

ISSN:2181-0427

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**НАМАНГАН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ИЛМИЙ АХБОРОТНОМАСИ**

**НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК НАМАНГАНСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**



2020 йил 9 сон



**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОНА С ГИДРАЗИДАМИ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Бако Бафаевич Умаров

Бухарский государственный университет
доктор химических наук, профессор

Зилола Абдурахмановна Сулаймонова

Бухарский государственный университет
старший преподаватель

Дилдора Муродиллоевна Тиллаева

Бухарский государственный университет
преподаватель

Аннотация: Синтезированы новые лиганды на основе производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот. Из этих лигандов получены комплексные соединения переходных металлов. Методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектроскопии установлены состав и строение полученных лигандов и комплексов.

Ключевые слова: лиганд, производные ферроцена, реакция конденсации, гидразиды карбоновых кислот, комплекс, элементный анализ, спектроскопия.

**COMPLEX TRANSITION METAL COMPOUNDS BASED ON THE
CONDENSATION PRODUCTS OF FERROCENYLACETONE WITH HYDRAZIDES
OF CARBOXYLIC ACIDS**

Umarov Bako Bafoyevich

Professor, doctor of chemical sciences of Bukhara state University

Sulaymanova Zilola Abduraxmanovna

senior lecturer of Bukhara state University

Tillayeva Dildora Murodilloyevna

lecturer of Bukhara state University

Annotation: Synthesized new ligands based on ferrocene derivatives with hydrazides of carboxylic acids. Complex compounds of transition metals were obtained from these ligands. The methods and elemental analysis, IR and PMR spectroscopy established the composition and structure of the obtained ligands and complexes.

Keywords: ligand, ferrocene derivatives, condensation reaction, carboxylic acid hydrazides, complex, elemental analysis, spectroscopy.

**ФЕРРОЦЕНОИЛАЦЕТОН ҲОСИЛАЛАРИ ВА КАРБОН КИСЛОТА
ГИДРАЗИДЛАРИ КОНДЕНСАТЛАНИШ МАҲСУЛОТЛАРИ АСОСИДА ОРАЛИҚ
МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСЛАРИ**

Умаров Бақо Бафоевич

Бухоро давлат университети

кимё фанлари доктори, профессор

Сулаймонова Зилола Абдурахмановна

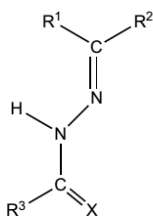
Бухоро давлат университети
катта ўқитувчи
Тиллаева Дилдора Муродиллоевна
Бухоро давлат университети
ўқитувчи

Аннотация: Карбон кислота гидразидлари билан ферроцен ҳосилалари асосида янги лигандлар синтез қилинди. Бу лигандларнинг баъзи бир оралиқ металллар билан комплекслари олинди. Элементар анализ, ИҚ- ва ПМР спектроскопияси орқали уларнинг таркиби ва тузилиши ўрганилди.

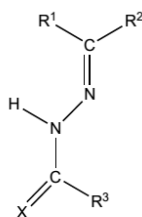
Калит сўзлар: лиганд, ферроцен ҳосилалари, конденсатланиш реакциялари, карбон кислота гидразидлари, комплекс, элемент анализи, спектроскопия.

Интерес к металлокомплексам на основе β-дикетонов обусловлен тем, что они проявляют фото-, электро- и биоактивность и поэтому могут быть использованы в качестве

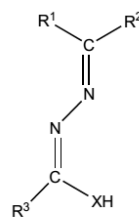
Нами конденсацией Кляйзена моноацетилферроцена с гидразидами карбоновых кислот синтезированы новые лиганды. Установлено, что эти соединения преимущественно существует в виде двух потенциальных конфигураций ZE^IZ^{II} (А), ZE^IE^{II} (Б) гидразонной формы и в процессе комплексобразования вступают в реакцию в виде α-оксиазинной формы (В) [1,2].



