



ILMIY AXBOROTNOMA

НАУЧНЫЙ ВЕСТНИК

SCIENTIFIC JOURNAL

2022-yil, 5-son (135)

TABIY FANLAR SERIYASI

Kimyo, Biologiya, Geografiya

Samarqand viloyat matbuot boshqarmasida ro'yxatdan o'tish tartibi 09-25.
Jurnal 1999-yildan chop qilina boshlagan va OAK ro'yxatiga kiritilgan.

BOSH MUHARRIR
BOSH MUHARRIR O'RINBOSARLARI:

R. I. XALMURADOV, t.f.d. professor
H.A. XUSHVAQTOV, f-m.f.d., dotsent
A. M. NASIMOV, t.f.d., professor

TAHRIRIYAT KENGASHI:

M.X.ASHUROV	- O'zFA akademigi
N.B. FERAPONTOV	- k.f.d., professor (Moskva davlat universiteti, Rossiya)
SH. M. TUGIZOV	- professor, Koliforniya universiteti, AQSh
H. I. AKBAROV	- k.f.d., professor (O'zMU)
E. A. ABDURAXMONOV	- k.f.d., professor (SamDU)
N. K. MUXAMADIYEV	- k.f.d., professor (SamDU)
L. A. BULAVIN	- Kiev milliy universiteti professori, Ukraina
X. Q. XAYDAROV	- b.f.d., professor (SamDU)
Z. I. IZZATULLAYEV	- b.f.d., professor (SamDU)
Sh. T. XOLIQULOV	- g.f.d., professor (SamDU)
S. B. ABBASOV	- g.f.d., professor (SamDU)
Q. S. YARASHEV	- g.f.d., professor (SamDU)
GUN-SIK PARK	- Seul univertiteti professori, Koreya
D.B.XURSANOV	- g.f.f.d., dotsent (SamDU)
M. S. QUZIYEV	- b.f.f.d., dotsent (SamDU)

Obuna indeksi – yakka tartbidagi obunachilar uchun - 5583,
tashkilot, korxonalar uchun - 5584

