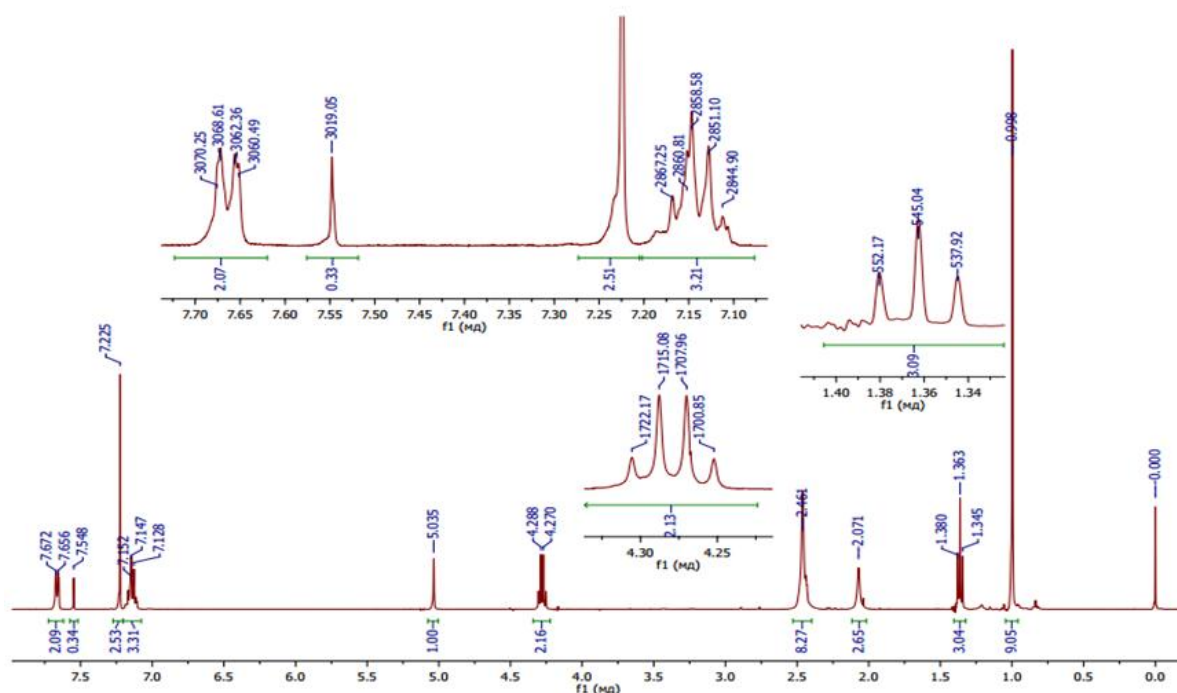
Биз 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота этил эфирининг алмашинган ароилгидразонлари асосида Ni(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларини синтез қилдик. Олинган комплекс бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши элемент анализи, ИҚ спектроскопияси усули ёрдамида аниқланди. $\text{NiL}^{21}\cdot\text{NH}_3$ комплекс бирикманинг ИҚ спектри H_2L^{21} лиганднинг ИҚ спектридан фарқ қилиб, 1660-1700 ва 3400 cm^{-1} соҳаларда валент тебраниш чизиқлари кузатилмайди. Бу лиганднинг комплекс ҳосил бўлиш жараёнида депротонланганлигидан далолат беради. $\text{NiL}^{21}\cdot\text{NH}_3$ комплекс бирикманинг ИҚ спектри олдин биз ўрганган Ni(II) комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектри билан кўп жиҳатдан мос келади. ИҚ спектри натижаларига кўра лиганд дианионининг тридентат координациясидан ҳосил бўлган комплекс бирикманинг текис тузилиши тўғрисидаги хулосаларни тасдиқлаш мақсадида $\text{NiL}^{21}\cdot\text{NH}_3$ комплекс бирикманинг хлороформдаги эритмасидан ўстирилган $\text{NiC}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ монокристаллар РСА усулида ўрганилди.

Кутилганидек, комплекс бирикма молекуласи амалда текис тузилган беш- ва олти-аъзоли туташ металлҳалқалардан иборат. Икки карра депротонланган H_2L^{21} лиганд қолдиғи иккита кислород атоми ва гидразон фрагменти азот атоми орқали никель атомига координацион боғланади. Текис-квадрат *транс*- N_2O_2 -координацион куршовдаги тўртинчи ўринни аммиак молекуласи эгаллайди. Беш- ва олти-аъзоли металлҳалқалар деярли текис ва ўзаро туташган. Марказий атомнинг d-электронлари ва пиридин ҳалқасининг π -орбиталлари орасида d- π -датив боғнинг ҳосил бўлиши қисман псевдоароматик система вужудга келишига ва фазода икки металлҳалқанинг копланар бўлишига олиб келади (1h-расм, 2-жадвал). Координацион боғланган аммиак молекуласи молекулалараро водород боғ (МАВБ) ҳосил бўлишида қатнашади.

$\text{NiL}^{21}\cdot\text{NH}_3$ бирикманинг $\text{CCl}_4+\text{DMSO-d}_6$ эритмасида олинган ПМР спектри Ni(II) нинг β -дикетонларнинг ацил- ва ароилгидразонлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари спектрига ўхшайди. $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}$ -гурухнинг этил радикали CH_3 -гурухининг протонларидан триплет кўринишида δ 1,36 м.х.да, CH_2 -гурухи протонларидан эса квадруплет кўринишида δ 4,28

м.х.да интеграл интенсивлиги 3:2 ва ССТК $J_{AB}=7$ Гц бўлган сигналлар қайд этилди. Винил протонлари сигнали δ 5.03 м.х. да, *учламчи*- C_4H_9 -протонлари δ 1.00 м.х.да синглет кўринишида кузатилди. Ароматик ядро протонлари сигналлари δ 7,14 ва 7,67 м.х. соҳаларда мультиплет шаклда, координацияланган NH_3 протонлари эса δ 2.07 м.х. да синглет кўринишида қайд этилди (5-расм).

$NiL^{23} \cdot NH_3$ комплекс бирикмани мўл миқдордаги пиридиндан қайта кристаллаш орқали юқорида кўриб чиқилган $NiL^{21} \cdot NH_3$ кристалдан фарқли равишда $(NiC_{32}H_{34}N_6O_6)_2$ таркибли монокристаллар ажратиб олинди. Бу кристалда $Ni(II)$ ионининг қуршови металлхелатнинг экваториал текислигидаги аммиак молекуласининг пиридинга алмашинуви ва аксиал ҳолатда икки молекула пиридиннинг қўшимча координацион боғланиши ҳисобидан $Ni(транс-N_4O_2)$ октаэдрик ҳолатга ўтади (1i-расм, 2-жадвал). $Ni-N(1)$ боғ узунлиги (1,981(2) Å) бўлиб, $Ni-N(4)$ (2,092 Å), $Ni-N(5)$ (2,164(2) Å) ва $Ni-N(6)$ (2,154(2) Å) боғларига нисбатан қисқароқдир. $Ni-N(1)$ боғи билан қолган учта $Ni-N$ боғ узунлиги орасидаги фарқи туташ беш- ва олти- аъзоли металлҳалқаларнинг хелат эффекти таъсири билан изоҳланади.



5-расм. $NiL^{21} \cdot NH_3$ комплекс бирикмасининг $CCl_4+DMSO-d_6$ эритмасида олинган ПМР спектри.

$NiL^{24} \cdot NH_3$ комплекс бирикмаси эквимольяр миқдордаги 4-фенил-2,4-диоксубутан кислота метил эфири, бензой кислота гидразидининг спиртдаги эритмаси билан никел(II)-ацетат эритмасининг ўзаро таъсиридан темплат синтез орқали олинди. Олинган $NiL^{24} \cdot NH_3$ комплекс бирикманинг ИҚ спектри ушбу ишни бажариш давомида биз олган бошқа аммиакли комплексларнинг ИҚ спектрларига ўхшайди. $C_{18}H_{17}N_3NiO_4$ таркибли $NiL^{24} \cdot NH_3$ монокристалли моноклин сингонияга эга (1g-расм, 2-жадвал). Кристалда $Ni-O$ ва $Ni-N$ боғларнинг узунликлари бунга ўхшаш *транс*- $[N_2O_2]$ -координацион қуршовли текис-квадрат тузилишдаги $Ni(II)$ комплекс бирикмалари катталик-

ларига яқин. Комплекс бирикма молекуласидаги тридентат лиганд дианионининг β -дикабонил қисмидаги мураккаб эфир фрагменти молекуладаги стерик кучланишни сўндириш учун металлҳалқа текислигига нисбатан -90° га бурилган. Молекуланинг бошқа хусусияти сифатида аммиак водороди атомининг ИМВБ вужудга келишида қатнашишини қайд этиш мумкин. Бу водород боғланиш центросимметрик Н-боғланган димерларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Синтез қилинган препаратларнинг биологик фаоллигини аниқлаш мақсадида Жондор туман “Хатича буви Жондорий” фермер хўжалиги далаларида тажрибалар ўтказилди.

Назорат ва тажриба майдонларида бир хилда агротехник чоратадбирлар олиб борилди. Кузатувлар натижалари таҳлил қилинганда, назорат ва эталонга нисбатан препарат билан ишлов берилган майдондаги чигитларнинг униб чиқиши юқори эканлиги қайд этилди.

Тажриба майдонида чигитларни униб чиқиши, биомассанинг ўзгариши, илдиз системасининг кучли ривожланиши натижасида ғўза ниҳоллари жадал ўсиб, шохланиши ҳамда ҳосил элементларининг шаклланиши назорат майдонидаги ўсимликларга нисбатан юқори эканлиги тасдиқланди (4-жадвал).