A(ZE^IZ^I)



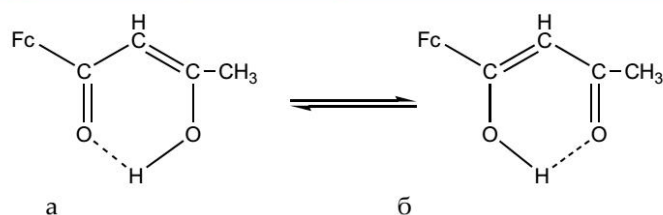
Б(ZE^IE^{II})



В

R¹=CH₃ R²=Fc, X=O; R³=CH₃ (HL₁), 3-NO₂-C₆H₄ (HL₂), C₆H₅-CH₂ (HL₃); R³=NH₂, X=S (HL₄).

В кристаллах β-дикарбонильных производных ферроцена имеется внутримолекулярная водородная связь. В ацетоацетильном заместителе четыре атома углерода компланарны двум атомам кислорода. Длины связей С-С и С=О значительно отличаются от длины связи в других 1,3-дикетонах (С-С 1,522 Å⁰, а С=О 1,217 Å⁰), существование которых доказано в кето-форме. Это определяет возможность енолизации и образования двух таутомерных форм:



В молекуле ферроценоилацетона карбонильная группа, находящаяся на более далеком расстоянии от донорной ферроценильной группы, является более стабильной, поэтому таутомерная форма (б) – более вероятной. Длина внутримолекулярной водородной связи составляет $2,462 \text{ \AA}$ [3].

Таблица. 1.

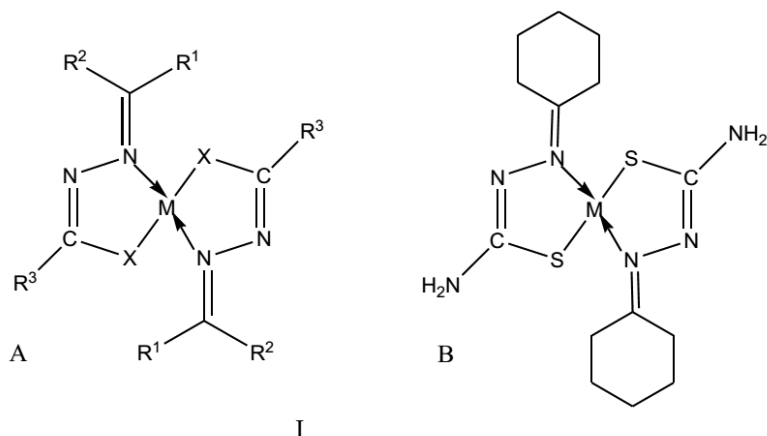
Выходы, температуры плавления и результаты элементного анализа лигандов

HL	Выход д %	Т _{плав.} °C	Брутто- формула	Найдено/Вычислено, %			
				C	H	N	Fe
HL ¹	35	168- 170	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ OFe	59,01/59,18	5,37/5,68	10,23/9,86	19,22/19,65
HL ²	43	102- 104	C ₁₉ H ₁₇ N ₃ O ₃ Fe	58,46/58,33	4,31/4,38	10,95/10,7 4	14,01/14,28
HL ³	57	155- 157	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ OFe	66,31/66,68	5,25/5,60	8,07/7,78	15,37/15,50
HL ⁴	49	151- 153	C ₁₃ H ₁₅ N ₃ SFe	51,49/51,84	5,14/5,02	14,23/13,9 5	18,62/18,54

На основе этих лигандов синтезированы комплексные соединения переходных металлов, состав и строение которых установлены методами элементного анализа, ИК-, ПМР спектроскопии.

По данным элементного анализа и ИК спектроскопии показано наличие сходства в строении синтезированных комплексов с ранее установленными структурами аналогичных комплексов.

Взаимодействием спиртовых растворов ацетатов металлов и лигандов HL типа синтезированы комплексы состава ML₂.



Соединения типа А: $R^1=CH_3$, $R^2 =Fc$, $X=O$, $R^3= 3-Ni (NiL^2_2)$, $Co (CoL^2_2)$, $R^3= C_6H_5-CH_2$, $X=O$, $M= Zn (ZnL^3_2)$. $R^3=NH_2$, $X=S$: $M=Ni (NiL^4_2)$, $Co (CoL^4_2)$.