MUNDARIJA / СОДЕРЖАНИЕ / CONTENTS

KIMYO / ХИМИЯ / CHEMISTRY	
<i>Nuraliyev S.R., Nurmonov S.E., Qodirov O.Sh.</i> Distillangan yog' kislotalari asosida alifatik aminlar sintezi.....	3-7
<i>Samatov S.B., Ziyadullayev O.E., Ikramov A., Ablakulov L.K., Abdurahmanova S.S.</i> EtMgBr/Ti (OiPr) ₄ /PhMe katalitik sistemasida benzaldegid va uning turli xil hosilalarini selektiv alkinlash jarayoni.....	8-16
<i>Kuronboyev D., Qutlimurotova N.</i> Прикладные аспекты метода амперометрического определения серебра.....	17-21
<i>Toirova G.X., Turaev X.X., Aliqulov R.V.</i> Sho'rlangan tuproqlar melioratsiyasi uchun dimetilolkarbamid va ortofosfat kislotasi asosidagi ionalmashinuvchi materiallardan kompozitsiyalar sifatida foydalanish.....	22-26
<i>Sulaymonova Z.A., Umarov B.B., Mutalipova D.B.</i> Синтез и оптические свойства комплексов некоторых 3d металлов на основе β-дикарбонильных производных ферроцена.....	27-32
<i>Eshqurbonov F.B., Raximov A.X., Boboqulova Sh.M., Abduraxmonov F.R.</i> Xovdak bentoniti asosida ionalmashinuvchi kompozitsion materiallarni o'simlik yog'ini oqartirishda qo'llash.....	33-36
<i>Смятская Ю.А., Черемисина Е.М. Юсупова К.А.</i> Полимерные пленки пищевого назначения на основе хитозана	37-42
<i>Zhao J., Bozorov Kh.A., Aisa H.A.</i> Synthesis of deoxyvasicinone analogs	43-47
<i>Zhao J., Murtazaeva Z., Buronov A., Tukhtaev D.B., Bozorov Kh.A., Aisa H.A.</i> Neuroprotective properties of the pyrazolo[3,4-d] pyrimidinones	48-52
<i>Xodjayorova G.R., Uzoqov J.R., Muxamadiyev N.Q., Alimuhammedov M.G.</i> 1,3,5-Tris-(beta oksietil)geksagidrokso-s-triazinning ba'zi metall ionlari bilan hosil qiladigan komplekslarini kvant kimyoviy tadqiqi	53-60
<i>Matyakubova M.X., Xudoyberganov O.I., Hasanov Sh.B.</i> Cu(II) ionining qahrabo kislotasi va monoetanolamin bilan kompleks birikmalari sintezi va tahlili.....	61-67
GEOGRAFIYA / ГЕОГРАФИЯ / GEOGRAPHY	
<i>Komilova N.Q., Xudoyberdiyeva I.A.</i> Navoiy viloyat tabiiy sharoiti va uni qishloq xo'jalik nuqtai nazaridan geografik baholash.	68-72
<i>Mamajonov M., Dehqonov B.</i> Andijon viloyati qishloq, o'rmon va baliqchilik xo'jaligi rivojlanishining iqtisodiy geografik jihatlari.....	73-83
<i>Jurayev J.S.</i> Quyí zarafshon vodiysi landshaftlarida cho'llanish muammolarining oldini olishda suv manbalarining ahamiyati.....	84-88
<i>Fayzullaev J.K.</i> Groundwater quality changes in the narpay canal basin.....	89-96
BIOLOGIYA / БИОЛОГИЯ / BIOLOGY	
<i>Botirova G., Amriddinova A., Rustamova N., Abulimiy Y.</i> Isolation and identification of exopolysaccharide-based bioflocculant of soil bacteria bacillus simplex pbb-17.....	97-102
<i>Norqulov M.</i> Ziaddin- zirabuloq tog'lari lixenoflorasida tarqalgan epigey lishayniklarning taksonomik tahlili	103-107

UDK:661.634

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3d МЕТАЛЛОВ С ПРОДУКТОМ КОНДЕНСАЦИИ 1-ФЕРРОЦЕНИЛБУТАДИОНА-1,3 И ДИГИДРАЗИДА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ

З.А.Сулаймонова, Б.Б. Умаров, Д.Б.Муталипова

Бухарский государственный университет

Аннотация. Конденсацией Кляйзена получен β -дикетон - 1-ферроценил-бутандион-1,3. Синтезирован дигидразон дикарбоновой кислоты 1-ферроценилбутандиона-1,3 (H_4L) при взаимодействии дигидразида янтарной кислоты с ферроценоилацетоном в соотношении 2:1. На их основе получены гомобиядерные комплексные соединения с ионами меди(II), цинка(II) и никеля(II). Изучены ИК-, УФ- и ЯМР спектры синтезированных органических соединений. Результаты исследований показали, что лиганд H_4L в растворе существует в виде таутомерной смеси: дикетонной, кето-енольной и в диенольной формах. По результатам спектроскопических исследований комплексам приписано плоско-квадратное строение, где четырежды депротонированный остаток лиганда координирован каждым атомом металла через два атома кислорода и атом азота гидразонного фрагмента. Четвертое место в плоском квадрате транс- N_2O_2 -координационного узла занимает молекула аммиака. Плоские пяти- и шестичленные металлоциклы практически копланарны между собой.

Ключевые слова: сложноэфирная конденсация Кляйзена, ферроценоилацетон, дигидразон янтарной кислоты, таутомерия, спектроскопия

1-ferrosenilbutandion-1,3 va qahrabo kislotasi dihidrozidining kondensatlanish mahsuloti bilan ba'zi 3d metallarning kompleks birikmalari sintezi va spektroskopik tadqiqoti