4-жадвал

Ғўза ўсимлигини фенологик кузатувлар назорат вариантыга нисбатан тажриба майдонида (ўртача ҳисобда)

Препаратлар	Кунлик фенологик кузатувлар										Ҳосилдорлик (ц/га)
	9-июнь		9-июль		9-август			9-сентябрь			
	Ўсимлик бўйи, см	Чин барглари сони, дона	Ўсимлик бўйи, см	ҳосил шохлар сони	Ўсимлик бўйи, см	ҳосил шохлар сони	Кўсақлар сони, дона	Кўсақлар сони, дона	Кўсақларнинг очилиши, дона	Чанокдаги пахта толасининг массаси, г	
Назорат	11,8	3,2	41,1	6,7	81,8	10,3	7,1	8	4,3	6,7	31,2
П-4	13,4	3,4	43,1	7,1	84,2	10,5	7,5	8,4	4,8	6,9	32,4
КА-1	13,8	3,4	43,7	7,3	84,8	10,9	7,9	9,0	5,3	7,0	34,6
КА-2	14,6	3,7	43,9	7,4	85,7	11,8	8,2	9,13	5,5	7,0	35,1
КА-3	15,3	3,8	44,4	7,7	86,2	12,1	8,5	9,29	5,7	7,1	34,7
КЭ-1	13,9	3,5	43,8	7,5	84,9	11,9	8,3	8,98	5,4	6,9	33,8
КЭ-2	14,9	3,6	44,3	7,6	85,8	12,3	8,4	9,18	5,5	7,1	35,2
КЭ-3	15,7	3,9	44,9	7,8	86,3	12,6	8,7	9,33	5,7	7,2	35,6

Препаратлар таркибида ўсишни тезлаштирувчи микроэлементлардан Ni^{2+} , Cu^{2+} ва Zn^{2+} ионлари борлиги сабабли чигитни униши ва ғўза ниҳоллари илдиз ва тана тизимларининг ривожланишига ижобий таъсир этиб, стимуляторлик хоссасини намоён этди.

Тажриба кучсиз шўрланган, сурункали пахта экилиб, тупроқда вильт касаллигининг споралари кенг тарқалган майдонда ҳам ўтказилди. Ғўзанинг шоналаш босқичида ҳар гектар майдонга 200 г ҳисобидан Ni^{2+} , Cu^{2+} ва Zn^{2+} микроэлементлар тутган препаратлар азотли ўғитлар билан бирга тупроққа солинди. Бу препаратлар ғўза илдизининг физиологик фаоллигини ошириб, у

орқали озик моддаларнинг киришини ва кўчатларнинг ривожланишини кучайтирди.

Тажриба натижалари чигитнинг унувчанлигини, гўза ўсимлигининг ўсишини тезлаштирувчи ва фузариоз вильт касалликларидан ҳимояловчи препаратлар яратишга имкон берди.

ХУЛОСАЛАР

1. Кляйзен конденсатланиш реакцияси орқали янги кетоальдегид, кетозфирлар олинди ва улар асосида 24 та янги органик лиганд ва 43 та Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) ионларининг комплекс бирикмалари синтез қилиниб, элемент анализ, ИҚ-, ЯМР спектроскопия ва РСА усуллари ёрдамида кристалл ҳолатда ва эритмада таркиби ва тузилиши аниқланди.

2. Бензоилсирка альдегид ароилгидразонларининг тузилишини ўзгартириш, эритувчи табиатини танлаш орқали ҳар хил таутомер мувозанатлар амалга оширилди. Молекуланинг N-ацил қисмидаги ўринбосарнинг фазовий ҳажмини катталаштирилганда, ҳалқали изомер шакл миқдорини камайтиради, чунки бу шакл миқдори ўринбосарларнинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлади.

3. Ҳалқали оксипиразолин тузилишидан қатъий назар комплекс ҳосил бўлиш жараёнида лигандлар ҳалқа-занжирли таутомерланади, туташган беш-ва олти аъзоли металлҳалқанинг электрон зичлиги тақсимооти ўзгаради ҳамда Ni(II), Cu(II) ионларининг d-электронлари ва монодентат боғланган пиридиннинг π-орбитали орасида тесқари d-π-датив ҳосил бўлиши оқибатида металлҳалқалар барқарорлашади.

4. Ni(II), Zn(II) ва Cu(II) комплекс бирикмаларининг *транс*-[N₂O₂] донор атомлардан иборат текис-квадрат тузилиши ИҚ-, ПМР-, ЭПР спектроскопия ва РСА усуллари ёрдамида исботланди.

5. Комплекс бирикмаларни қўллаш Бухоро вилоятининг кам шўрланган ва вильтли майдонларида фузариозли вильт билан касалланиш даражасини пасайтирди, гўзанинг ўсиши ва ривожланишини тезлаштирди, вегетация жараёнини қисқартирди ҳамда ҳосилдорлик ва пахта хомашёси толасининг сифатини оширувчи препарат сифатида фойдаланишга тавсия этилди.

6. 5 та янги лиганд, 5 та комплекс бирикма монокристаллари ўстирилди ва уларнинг тузилиши РСА усулида тасдиқланди. Кристалл структуралар маълумотлари Кембриж структуралар банкига (Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC) депонирланди ва аналогик бирикмаларни синтез қилишда бу маълумотлардан фойдаланишга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.28.06.2018.К.72.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
БУХАРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТУРСУНОВ МУРОД АМОНОВИЧ

**КОМПЛЕКСЫ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ КЕТОАЛЬДЕГИДОВ И КЕТОЭФИРОВ, ИХ
СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.01 – Неорганическая химия

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

Бухара – 2019

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2018.2.PhD/К108.

Диссертация выполнена в Бухарском государственном университете.

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

Научный руководитель

Умаров Бако Бафоевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Азизов Тохир Азизович
доктор химических наук, профессор

Мардонов Уктам Мардонович
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 г. в ___ часов на заседании Научного совета PhD.28.06.2018.К.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, Бухара, ул. М Икбол 11, БухГУ, Тел.: (+99865) 221-29-14, факс: (+99865) 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

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

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 г.
(реестр протокола рассылки № ___ от «___» _____ 2019 г.)

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире развивается синтез комплексных соединений, которые широко применяются в технологии, биологии, медицине, фармакологии и сельском хозяйстве. Приобретает большое значение создание таких стимуляторов, которые предотвращают снижение урожайности посевных площадей, способствуют повышению урожайности сельскохозяйственных растений и не оказывают отрицательное влияние на окружающую среду.

Мировой химической промышленности необходимо усовершенствовать производство по выпуску целевых комплексных соединений на основе ароилгидразонов кетоальдегидов и кетоэфиров, катализаторов, ростостимулирующих веществ, разработать механизмы по выпуску бактерицидных и фунгицидных препаратов против различных микроорганизмов, повысить селективность реакций в различных условиях. Имеет важное значение синтез многофункциональных полидентатных лигандов широкого профиля с различными терминальными заместителями для получения комплексных соединений переходных металлов.

В нашей Республике на сегодняшний день уделяется большое внимание на производство продукции химической промышленности и внедрение их в отраслях экономики. В стратегии действий² по развития Республики Узбекистан «дальнейшая модернизация и диверсификация промышленности путем перевода его на качественно новый уровень, направленного на опережающее развитие высокотехнологичных обрабатывающих отраслей, прежде всего по производству готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов», «освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий» и «углубление структурных реформ и динамичное развитие сельскохозяйственного производства, дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции» в определены важные задачи. В связи с этим приобретает важное значение разработка стимуляторов урожайности сельскохозяйственных культур, синтез комплексных соединений многих металлов с органическими лигандами, определение их строения, электронной структуры, реакционной способности, физико-химических свойств и биологической активности.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», в Указе УП-4947 от 7 февраля 2017 года «Стратегия действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлении ПП-3236 от 23 августа 2017 года «О программе развития

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

химической промышленности на 2017-2021 годы», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. В Республике осуществлением и развитием работ в области синтеза и исследований металлокомплексов с органическими лигандами занимаются Н.А. Парпиев, М.А. Азизов, Х.Т. Шарипов, О.Ф. Ходжаев, О.А. Шобилолов, Т.А. Азизов, Х.Х. Тураев, Ш.А. Кадирова. Данными учеными получены новые полидентатные многофункциональные лиганды, а также их комплексы с переходными металлами, проведен доскональный анализ их строения и свойств.

За рубежом это направление было развито такими учеными как Geraldес С. F., Barros M. T., Agrawal A., Prasad R.N., Dutta R.L., Hamza S.M., Woodruff D. N., Stadler A.-M., Iskander M.F. Им изучены избирательная экстракция различных металлов с лигандами заданного строения, а также каталитические и биологические активные свойства комплексов таких металлов, как никель, цинк, медь, кобальт, железо, марганец, ванадий.

Ряд ученых СНГ внесли достойный вклад в развитие химии координационных соединений. Изначально координационная химия развивалась в Санкт-Петербурге Л.А. Чугаевым. Далее это направление развивали его соратники И.И. Черняев, А.А. Гринберг, Ю.Н. Кукушкин. Темплатный синтез комплексов был исследован и развит в Кишиневе Н.В. Гэрбэлэу, изучение обменных взаимодействий был развит в Ростове-на-Дону В.А. Коганом, магнетохимия комплексных соединений развивалась Ю.А. Буслаевым, Г.М. Лариным, В.В. Мининым, В.В. Зеленцовым, Ю.В. Ракитиным, В.М. Новотерцевым, К.Н. Зеленцовым.

Анализ научных информации показывает, что синтез, таутомерия и комплексообразующие способности азотистых производных кетоальдегидов и кетоэфиров носят разрозненный характер, а в отдельных случаях их комплексы остаются загадочными, решение которых требует внимания. Каскад этих исследований заключается в умелом применении современных физико-химических и квантохимических методов исследований. В результате изучения электронного и пространственного строения молекул комплексов и установление следственной связи позволило определению взаимосвязи *“состав-структура-свойство”* в достаточно сложных химических соединениях. Результаты анализа литературных данных показывает, что модификация азотистых производных кетоальдегидов и кетоэфиров носят отрывочный и противоречивый характер, данные о таутомерии этих соединений и их комплексов 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 по проекту Ф7-20 «Комплексы на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров; их строение и свойства» (2012-2016 г.г.).

Целью исследования является синтез комплексных соединений ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) с ароилгидразами кетоальдегидов и кетоэфиров, а также определение их строения и свойств.

Задачи исследования.

определение гидразон-енгидразинной, гидразон-5-гидрокси-2-пиразолиновой, кольчато-цепной, кольчато-кольчатой и кольчато-цепная-кольчатой таутомерии;

синтез и разработка методик получения комплексных соединений переходных металлов с новыми органическими лигандами;

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

Объектами исследования выбраны ароилгидразоны кетоальдегидов и кетоэфиров, а также комплексные соединения ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) на их основе.

Предметом исследования является синтез, таутомерия и комплексообразование новых органических лигандов, кристаллографические данные, а также определению биологической активности полученных комплексных соединений.