Судя по результатам ИК спектров, в твердом состоянии комплексные соединения несимметричных монокарбонильных соединений имеют строение (I) типа А отсутствуют характеристичные полосы поглощения свободных лигандов около $1660-1700\text{ см}^{-1}$, 3225 см^{-1} ($\gamma\text{ C=O}$, $\gamma\text{ N-H}$), а в спектре комплексов с лигандом HL^4 – при $835-850\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ C=S}$). Это указывает на енолизацию и депротонирование лигандов в процессе комплексообразования. Для ИК спектров комплексов характерными являются полосы поглощения при $1590-1605\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ N=C-C=N}$) и $1610-1630\text{ см}^{-1}$ ($\gamma\text{ C=N}$): последняя смещена низкочастотную область на $10-15\text{ см}^{-1}$ по сравнению с полосой поглощения свободных лигандов (табл. 1, рис.1). Одиночная полоса при $1535-1540\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям системы $N=C-O$. Полоса слабой интенсивности при $1040-1050\text{ см}^{-1}$ в ИК спектрах комплексов относится к γ_{N-H} , которая смещена на $10-20\text{ см}^{-1}$ в область высоких частот по сравнению со спектрами лигандов. В отличие от комплексов с производными ацил- и ароилгидразонов в ИК спектре комплексов с тиосемикарбазонами зафиксированы полосы поглощения средней интенсивности в области $3420-3140\text{ см}^{-1}$, которых следует отнести к γ_s и γ_{AS} NH_2 -группы тиосемикарбозидного фрагмента. Выделенные комплексы никеля(II) и цинка(II) оказались диамагнитными в растворе различных растворителей. Диамагнетизм и результаты анализа ПМР спектров комплексов никеля(II) указывают на их плоско-квадратное строение [4,5].

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний (ν , см^{-1}) в ИК-спектрах комплексов никеля(II) и цинка(II) строения (I)

Соедин	NH_2	C-H	C=N	N=C-C=N	N=C-O ⁻	N-N	NO_2	Fe-Cp
--------	--------	-----	-----	---------	--------------------	-----	--------	-------

ение								
NiL ₂ ²	-	3020	1600	1586	1550	1086	1535/1346	470-500
CoL ₂ ²	-	3035	1610	1595	1555	1092	1535/1340	465/503
ZnL ₂ ³	-	3050	1650	1600	1555	1045	-	465/504
NiL ₂ ⁴	3420	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500
CoL ₂ ⁴	3423	3085	1600	1590	1535	1105	-	470/500

В ПМР спектре комплекса NiL₂⁴, (HL⁴-тиосемикарбазон ацетилферроцена) в растворе ДМСО-d₆ не наблюдаются какие-либо парамагнитные уширения сигналов (табл.3, рис.2).

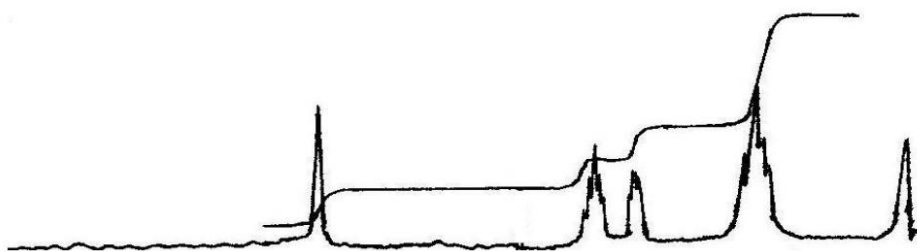


Рис.2. ПМР спектр комплекса NiL₂⁴

Известно, что ферроценовый фрагмент во всех соединениях гетерометаллических комплексов являются диамагнитным. Сигналы от протонов цикlopentadiенильных колец Fc в комплексе NiL₂⁴ по характеру и интенсивности не меняются по сравнению со спектром лиганда HL⁴ (рис.3).