Annotatsiya. Klyayzen kondensasiyasi orqali β -diketon-1-ferrosenilbutandion-1,3 olindi. Qahrabo kislotasi digidrazidini ferrosenoilaseton bilan 2:1 nisbatda aralashtirib, 1-ferrosenilbutandion-1,3 ning digidrazoni (H_4L) olindi. Uning asosida mis(II), rux(II) va nikel(II) ionlari bilan gomobiyadroli kompleks birikmalari sintez qilindi. Sintez qilingan organik birikmalarning IQ-, UF- va YaMR spektrlari tahlil qilindi. Tadqiqot natijalariga ko'ra H_4L ligand eritmada tautomer aralashma holda uchraydi: diketon, keto-enol' va dienol shakllarda uchraydi. Spektroskopik tadqiqotlar natijasida kompleks birikmalar yassi-kvadrat tuzilishga ega ekanligi, to'rt marta deprotonlangan ligand har bir metall atomi bilan ikkita kislorod atomi hamda gidrazon fragmentining azot atomi orqali koordinasiyalanganligi hamda yassi kvadratdagi trans- N_2O_2 -koordinasiyadagi to'rtinchi o'rinni ammiak molekulasiga egallashi aniqlandi. Yassi besh va olti a'zoli metall halqalari amalda bir-biriga koplanar.

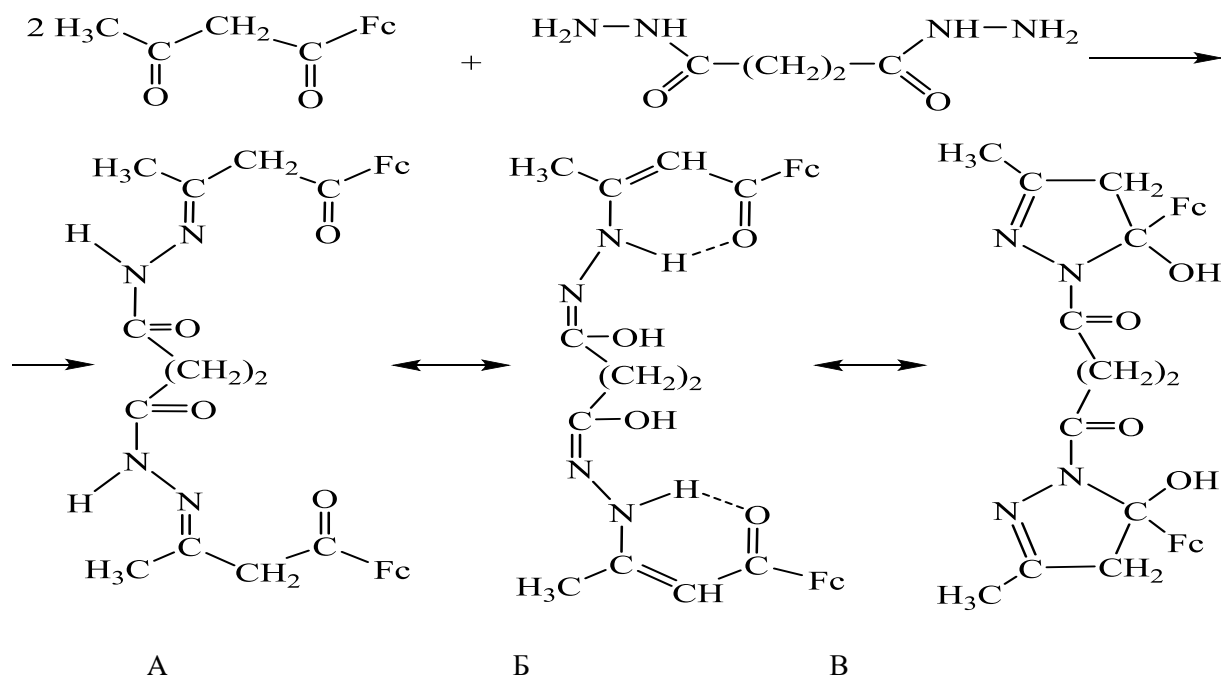
Калит so'zlar: Klyayzenning murakkab efir kondensatlanishi, ferrosenoilaseton, qahrabo kislotasi digidrazoni, tautomeriya, spektroskopiya