Методы исследования: элементный анализ, ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопия, методы построения теоретических спектров ЭПР с помощью ЭВМ, метод рентгеноструктурного анализа (РСА).

Научная новизна исследования:

впервые разработана методика получения β-дикарбонильных соединений и синтезированы 24 новые органические лиганды и 43 внутри-комплексные соединений на их основе;

впервые выращены монокристаллы 5 лигандов и 5 комплексов, а также установлены молекулярные структуры;

определено образование пяти- и шестичленных металлоциклов у центрального иона с дважды депротонированными остатками лигандов в хелатных соединениях 3d-металлов;

доказано, что при растворении в пиридине аммиачных комплексов плоско-квадратного строения ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) аммиак замещается пиридином, далее они переходят в квадратно-пирамидальную, а затем в октаэдрическую конфигурацию за счет дополнительной координации молекул пиридина и доказано образование обратной d-π-дативной связи между d-электронами металлов с π-орбиталью пиридина.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан метод получения β-дикарбонильных соединений с помощью модификацией конденсации Кляйзена;

установлена возможность образования продуктов конденсации с гидразидами кислот в двух направлениях, в зависимости от стерического фактора и электроотрицательности концевых заместителей кетоэфиров;

определена биологическая активность комплексных соединений Ni(II), Zn(II) и Cu(II), полученных на основе производных β -дикарбонильных соединений.

Достоверность результатов исследования. Полученные органические соединения, их строение и комплексообразующие свойства установлены при помощи современных физико-химических методов исследования, таких как ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопия. 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 исследования заключается в том, что в зависимости от строения кетоальдегидов и кетоэфиров определены направление и оптимальные условия реакции конденсации с гидразидами ароматических кислот, с такими заместителями в *para*-положении, как алкил-, алкокси-, галоген- и нитрогруппы.

Практическое значение исследования определяется тем, что полученные комплексные соединения Ni(II), Zn(II) и Cu(II) с ароилгидразами кетоальдегидов и кетоэфиров 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), Zn(II) и Cu(II) с производными новых β -кетоальдегидов и кетоэфиров:

данные о молекулярной структуре бензоилгидраза этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты– H_2L^{21} и комплексы: на его основе– $NiL^{21}\cdot NH_3$, на основе *para*-метилбензоилгидраза 3-фенил-3-оксопропаналя– $NiL^8\cdot Ru$, на основе *ortho*-гидроксibenзоилгидраза *para*-метоксибензоилуксусного альдегида– $NiL^{10}\cdot NH_3$ введены в Кембриджский центр структурных данных (*Cambridge Crystallographic Data Centre, справки* 1057268, 1508722, 1508698 и 1508707 от 7 октября 2016 года). В результате появляется возможность использования представленных материалов по получению новых комплексных соединений на основе ароилгидразонов кетоальдегидов и кетоэфиров;

данные о молекулярной структуре *para*-метилбензоилгидраза 4-фенил-3-оксопропаналя– H_2L^8 , бензоилгидраза этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты– H_2L^{11} , комплекса на основе бензоилгидраза 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты– $NiL^{24}\cdot NH_3$ введены в Кембриджский центр структурных данных (*Cambridge Crystallographic Data Centre, справки* 1826717, 1826710 и 1826781 от 1 марта 2018 года). В результате появляется возможность использования этих данных при синтезе аналогичных веществ;

препараты КА-1 ($\text{NiL}^{10}\cdot\text{NH}_3$), КА-2 ($\text{ZnL}^8\cdot\text{Py}$), КА-3 ($\text{CuL}^7\cdot\text{NH}_3$), КЭ-1 ($\text{NiL}^{23}\cdot 3\text{Py}$), КЭ-2 ($\text{ZnL}^{17}\cdot\text{NH}_3$) и КЭ-3 ($\text{CuL}^{19}\cdot\text{NH}_3$) внедрены на полях фермерского хозяйства “Хатича буви Жондорий” Жондорского района Бухарской области (справка Министерства сельского хозяйства РУз за № 01/023-53 от 27.04.2018 г.). В результате этого появляется возможность сокращения срока прорастания семян хлопчатника, обработанных стимуляторами на 13,8%, срока распускания коробочек на 5,71%, повышение урожайности на 3,2 ц/га.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были доложены и обсуждены на 22 конференциях, в том числе на 7 международных и на 15 Республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 28 научных работ, в том числе 1 монография, 3 научные статьи в зарубежных и 2 в республиканских журналах, рекомендованных для публикации основных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы 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 1,3-дикарбонильных соединений» посвящена синтезу, анализу строения и структурных особенностей комплексных соединений с азотистыми производными β -дикарбонильных соединений различного строения. На основании критического анализа литературных данных определены цели и задачи диссертации.

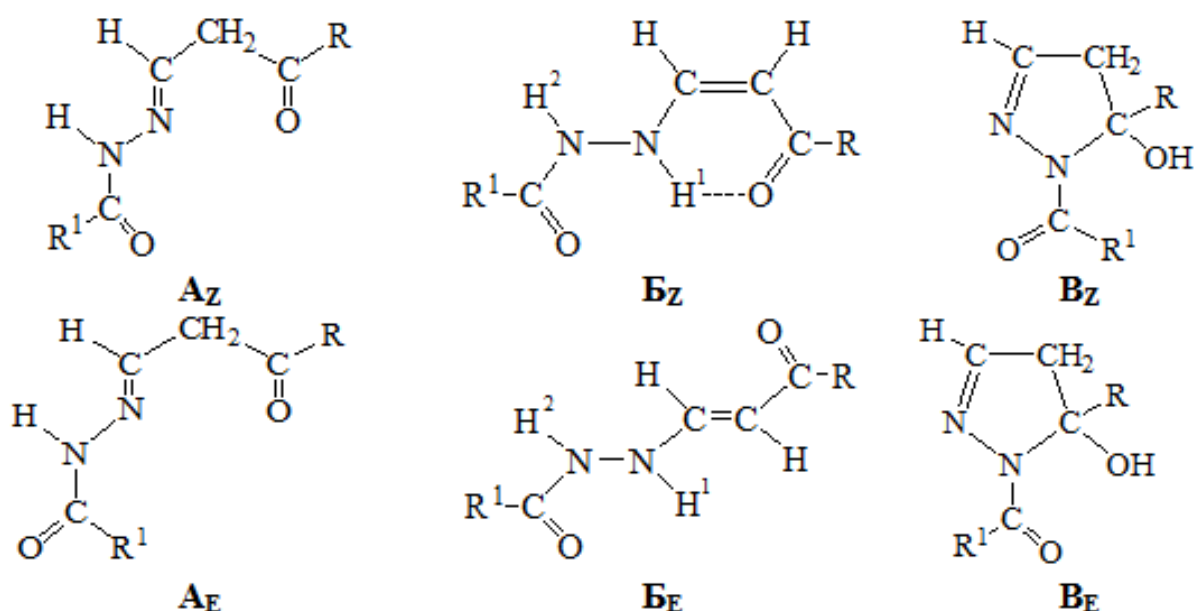
Во второй главе диссертации «Синтез ароилгидразонов кетоальдегидов, кетоэфиров и их комплексных соединений» приведены методы синтеза и установления состава, строения и структуры полученных соединений, такими методами, как элементный анализ, магнетохимические расчеты, ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопия и РСА.

Третья глава диссертации «Строение и таутомерия ароилгидразонов кетоальдегидов, кетоэфиров и их комплексов» посвящена обсуждению

полученных результатов. Сделаны выводы о строении и комплексообразовании лигандов с ионами Ni(II), Zn(II) и Cu(II).

Для изучения строения и реакционной способности ароилгидразонов кетоальдегидов и кетоэфиров, указания их кольчато-цепного равновесия и способности комплексообразования нами были изучены производные таких перспективных кетоальдегидов как формилпинаколин, различных ароилуксусных альдегидов и кетоэфиров типа метиловых и этиловых эфиров 2,4-диоксокарбоновых кислот, полученные при взаимодействии с соответствующими ароилгидразидами в соотношении 1:1. Ясно, что наличие в молекулах β -дикарбонильных соединений различных заместителей осложняет реакции конденсации последних с нуклеофильными агентами.

При смешивании горячих растворов ароилгидразонов с формилпинаколином и бензоилуксусных альдегидом объемная *трет*-бутильная и бензоильные заместители гарантирует протекание реакции конденсации по альдегидому карбонилу:



$R=C(CH_3)_3$; $R^1=C_6H_5$ (H_2L^1), $n-CH_3OC_6H_4$ (H_2L^2), $n-N(CH_3)_2C_6H_4$ (H_2L^3), $m-NO_2C_6H_4$ (H_2L^4), $n-NO_2C_6H_4$ (H_2L^5), $n-CH_3C_6H_4$ (H_2L^6). $R=C_6H_5$; $R^1=C_6H_5$ (H_2L^7), $n-CH_3C_6H_4$ (H_2L^8), $m-CH_3OC_6H_4$ (H_2L^9), $o-OHC_6H_4$ (H_2L^{10}).

Состав и строение новых органических лигандов $H_2L^1-H_2L^6$ в кристаллическом состоянии в растворах установлены методами элементного анализа, ИК-, ПМР спектроскопии и РСА. В ИК спектре свободных лигандов полоса поглощений около 1720 см^{-1} свидетельствуют о наличии несопряженной связи $C=O$, остальные полосы отнесены к валентным колебаниям $C=O$ бензоильного заместителя и $\nu_{(N-H)}$ наблюдаемая в области 3215 см^{-1} . Вид спектра согласуется с гидразонным строением (А) в кристаллическом состоянии.