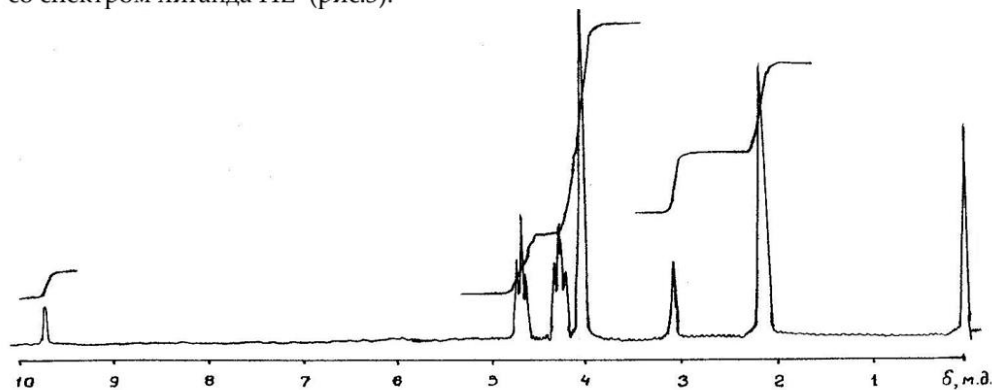


Рис.3. Спектр ПМР лиганда HL⁴ – тиосемикарбазона ацетилферроцена в растворе ДМСО-d₆.

Следует отметить сдвиг в область сильного поля синглетного сигнала CH₃-группы в спектре ПМР комплекса (δ 1,65 м.д.), что, на наш взгляд, связано с образованием дативной связи d-π-типа. При хелатообразовании вследствие структурных

искажений, иногда появляется парамагнетизм ферроценого фрагмента. Такое аномальное магнитное свойство ферроцена объясняется отклонением циклопентадиенильных колец от копланарности, что обусловлено трансформацией молекулярных орбиталей ферроцена и переходом иона - Fe²⁺ в высокоспиновое состояние с суммарным спином S=2. Однако, в случае комплексов цинка(II) с ферроценовыми производными ацилгидразонов такие парамагнитные аномалии нами не отмечены [6,7].

Таблица-3

Параметры спектров ПМР комплексов никеля(II) и цинка(II) (LXYI) в растворе ДМСО-d₆ ((δ, м.д.)

Соединение	R	R	R
Zn L ₂ ^{2 а)}	2,21/2,35 ^{б)}	4,10/4,18; 4,83/5,03	7,4; 7,94; 8,14; 8,43
NiL ₂ ⁴	1,65	4,11; 4,30; 4,76	6,18

Примечания: а) – Спектр ПМР снят в растворе дейтерированной трифторуксусной кислоты.

б) – Сигналы син-анти изомеров от заместителей R¹ и R² кетонного фрагмента тетраэдрически искаженного комплекса цинка(II).

Применение синтезированных 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.

Литература

1. Тошев М.Т., Юсупов В.Г., Дустов Х.Б., Парпиев Н.А. Кристаллохимия комплексов металлов с гидразидами и гидразонами – Ташкент. – Фан. – 1994. -265 с.
2. Юсупов В.Г. Комплексные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиоацилгидразонов и их циклических таутомеров. Дис. на соиск. учен. степ. докт. хим. наук – Ташкент.-ИХ АН РУз. -1990.
3. Каримов М.М. Координационные соединения переходных металлов на основе ацил-, тиоацилгидразонов α-, β-дикетонных и их циклических таутомеров. Дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук – Ташкент. – ИХ АН РУз. -1990.
4. Шокова Э.А., Ким Дж. К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. Синтез и свойства // Журн. орг. химии.- 2015.- Т. 51.- № 6.- С. 773-847.
5. 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.



6. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно- и дикарбоновых кислот // *Univsum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* 2020. № 3(69).

URL: <http://7univsum.com/ru/nature/archive/item/8966>

7. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила (II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Univsum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* Абдурахмонов С.Ф. [и др.]. 2019. № 12(66).

URL: <http://7univsum.com/ru/nature/archive/item/8382>

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ КОНСЕРВИРОВАННОЙ ЭРИТРОЦИТАРНОЙ МАССЫ НА ФЕРМЕНТНЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ УГЛЕВОДНОГО ОБМЕНА.