Synthesis and spectroscopic study of complex compounds of some 3d metals with the condensation product of 1-ferrocenylbutanedione-1.3 and succinic acid dihydrazide

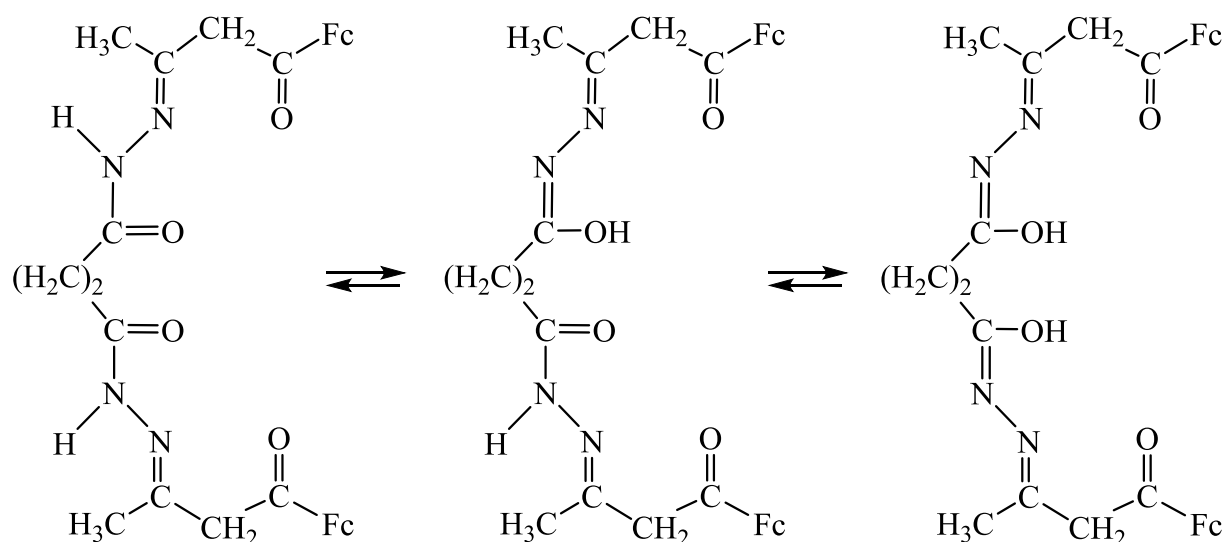
Abstract. We obtained by Claisen condensation β -diketone - 1-ferrocenyl-butanedione-1,3. The dicarboxylic acid dihydrazone of 1-ferrocenylbutanedione-1,3 (H_4L) was synthesized by reacting succinic acid dihydrazide with ferrocenoylacetone in a ratio of 2:1. Based on them, homobinuclear complex compounds with copper(II), zinc(II), and nickel(II) ions were obtained. The IR-, UV- and NMR spectra of the synthesized organic compounds were studied. The results of the studies showed that the H_4L ligand in solution exists as a tautomeric mixture: diketone, keto-enol (B), and in dienol forms. According to the results of spectroscopic studies, the complexes were assigned a square planar structure, where the four times deprotonated ligand residue is coordinated by each metal atom through two oxygen atoms and a nitrogen atom of the hydrazone fragment. The fourth position in the planar square of the trans- N_2O_2 coordination site is occupied by the ammonia molecule. Planar five- and six-membered metal cycles of synthesizers are practically coplanar with each other.

Keywords: Claisen ester condensation, ferrocenoylacetone, succinic acid dihydrazone, tautomerism, spectroscopy