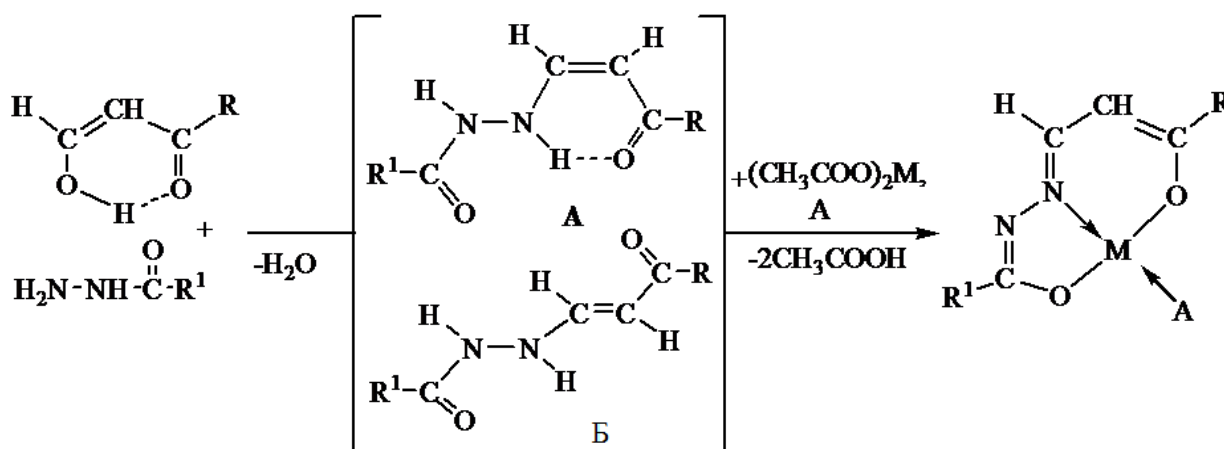
В отличие от $H_2L^1-H_2L^6$, продукты конденсации бензоилуксусного альдегида с замещенными ароилгидразидами ($H_2L^7-H_2L^{10}$) в растворах существуют в линейные Е-гидразонная (A_E) и Е-енгидразинная (B_E и B_Z) формы, о чем свидетельствуют параметры спектров ПМР (табл.1).

Таблица 1.

Параметры ПМР спектров ароилгидразонов формилпинаколина и бензоилуксусного альдегидов $H_2L^1-H_2L^{10}$ в растворе ДМСО- d_6 , при 298 К

Соединение	Форма (A _Z)		Форма (B _Z)			R	Протоны R ¹	
	CH ₂	NH	CH	NH ¹	NH ²		X	C ₆ H ₄
H ₂ L ¹	3,65	11,02	5,28	11,65	11,11	1,15	7,42; 7,49; 7,65	
H ₂ L ²	3,64	11,04	5,27	11,29	10,94	1,17	3,16	7,05; 7,24;
H ₂ L ³	3,63	11,04	5,25	11,26	10,91	1,19	3,05	7,13; 7,34;
H ₂ L ⁴	3,67	11,10	5,29	11,79	11,12	1,16	-	7,05; 7,51;
H ₂ L ⁵	3,68	11,01	5,29	11,91	11,10	1,18	-	7,15; 7,48;
H ₂ L ⁶	3,52	10,79	5,21	11,89	11,09	1,12	2,32	7,12; 7,54
H ₂ L ⁷	-	-	5,75	10,05	9,39	7,43; 7,53; 7,80	7,02; 7,32; 7,96	
H ₂ L ⁸	-	-	5,83	10,11	9,47	7,32; 7,65; 8,02	2,42	7,06; 7,49
H ₂ L ⁹	-	-	5,74	11,16	9,42	7,28; 7,73; 7,90	3,06	6,95; 7,34;
H ₂ L ¹⁰	-	-	5,73	10,12	9,45	7,28; 7,55; 7,95	12,68	7,22; 8,05

Таким образом, рассмотренный материал показывает, что варьируя структуру β-кетоальдегидной компоненты, природу растворителя в ряду ацилгидразонов β-кетоальдегидов можно реализовать различные таутомерные равновесия. Некоторые из них находятся в пяти-, а иногда до шести взаимно переходящихся друг в друга таутомерных, конфигурационных и конформационных формах. Определяющим фактором стабильности этих форм является наличие π-р-π-сопряжения.



$M = Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}$: ($NiL^1 \cdot NH_3 - NiL^5 \cdot NH_3$); ($NiL^7 \cdot NH_3$), ($NiL^7 \cdot Py$), ($NiL^8 \cdot Py$), ($NiL^{10} \cdot NH_3$), ($ZnL^7 \cdot NH_3$), ($CuL^1 \cdot NH_3$), ($CuL^3 \cdot NH_3$), ($CuL^4 \cdot NH_3$), ($CuL^6 \cdot NH_3$), ($CuL^7 \cdot NH_3$), ($CuL^7 \cdot Py$), ($CuL^9 \cdot Py$). $A = NH_3, Py$.

Однозначным доказательством выводов по результатам ИК спектроскопии о линейном строении органических лигандов служит расшифровка молекулярной структуры лиганда H_2L^8 (рис. 1а, табл. 2).

Независимо от строения исходных лигандов, при взаимодействии с ацетатами металлов приводит к образованию комплексных соединений $ML \cdot NH_3$, при этом лиганд дважды депротонируется.

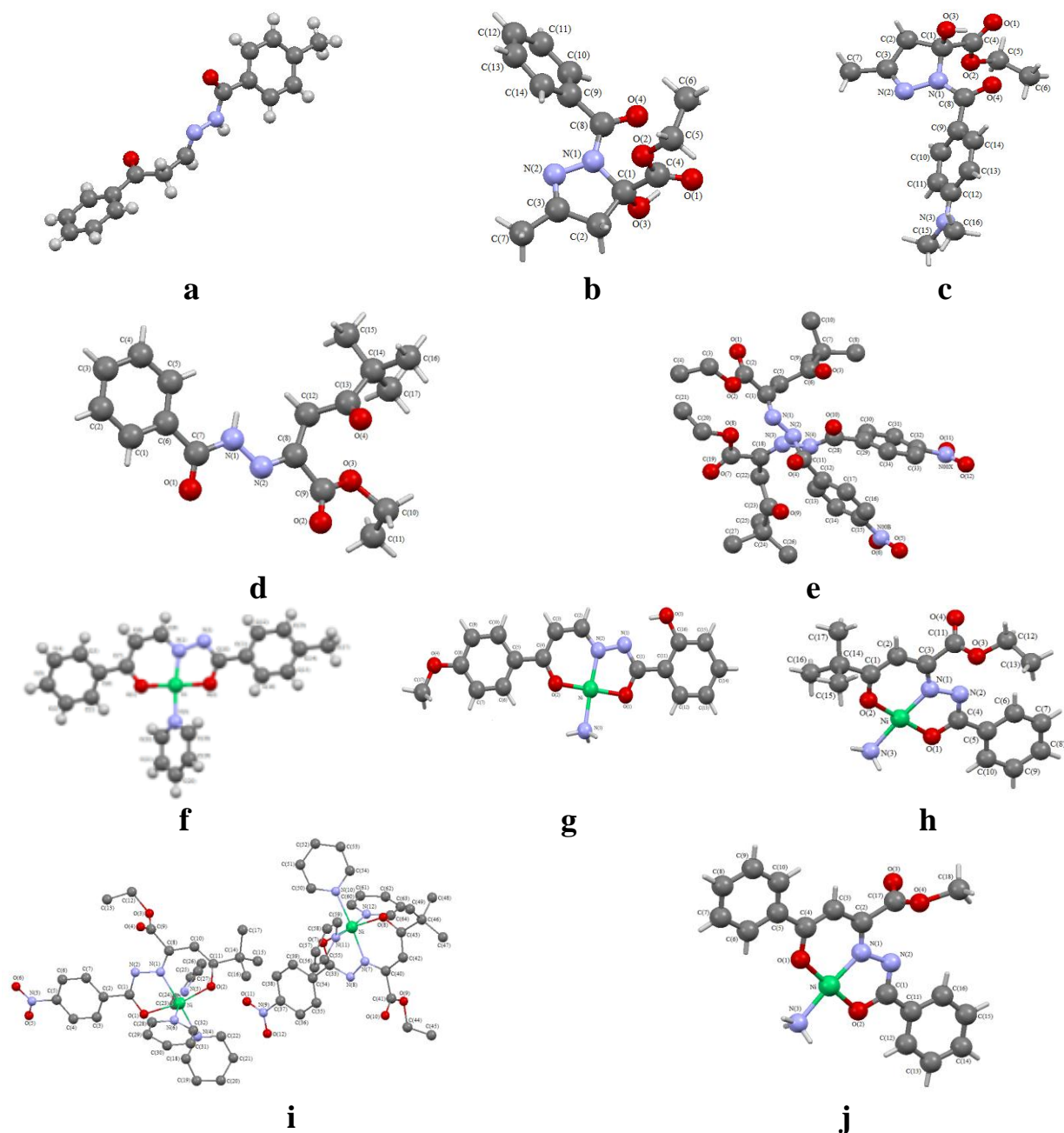


Рис.1. Молекулярные структуры: H_2L^8 – a, H_2L^{11} – b, H_2L^{13} – c, H_2L^{21} – d, H_2L^{23} – e, $NiL^8 \cdot Py$ – f, $NiL^{10} \cdot NH_3$ – g, $NiL^{21} \cdot NH_3$ – h, $NiL^{23} \cdot 3Py$ – i, $NiL^{24} \cdot NH_3$ – j.

Отметим, что аммиачные комплексы хорошо растворяются в органических растворителях и не растворимы в воде. При растворении аммиачного комплекса $NiL^7 \cdot NH_3$ в минимальном количестве пиридина с последующим высаливанием получен комплекс $NiL^7 \cdot Py$. В ИК спектрах комплексов отсутствует полосы поглощения выше 1640 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям свободной $C=O$ -группы. Ряд полос средней и сильной интенсивности в области $1580\text{-}1585$, $1530\text{-}1540$, $1470\text{-}1480$, $1420\text{-}1430$ и $1395\text{-}1400 \text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленного металлоциклов. В ИК спектре комплексов $NiL^7 \cdot Py$ и $NiL^8 \cdot Py$, как и следовало ожидать, полосы поглощения в области $3200\text{-}3600 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют и появляется полоса около

1600 cm^{-1} , отнесенная к $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ пиридина. Выделенные комплексные соединения Ni(II) и Zn(II) оказались диамагнитными в растворах различных растворителей. Результаты изучения ПМР спектров и их диамагнетизм позволяет сделать вывод о плоско-квадратном строении полученных комплексных соединений.

Таблица 2.