Убайдуллаева Зухро Ибрагимовна, Турсунова Хулкар Рустамходжаевна, Рузиев Юнус Самандарович, Уктамов Мансуржон Фахриддин ўгли
Научно-производственное предприятие «Препараты крови»
Главного управления здравоохранения города Ташкента
Самаркандский Государственный Университет

Аннотация: Изучено особенности ферментной системы эритроцитов крови при длительном хранении. Обследованы 80 доз эритроцитарной массы различных сроков хранения. В эритроцитах, отмывтых физиологическим раствором (рН 7,2), определяли: содержание метгемоглобина, активность гексокиназы, глюкозо-6-фосфатдегидрогеназы, глутатионредуктазы, каталазы и K^+ , Na^+ зависимой АТФ-азы эритроцитов. Выявлено традиционное хранение эритроцитарной массы в течение 30 дней сопровождается развитием оксидантного стресса и гемолитическими процессами в клетках, что приводят к нарушению морфофункциональной полноценности и жизнеспособности клеток крови уже к 7-14 суткам хранения.

Ключевые слова: эритроцитарная масса, ферменты углеводного обмена, функциональное состояние эритроцитов крови.

Введение

По данным отечественных и зарубежных исследований, в настоящее время сохраняется тенденция к увеличению использования в практической медицине крови и ее препаратов, в частности использования эритроцитарной массы (2,5,6). Последняя становится основным средством трансфузионного лечения острых и хронических анемических состояний. Эритроцитарная масса является основным клеточным субстратом, который по своему составу, функциональным свойствам и лечебной эффективности приближается к цельной крови (7,8). Однако в эритроцитарной массе, как и в цельной крови, происходят существенные изменения в процессе консервации. Хранение эритроцитарной массы при $+4^{\circ}C$ неблагоприятно сказывается на ходе метаболических процессов, протекающих в эритроцитах. Также при хранении создаются условия, способствующие активизации процессов липопероксидации. В нормально функционирующей клетке этот процесс эффективно подавляется системой антиоксидантной защиты, в которой основная



МУНДАРИЖА

ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ

01.00.00

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

- 1 Magnit suyuqliklar magnitlanishini o'lchash tajriba qurilmasi
Quvondiqov O.Q, Quvondiqov Sh. J, Qayumov X. A, Qirg'izov S. E..... 3
- 2 Об одной краевой задаче, возникающих при моделировании к динамике
почвенной влаги и грунтовых вод.
Абдуллаев А.А..... 9
- 3 Гиперболик текисликнинг ҳаракатлари группаси таъсирига нисбатан йўлларнинг
эквивалентлиги
Мўминов Қ.Қ, Жўрабоев С. С 14
- 4 Muller's method for solving nonlinear functional equations with complex variables
Salimov. Sh, Mavlonov. T 20
- 5 Conservative schemes of the non-stationary problem for the optimal selection of the
location of heat sources in the rod
Tukhtasinov M, Khayitkulov B. K 27

КИМЁ ФАНЛАРИ

02.00.00

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

CHEMICAL SCIENCES

- 6 Сульфат-нитрат аммония и реологические свойства
её расплава
Маматалиев А. А, Примкулов Б.Ш, Ибрагимов А Б, Намазов Ш. С 39
- 7 Кротон альдегиди ва о-аминобензой кислота асосида шифф асоси синтези ва
уларнинг комплекс бирикмалари
Назаров Н.И, Бекназаров Ҳ.С 46
- 8 Твердое фосфорнокальциевое и жидкое азотносерное удобрения путем глубокой
аммонизации фосфорнокислотной гипсовой пульпы
Нуъмонов Б.О, Бадалова О. А, Намазов Ш С, Сейтназаров А. Р, Шамуратов С.Х..... 49
- 9 Комплексные соединения переходных металлов на основе продуктов конденсации
ферроценоилацетона с гидразидами карбоновых кислот
Умаров Б. Б, Сулаймонова З.А, Тиллаева Д. М 58
- 10 Влияние различных сроков хранения консервированной эритроцитарной массы
на ферментные показатели углеводного обмена.
Убайдуллаева З.И, Турсунова Х. Р, Рузиев Ю.С, Уктамов М. Ф 64

БИОЛОГИЯ ФАНЛАРИ

03.00.00

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

BIOLOGICAL SCIENCES

- 11 Жиззах вилояти агро-ландшафтларида тарқалган шиллиққуртларнинг биологик
хилма-хиллиги(ғаллаорол ва фориш туманлари мисолида)
Абдурасулова С Ш, Базарова.Р.Ш..... 70
- 12 Минерал ўғитлар меъёрларини тупроқдаги азот динамикасига таъсири.
Сулаймонов И.Ж, Жураев А. А 76