Основные кристаллоструктурные параметры синтезированных соединений

Параметры	H_2L^8	H_2L^{11}	H_2L^{13}	H_2L^{21}	H_2L^{23}
M_r	280.32	276.29	319.06	318.36	363.37
$a, \text{Å}$	15,6942(13)	14,1683(5)	7,9240(11)	9,6114(10)	8,2439(5)
$b, \text{Å}$	12,1515(13)	8,28854(18)	8,2192(9)	9,6114(10)	11,4752(10)
$c, \text{Å}$	8,0046(10)	25,5886(9)	13,987(2)	18,599(2)	20,8800(13)
$\alpha, ^\circ$	90	90	81,081(11)	90	90,00
$\beta, ^\circ$	99,853(9)	111,457(4)	81,939(12)	90	95,597(5)
$\gamma, ^\circ$	90	90	62,199(13)	90	90,00
$V, \text{Å}^3$	1504,0(3)	2796.71 (15)	1715,2(4)	1715,2(4)	1965,8(2)
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,468	1,477	0,615	0,615	0,614
Z	4	2	2	2	2
Пр. гр.	$P2_1/c$	$C2/c$	$P-1$	$P4_3$	$P1\ 2/n1$
Сингония	Моноклин.	Моноклин.	Моноклин.	Тетрагонал.	Моноклин.
Параметры	$\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$	$\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$	$\text{NiL}^{21} \cdot \text{NH}_3$	$\text{NiL}^{23} \cdot 3\text{Py}$	$\text{NiL}^{24} \cdot \text{NH}_3$
M_r	416.11	386.05	392.09	1314.72	398.06
$a, \text{Å}$	9.3151 (9)	10.3837(9)	11.9969 (8)	9,5826(5)	13,972(3)
$b, \text{Å}$	10.5675 (11)	8.2502(6)	8.5818 (4)	14,1432(6)	8,9284(19)
$c, \text{Å}$	11.9266 (7)	19.630(2)	18.1740 (13)	26,1557(13)	15,282(2)
$\alpha, ^\circ$	112,030(7)	90.00	90	76.300(4)	90
$\beta, ^\circ$	92.227 (6)	98.658(11)	92.209(6)	89,447(4)	100,751(18)
$\gamma, ^\circ$	115.341 (10)	90.00	90	73.234(4)	90
$V, \text{Å}^3$	955,33(17)	1662.5(3)	1869.7 (2)	3291.0(3)	1873.0 (6)
$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1,663	1,447	1.393	1,327	1,481
Z	2	4	4	2	4
Пр. гр.	$P-1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	P	$P2_1/c$
Сингония	Триклон.	Моноклин.	Моноклин.	Триклон.	Моноклин.

Для подтверждения выводов о плоско-квадратном строении комплексов Ni(II) по результатам ИК- и ПМР спектроскопии, перекристаллизацией из смеси метанола и хлороформа были выращены монокристаллы: $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ и $\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$. Рентгеноструктурное исследование было проведено на автоматическом дифрактометре “*Xcalibur, Oxford Diffraction*”. Кристаллы $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ (рис. 1f, табл.2) являются триклинными, а $\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$ —моноклинными (рис. 1g, табл.2). В обеих молекулах дважды депротонированные остатки лигандов выполняют одинаковую тридентатно-хелатную функцию. Четвертое координационное место никеля в структуре $\text{NiL}^8 \cdot \text{Py}$ занято молекулой пиридина а в молекуле $\text{NiL}^{10} \cdot \text{NH}_3$ —аммиаком.

ИК спектры комплексных соединений Ni(II) и Cu(II) с одноименными лигандами в многом идентичны друг другу, что вытекает из анализа спектров.

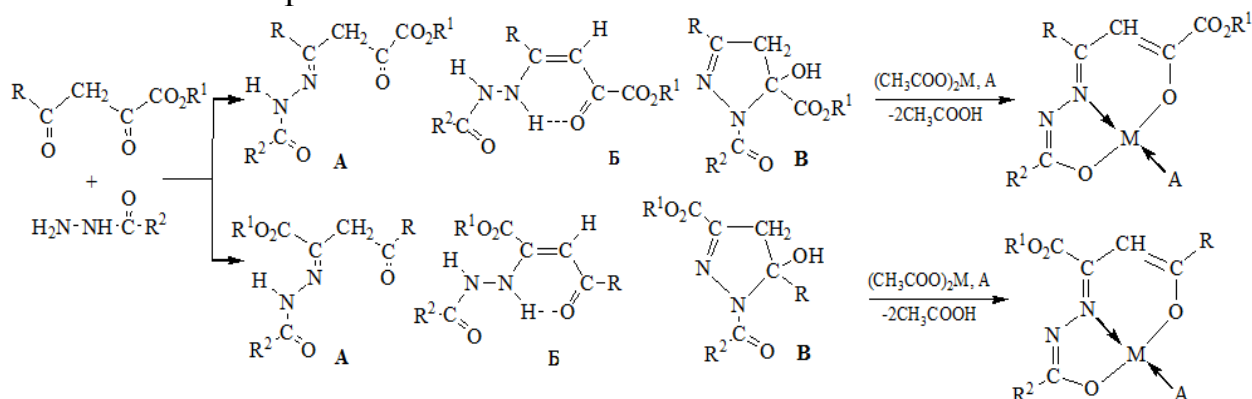
Установлено, что полученные комплексы Cu(II) имеют эффективный магнитный момент равный 1,73-1,74 М.Б. и не зависит от температуры. Влияние заместителей гидразонного фрагмента на электронные свойства комплексов Cu(II) было изучено методом ЭПР в растворе толуола или хлороформа при комнатной температуре. Эти комплексы имеют изотропные спектры ЭПР и характерны для моноядерных комплексов Cu(II) (табл.3).

Таблица 3.

Параметры спектров ЭПР комплексных соединений Cu(II) в растворе толуола при комнатной температуре

Соединение	$\langle g \rangle, \pm 0,0001$	$a_{Cu}, \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$	α^2
$\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$	2,0940	0,0088	0,80
$\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$	2,0947	0,0089	0,81
$\text{CuL}^5 \cdot \text{NH}_3$	2,0945	0,0087	0,78
$\text{CuL}^7 \cdot \text{NH}_3$	2,0949	0,0087	0,81
$\text{CuL}^7 \cdot \text{Py}$	2,0887	0,0088	0,77

Нами было изучено строение продуктов конденсации этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты с гидразидами *para*-замещенных ароматических кислот. Состав и строение полученных ацилгидразонов (H_2L^{11} – H_2L^{13}) на основе кетозэфира было установлено методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектров:



$\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}_4$; $\text{X}=\text{H}$ (H_2L^{11}), NO_2 (H_2L^{12}), $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (H_2L^{13}).
 $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}_4$; $\text{X}=\text{CH}_3\text{O}$ (H_2L^{14}), CH_3 (H_2L^{15}), H (H_2L^{16}), Br (H_2L^{17}). $\text{R}=\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}_4$; $\text{X}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (H_2L^{18}), CH_3O (H_2L^{19}); CH_3 (H_2L^{20}), H (H_2L^{21}), Br (H_2L^{22}), NO_2 (H_2L^{23}). $\text{R}=\text{R}^2=\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^1=\text{CH}_3$ (H_2L^{23}).
 $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, Zn^{2+} , Cu^{2+} : $\text{ML}^{11} \cdot \text{NH}_3$ – $\text{ML}^{23} \cdot \text{NH}_3$; $\text{NiL}^{11} \cdot \text{Py}$, $\text{NiL}^{20} \cdot \text{Py}$, $\text{NiL}^{23} \cdot \text{Py}$, $\text{CuL}^{14} \cdot \text{Py}$ – $\text{CuL}^{16} \cdot \text{Py}$, $\text{CuL}^{21} \cdot \text{Py}$. $\text{A}=\text{NH}_3$, Py .

Для убедительного доказательства циклической структуры лигандов H_2L^{11} – H_2L^{13} нами был использован метод РСА для двух монокристаллов: H_2L^{11} и H_2L^{13} (рис. 1б и рис. 1с., табл.2). Кристаллы $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ лигана H_2L^{11} и $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$ лиганда H_2L^{13} являются моноклинными.

Далее обсуждаем строения продуктов конденсации метилового и этилового эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с гидразида-

ми ароматических кислот. Взаимодействием спиртовых растворов эквимолярных количеств кетоэфира со спиртовыми растворами ароилгидразинов получены соединения (H_2L^{14} – H_2L^{17}), для которых потенциально возможны смеси гидразонной, енгидразинной и 5-оксипиразолиновой форм. Можно с уверенностью отметить, что соединения являются продуктами по $C=O$ -группе, смежной с оказывающей активирующее влияние сложноэфирной группой. Они в кристаллическом состоянии обладают E -гидразонной структурой (A_E). В спектрах ПМР этих соединений в $CDCl_3$, снятых непосредственно после приготовления, имеется набор сигналов гидразонной формы (А), через несколько минут появляется второй набор сигналов, принадлежащей циклической форме (В). Вид спектров H_2L^{14} – H_2L^{17} перестает меняться через много дней; устанавливается равновесие, в ряду стереоизомеров линейных $Z(A_Z)$ - и $E(A_E)$ - и циклической В форм.

При обсуждении строения продуктов конденсации этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты H_2L^{18} – H_2L^{23} , как и лигандов H_2L^{14} – H_2L^{17} нами установлено и можно уверенно сказать, что полученные соединения являются продуктами конденсации по $C=O$ -группе, смежной сложноэфирной группировкой, что и было раньше установлено. К такому выводу пришли рассматривая ИК- спектры лигандов: H_2L^{18} – H_2L^{23} . Однако ИК спектроскопия не позволяет указать на регионаправленность протекания реакции. Во избежании двояких умозаключений нами выращены монокристаллы $C_{17}H_{22}N_2O_4$ перекристаллизацией органического лиганда H_2L^{21} для РСА (рис. 1.d, табл.2), тетрагональной сингонии. В упаковке структурных единиц кристалла H_2L^{21} атом водорода амидного фрагмента молекулы лиганда принимает участие в образовании ММВС, образуя centrosymmetric димера по центрированному мотиву.

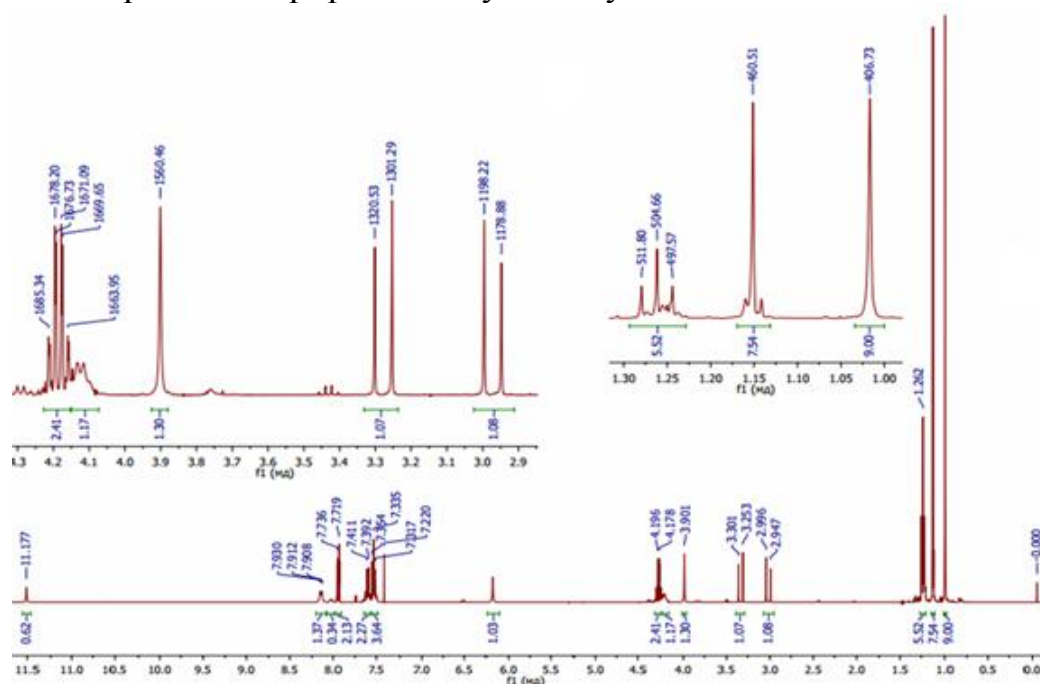


Рис. 2. Спектры ПМР бензоилгидразона этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты (H_2L^{21}) в растворе $CCl_4+DMCO-d_6$.

Для установки строения лигандов ($H_2L^{18}-H_2L^{23}$) в растворе мы проводили исследование методом ПМР спектроскопии. В спектре ПМР в растворе $CCl_4+DMCO-d_6$ для соединения H_2L^{21} фиксированы сигналы АВ-системы с КССВ $J_{AB}=19$ Гц, что свидетельствуют о наличии ассиметрического атома углерода (C^*) в 5-положении гетероцикла (рис. 2).

Также были выращены монокристалла $C_{17}H_{21}N_3O_6$ лиганда H_2L^{23} . Как видно из рис. 1е, табл. 2, моноклинной сингонии. Молекула имеет линейное гидразонное строение А. В кристаллической решетке лиганда есть две независимые молекулы А и Б (рис. 1е).

Производные ацилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа кетоэфиров зарекомендовали себя как перспективные объекты с точки зрения изучения различных равновесий. Это обусловило выбор ацилгидразинов в качестве нуклеофилов в настоящей работе. При добавлении водно-аммиачного раствора к этанольным растворам $H_2L^{14}-H_2L^{17}$, независимо от соотношения исходных реагентов выпадают кристаллы имеющие по данным элементного анализа строение $ML \cdot NH_3$.

Об образовании комплексов свидетельствует низкочастотное смещение $\nu_{(C=O)}$ при переходе от лиганда к комплексам. Например, в ИК спектре комплексов $ML \cdot NH_3$ следует отметить наличие интенсивной полосы в области $1725-1735$ cm^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями $\nu_{(C=O)}$ сложноэфирного заместителя. В ИК спектре исходного лиганда эта полоса проявляется при $1740-1750$ cm^{-1} . Низкочастотное смещение $\nu_{(C=O)}$ при переходе от лиганда к комплексам может быть обусловлено включением электроноакцепторной группы $-COOCH_3$ в шестичленную систему сопряжения металлокомплекса (рис. 3.).

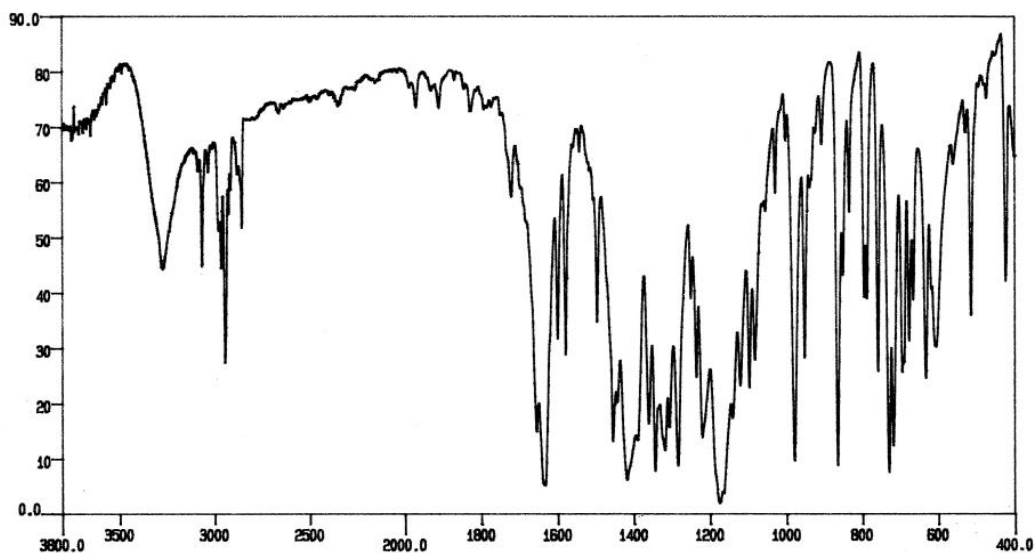


Рис. 3. Спектр ИК комплекса $NiL^{16} \cdot NH_3$ на основе бензоилгидразона метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты

Далее были получены комплекные соединения $Ni(II)$ и $Cu(II)$ на основе замещенных ароилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектроскопии

установлено состав и строение полученных комплексных соединений. ИК спектр комплексного соединения $NiL^{21} \cdot NH_3$ отличается от спектра лиганда

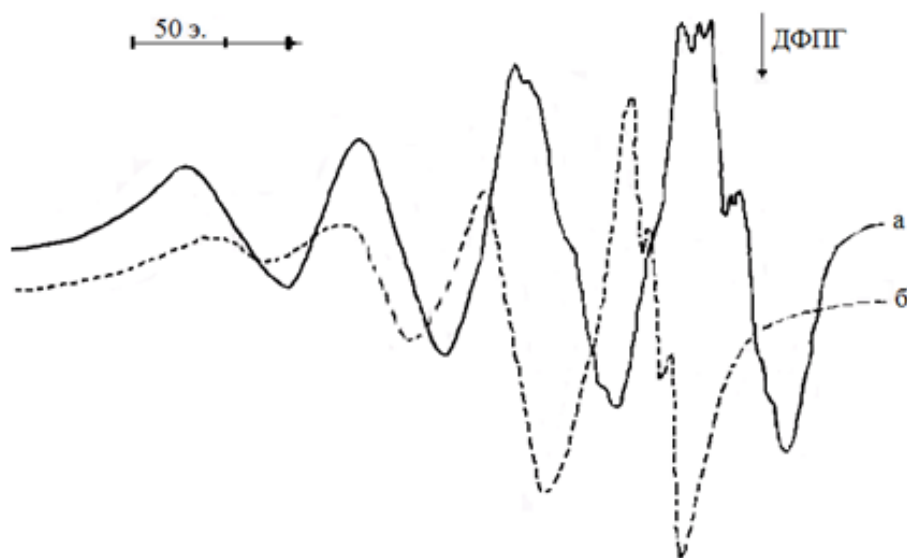


Рис. 4. Спектр ЭПР комплексного соединения $CuL^{14} \cdot NH_3$ в растворе хлороформа–(а) и $CuL^{16} \cdot NH_3$ в растворе пиридина–(б) при 298 К.

H_2L^{21} тем, что в нем отсутствуют полосы поглощения в области 1660-1700 и 3400 cm^{-1} . Это свидетельствует о депротонировании лиганда при комплексообразовании. ИК спектр комплекса $NiL^{21} \cdot NH_3$ во многом совпадает со спектрами ИК ранее изученных нами комплексов $Ni(II)$. Выводы о плоском строении комплекса с тридентатной координацией дианиона лиганда по результатам ИК спектра нашло свое подтверждение методом РСА для выращенного монокристалла $NiC_{17}H_{23}N_3O_4$ из хлороформного раствора комплекса $NiL^{21} \cdot NH_3$. Как и следовало ожидать, молекула комплекса содержит практически плоские сочлененные пяти- и шестичленные металлоциклы. Дважды депротонированный остаток лиганда H_2L^{21} координирован атомом никеля через два атома кислорода и атом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате *транс*- N_2O_2 -координационного узла занимает молекула аммиака. Пяти- и шестичленные металлоциклы почти копланарны и сопряжены между собой, что приводит к частичной псевдоароматической системы и сохраняет копланарность двух металлоциклов в пространстве (рис. 1h, табл. 2). Координированная молекула аммиака участвует в образовании ММВС.

Спектр ПМР соединения $NiL^{21} \cdot NH_3$ в растворе $CCl_4 + DMSO-d_6$ похож на спектры комплексов $Ni(II)$ с ацил- и ароилгидразонами β -дикетонов. Сигналы от протонов этильного радикала C_2H_5COO -группы проявляются в виде триплета от трех протонов CH_3 - зафиксированные при δ 1,36 м.д., а протоны $-CH_2-$ резонирует в виде квадруплета при δ 4,28 м.д., с соотношением интегральной интенсивности как 3:2 и с КССВ $J_{AB}=7$ Гц. Сигналы от одиночного винильного протона наблюдаются при δ 5.03 м.д., а протоны *трет*- C_4H_9 -заместителя резонируют в виде синглета при δ 1.00 м.д. Сигнал

протонов ароматического ядра зафиксирован при δ 7,14 и 7,67 м.д., а протоны координированной молекулы NH_3 в виде синглета отмечается при δ 2.07 м.д. (рис. 5).

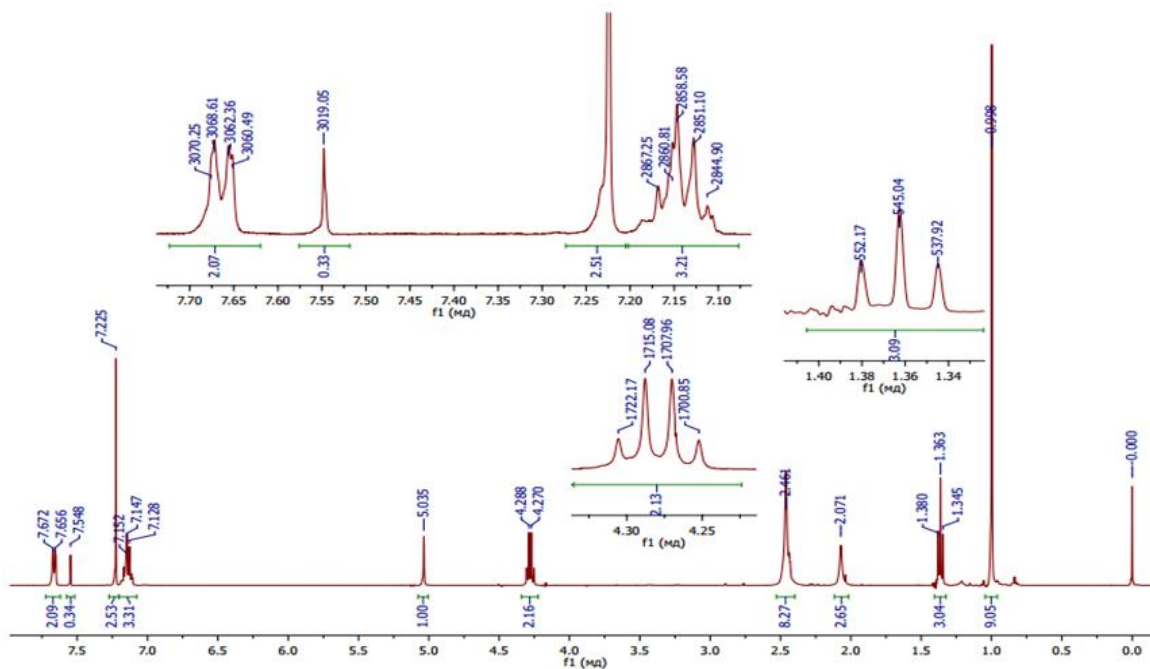


Рис.5. Спектр ПМР комплексного соединения $\text{NiL}^{21}\cdot\text{NH}_3$ в растворе $\text{CCl}_4+\text{DMSO-d}_6$.

При перекристаллизации $\text{NiL}^{23}\cdot\text{NH}_3$ из большого объема пиридина, в отличие от кристалла $\text{NiL}^{23}\cdot\text{NH}_3$ были выделены монокристаллы $2(\text{NiC}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_6)$. Окружение иона Ni(II) в кристалле $\text{NiL}^{23}\cdot 3\text{Py}$ доходит до октаэдрического, за счет замены аммиака пиридином в экваториальной плоскости металлохелата и дополнительной координации двух молекул пиридина в аксиальные положения (рис. 1i, табл. 2), с набором донорных атомов $\text{Ni}(\text{транс-}\text{N}_4\text{O}_2)$. Расстояние $\text{Ni-N}(1)$ (1,981(2) Å) значительно короче чем три связи $\text{Ni-N}(4)$ (2,092 Å), $\text{Ni-N}(5)$ (2,164(2) Å) и $\text{Ni-N}(6)$ (2,154(2) Å). Разница между связью $\text{Ni-N}(1)$ с остальными тремя связями Ni-N объясняется наличием хелатного эффекта сочлененных пяти- и шестичленных металлоциклов.

Комплексное соединение $\text{NiL}^{24}\cdot\text{NH}_3$ получено темплатным синтезом, при взаимодействии эквимольных количеств спиртового раствора метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты, гидразида бензойной кислоты и аммиачного раствора ацетата Ni(II) . ИК спектр полученного комплекса $\text{NiL}^{24}\cdot\text{NH}_3$ похож на ИК спектры других нами полученных аммиачных комплексов. Рентгеноструктурному исследованию подвергнуто монокристаллы $\text{NiL}^{24}\cdot\text{NH}_3$ моноклинной сингонии состава $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{NiO}_4$ (рис. 1g, табл. 2). Длины связей Ni-O и Ni-N в кристалле близки к аналогичным длинам связей в плоско-квадратных комплексах Ni(II) с *транс*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$ -координационной сферой. Сложноэфирный фрагмент β -дикабонильной части тридентатного дианиона лиганда в молекуле комплекса развернуто относительно плоскости металлоцикла на -90° , что снимает стерическую

напряженность молекулы. Из других особенностей молекулы следует отметить участие атомов водорода аммиака в образовании ВМВС. Эта водородная связь приводит к образованию centrosymmetricных Н-связанных димеров.

Для определения биологической активности синтезированных нами препаратов проводили опыты на полях фермерского хозяйства «Хатича буви Жондорий» Жондорского района.

В контрольных, эталонных и опытных полях проводили одинаковые агротехнические мероприятия. По результатам наблюдений, отмечено, что всхожимость семян, обработанных нашими препаратами, выше по сравнению всхожимости семян в контрольных и обработанных эталоном полях.

Установлено, что в опытном поле в результате высокой всхожимости семян, изменения биомассы, развития корневой системы интенсивный рост всходов хлопчатника, ветвление, а также формирование элементов урожая выше по сравнению с растениями в контрольном поле (табл. 4).

4-таблица

Влияние химических препаратов на рост, развитие и урожайность хлопчатника

Наименование препаратов	Даты проведенных фенологических наблюдений										Урожайность в конце сезона (ц/га)
	9-июня		9-июля		9-августа			9-сентября			
	Рост растения, см	Число листов симподия, штук	Рост растения, см	Число урожайных стеблей, штук	Рост растения, см	Число урожайных стеблей, штук	Число коробочек, штук	Число коробочек, штук	Число раскрывшихся коробочек, штук	Вес хлопка сырца в одной коробочке, г	
Контроль	11,8	3,2	41,1	6,7	81,8	10,3	7,1	8	4,3	6,7	31,2
П-4	13,4	3,4	43,1	7,1	84,2	10,5	7,5	8,4	4,8	6,9	32,4
КА-1	13,8	3,4	43,7	7,3	84,8	10,9	7,9	9,0	5,3	7,0	34,6
КА-2	14,6	3,7	43,9	7,4	85,7	11,8	8,2	9,13	5,5	7,0	35,1
КА-3	15,3	3,8	44,4	7,7	86,2	12,1	8,5	9,29	5,7	7,1	34,7
КЭ-1	13,9	3,5	43,8	7,5	84,9	11,9	8,3	8,98	5,4	6,9	33,8
КЭ-2	14,9	3,6	44,3	7,6	85,8	12,3	8,4	9,18	5,5	7,1	35,2
КЭ-3	15,7	3,9	44,9	7,8	86,3	12,6	8,7	9,33	5,7	7,2	35,6

Ввиду того, что в составе препаратов содержатся комплексы ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} , ускоряющие рост микроэлементы, они, оказывают положительное влияние на развитие корневой и стеблевой системы побегов хлопчатника, проявляют свойства стимуляторов.

Этот опыт проводили в малозасоленной полях, где непрерывно высевали хлопчатник и широко распространены споры вильта. В стадии бутонизации хлопчатника на каждый гектар площади ввели препараты по 200 г, вместе с азотными удобрениями содержащие микроэлементы Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} . Эти препараты увеличивают физиологическую активность корней, усиливают впитывание питательных веществ через корни хлопчатника и его развитие.

Результаты опытов дали возможность для создания препаратов, ускоряющие всхожимость семян, рост растений хлопчатника и защищающие его от заболевания вильта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Реакцией конденсации Кляйзена получены новые кетоальдегиды, кетозфиры и на их основе синтезированы 24 новые лиганды и 43 комплексные соединения Ni(II), Zn(II) и Cu(II) состав и строение которых установлены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР спектроскопии и РСА как в кристаллическом состоянии, так и в растворе.

2. Варьируя строение ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида, подбирая природу растворителя осуществлены различные таутомерные равновесия. При увеличении стерического объема заместителя N-ацильной части молекулы уменьшает количество циклического изомера, потому что доля этого вида зависит от объема заместителя.

3. В процессе комплексообразования, независимо от циклического оксипиразолинового строения лиганда она претерпевают кольчато-цепную таутомерию, меняется распределение электронной плотности сопряженного пяти- и шестичленного металлоцикла, а также стабилизируются металлхелаты за счет образования обратной d-π-дативной связи между d-электронами ионов Ni(II), Cu(II) и π-орбиталью монодентатно связанного пиридина.

4. Методами ИК-, ПМР-, ЭПР спектроскопии и РСА установлено плоско-квадратное строение комплексных соединений Ni(II), Zn(II) и Cu(II) с набором *транс*-[N₂O₂] донорных атомов.

5. Применение комплексных соединений на слабозасоленных и вильтовых почвах в Бухарской области снижает степень заболевания фузариозным вильтом, ускоряет рост и развитие хлопчатника, сокращает процесс вегетации, а также предложен в качестве препарата по повышению урожайности и качество волокна хлопка-сырца.

6. Выращены монокристаллы 5 новых лигандов и 5 комплексных соединений, структура которых доказано методами РСА. Сведения о кристаллах депонированы в Кембриджского банка структурных данных (Cambridge Crystallographic Data Centre – CCDC) и предложены к использованию при синтезе аналогичных соединений.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREE
PhD.28.06.2018.K.72.01 AT BUKHARA STATE UNIVERSITY**

BUKHARA STATE UNIVERSITY

TURSUNOV MUROD

**COMPLEXES OF SOME 3d-METALS ON THE BASIS OF DERIVATIVES
OF THE KETOALDEHYDE AND KETOESTERES, THEIR STRUCTURE
AND PROPERTIES**

02.00.01 - Inorganic chemistry

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

Bukhara - 2019

The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2018.2.PhD/K108.

The dissertation has been prepared at the Bukhara State University.

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

Scientific leader:	Umarov Bako Doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	Azizov Tokhir Doctor of chemical sciences, professor Mardonov Uktam Candidate of chemical sciences, dotsent
Leading organization:	National University of Uzbekistan

The defense of the dissertation will take place on «_____» _____ 2019 in «_____» at the meeting of Scientific council PhD.28.06.2018.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: (65) 221-29-14, Fax: (65) 221-26-12; 221-27-07. e-mail: bsu_info@edu.uz).

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

The abstract of the dissertation has been distributed on «_____» _____ 2019 year
Protocol at the register № _____ dated «_____» _____ 2019 year

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

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

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

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is synthesis of complex compounds of ions Ni(II), Zn(II) and Cu(II) with aroylhydrazones of ketoaldehydes and ketoesters, and determination of their structure and properties.

The objects of the research work are selected aroylhydrazones ketoaldehydes and ketoesters and complex compounds of ions Ni(II), Zn(II) and Cu(II) based on them.

Scientific novelty of the research work:

a method of the synthesis of β -dicarbonyl compounds developed and the 24 new organic ligands were synthesized and then 43 intercomplex compounds were synthesized on this basis for the first time;

single crystals of 5 ligands and 5 complexes were grown also the molecular and crystal structures were determined;

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

It has been proved that when solving the ammonia complexes of a flat square structure in pyridine, ammonia is replaced with pyridine, then they go into a tetragonal pyramid and then octahedral configuration due to additional coordination of pyridine molecules and the formation of a d- π -dative bond between the d-electrons of nickel, zinc and copper atoms with the π -orbitals of the monodentate pyridine ligand was proved.

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

data about crystal structures of benzoylhydrazone of ethyl ester of 5,5-dimethyl-2,4-dioxohexanoic acid - H_2L^{21} and complexes based of it - $NiL^{21}\cdot NH_3$, *para*-methylbenzoylhydrazone of 3-phenyl-3-oxopropanal - $NiL^8\cdot Py$, *ortho*-hydroxybenzoylhydrazone of *para*-methoxybenzoyl acetic aldehyde - $NiL^{10}\cdot NH_3$ were included in International Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, certificates 1057268, 1508722, 1508698 and 1508707 from October 7, 2016). These scientific results allowed to usage presented data for targeted synthesis of new complex compounds on the basis of aroylhydrazones of ketoaldehydes and ketoesters.

data about crystal structures *para*-methylbenzoylhydrazone of 4-phenyl-3-oxopropanal- H_2L^8 , benzoylhydrazone of ethyl ester of 2,4-dioxopentanoic acid - H_2L^{11} , a complex based on benzoylhydrazone of 4-phenyl-2,4-dioxobutanoic acid - $NiL^{24}\cdot NH_3$ were included in International Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, certificates 1826717, 1826710 and 1826781 from March 1, 2018). As a result the new compounds included in database were used at synthesis of analogical compounds.

Drugs KA-1 ($NiL^{10}\cdot NH_3$), KA-2 ($ZnL^8\cdot Py$), KA-3 ($CuL^7\cdot NH_3$), KЭ-1 ($NiL^{23}\cdot 3Py$), KЭ-2 ($ZnL^{17}\cdot NH_3$) and KЭ-3 ($CuL^{19}\cdot NH_3$) were introduced on the

fields of the “Khaticha buyy Zhondory” farm in Zhondor district of Bukhara region (certificate 01/023-53 of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan , from April 27, 2018). As a result, it becomes possible to reduce the term of germination of cotton seeds, treated with stimulants by 13.8%, the term of opening of the bolls by 5.71%, and the yield increase by 3.2 centners/hectare.

Structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consisted from an introduction, three 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. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Минин В.В. Комплексы с производными кетоальдегидов и кетоэфиров (монография).- Ташкент.- Нишон-ношир.- 2016.- 350 с.

2. Tursunov M. A., Avezov K. G., Umarov B. B. and Parpiev N. A. ¹H NMR Spectra and Crystal Structure of the Nickel(II) Complex with Ethyl 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoate Aroylhydrazones // Russian J. of Coord. Chem.- 2017.- Vol. 43.- No 4. P. 93-96. (02.00.00, №40. Research Gate. IF-0,547).

3. Умаров Б. Б., Турсунов М. А., Минин В. В., Аvezов К. Г. Теоретические аспекты слабых обменных взаимодействий в спектрах ЭПР гомобиядерных комплексов меди(II) // Узбекский химический журнал.- 2017.- №4.- С. 8-15. (02.00.00, №6).

4. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №3(45).- С. 45-48 (02.00.00, №2).

5. Турсунов М. А., Умаров Б. Б., Аvezов К. Г. Комплексы меди(II) с ароилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Развитие науки и технологий. Научно-технический журнал.- 2018.- №2.- С.71-75. (02.00.00, №14).

6. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №12(54).- С. 50-52. (02.00.00, №2).

II бўлим (II часть; II part)

7. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов Қ.Ғ. β-кетоальдегидлар ацилгидразонлари мис(II) комплекс бирикмаларининг тузилиши // Бухоро давлат университети илмий ахбороти.- 2014. №1.- 11-17 бетлар.

8. Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Турсунов М.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина // Бухоро давлат университети илмий ахбороти.- 2015.№1- 22-28 бетлар.

9. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Якимович С.И., Севинчов Н.Г., Зерова И.В., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и исследование пара-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли.- НавГГИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 349-350.

10. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразонами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Современные технологии и

инновации горно-металлургической отрасли.- НавГГИ, Навои. 14-15 июня. 2012.- С. 350-351.

11. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетозэфиров // Наука и технологии. Т.1. Избранные труды. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки”. Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.

12. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Строение комплексов меди (II) с ацилгидразами β -кетоальдегидов // “XXI аср–интеллектуал авлод асри” Ёш олимлар ва талабаларнинг Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Термиз.- 2013 йил 28-29 ноябрь, 126-130 бетлар.

13. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Строение и таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С.Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014.- С. 99-101.

14. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Севинчов Н.Г., Сулаймонова З.А., Парпиев Н.А. Таутомерия в ряду бензоилгидразонов жирноароматических кетоальдегидов // Материалы Республиканской научно–практической конференции: «Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане» (к 100–летию со дня рождения академика К.С.Ахмедова) Ташкент. 24-25 ноября 2014.- С. 130-131.

15. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Худоёрова Э.А., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и цинка (II) с ацилгидразами β -кетоальдегидов // Актуальные проблемы химической технологии. Материалы Республиканской научно-практической конференции. Бухара. 8-9 апреля. 2014.- С. 34-36.

16. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Абдурахмонов С.Ф., Парпиев Н.А. Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов // Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты. Сборник материалов. XVIII Международной научно-практической конференции. Г.Новосибирск, 27 февраля 2015.- С. 151-172.

17. Турсунов М.А., Авезов К.Г., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. ПМР спектр и кристаллическая структура комплекса никеля(II) с бензоилгидразоном этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Материалы международной научно-практической конференции “Актуальные проблемы отраслей химической технологии”. Часть №3.- Бухара.- БухИТИ. 10-12 ноября 2015.- С. 237-239.

18. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и спектры ПМР ароилгидразонов эфиров 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты // Материалы конференции молодых ученых

«Актуальных проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова Ташкент. 12 марта 2015.- С. 206.

19. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Синтез и строение ацил- и ароилгидразонов бензоилуксусного альдегида // Материалы конференции молодых ученых «Актуальных проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю. Юнусова Ташкент. 12 марта 2015.- С. 207.

20. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия и конфигурация ароилгидразонов ацетоуксусных эфиров // Академик А.Ғ.Ғаниевнинг 85 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” V Республика илмий-амалий анжумани. Термиз. 26-28 апрель 2017.- С. 395-396.

21. Умаров Б.Б., Турсунов М.А. Молекулярные комплексы никеля (II) на основе производных ацетоуксусного эфира // Шу тўплам.- 502-503 бетлар.

22. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Авезов К.Г. Синтез и кристаллохимия комплексов Ni(II) с ароилгидразонами бензоилуксусных альдегидов // IX международной научно-технической конференции: “Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса”.- Навои.- НавГГИ. 12-14 июня. 2017.- С. 303.

23. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Парпиев Н.А., Якимович С.И. Особенности таутомерии в ряду смешанных ацилгидразонов формилпинаколина // IX международной научно-технической конференции: “Достижения, проблемы и современные тенденции развития горно-металлургического комплекса”.- Навои.- НавГГИ. 12-14 июня. 2017.- С. 304.

24. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Кетоальдегид ва кетоэфир ароилгидразонларининг айрим 3d-металлар асосида олинган комплексларни чигит униб чиқиши ва ғўза ҳосилдорлигига таъсири // «Тупроқ унумдорлигини ошириш, саклаш, муҳофазалаш, қайта тиклашдаги муаммолар ва илмий ечимлар» Республика илмий-амалий анжумани. 17 апрел 2018 йил.- Бухоро.- БухДУ.- 318-319 бетлар.

25. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Бахронова Д.А., Абдурахмонов С.Ф. 5,5-диметил-2,4-диоксогексан кислота этил эфири ацилгидразонининг таутомерияси // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 100-102 бетлар.

26. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Худоёрова Э.А. Таутомерия ряду бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 102-105 бетлар.

27. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Анварова З.А. Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида // «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари» Республика илмий-амалий анжумани. 11 май 2018 йил.- Тошкент.- УзМУ.- 105-107 бетлар.

28. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г. Комплексы меди(II) с ацил- и ароилгидразонами формилпинаколина и бензоилуксусного альдегида // Международная конференция “Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ” посвященной 100-летию НУУз и 80-летию со дня рождения профессора Т.С. Сирлибаева.- 14-17 ноября. 2018.- Ташкент.- С. 301-302.

29. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Бахронова Д.А. Темплатный синтез комплекса никеля(II) на основе бензоилгидразона метилового эфира 4-фенил-2,4-диоксобутановой кислоты // Международная конференция “Современные инновации: Химия и химическая технология ацетиленовых соединений. Нефтехимия. Катализ” посвященной 100-летию НУУз и 80-летию со дня рождения профессора Т.С. Сирлибаева.- 14-17 ноября. 2018.- Ташкент.- С. 305-306.

Автореферат «Фан ва технологиялар тараққиёти» журнали
таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Бичими 84x60 $\frac{1}{16}$. “Times New Roman” гарнитура рақамли босма
усулда босилди. Шартли босма табоғи: 3. Адади 100. Буюртма №184.

“Sadriiddin Salim Buxoriy” МЧЖ босмахонасида чоп этилди.
Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11.