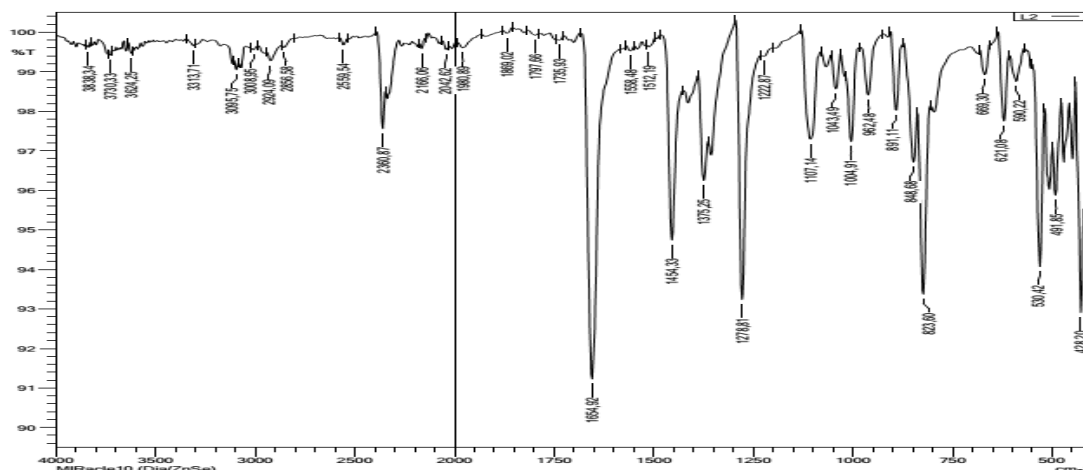
Взаимодействием спиртового раствора 1-ферроцилбутандиона-1,3 и этанольную суспензию дигидразида янтарной кислоты в молярном соотношении 2:1 выделен новый лиганд (H_4L), в которой два гидразонных фрагмента соединены посредством метиленовых мостиков. Для установления состава и строения полученного лиганда в твердом состоянии мы использовали данные элементного анализа, ИК спектроскопии, а в растворе изучено с использованием данных ЯМР спектроскопии [1, 2, 3, 4].



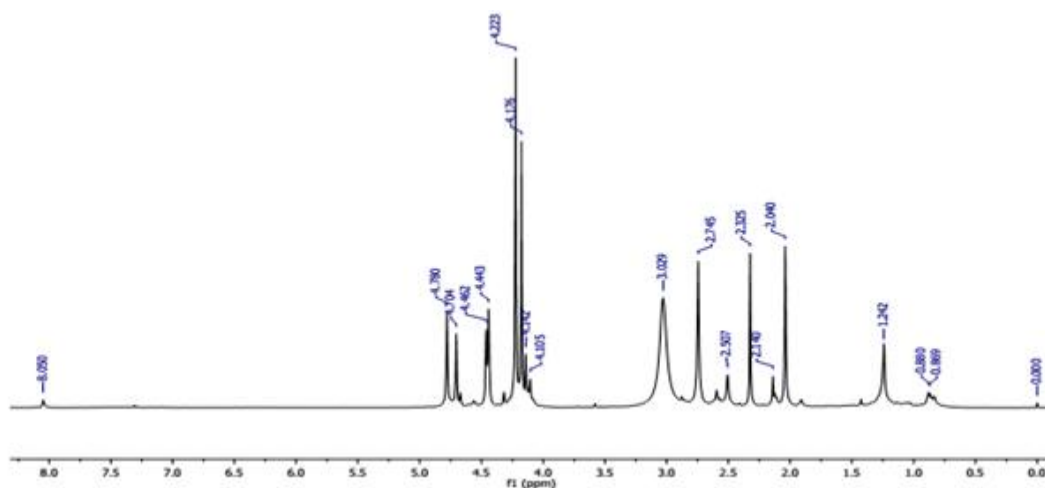
Литературные данные показывают, что в зависимости от природы растворителя дигидразон дикарбоновой кислоты может вступить в реакцию комплексообразования в дикето- (А), кето-енольной (Б) или же диенольной формах (В) [1]. А в реакцию выступают в α -оксиазиненольной форме.



В ИК спектре лиганда H_4L (рис. 1) валентные и валентно-деформационные колебания циклопентадиенильных колец ферроцена отмечены при 491 и 502 cm^{-1} . Интенсивная полоса поглощения в области средних частот при 1654 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям $\nu_{(C=O)}$. В области высоких частот около 3190-3250 cm^{-1} широкая полоса поглощения отнесена нами к валентным колебаниям связи $\nu_{(O-H)}$ и $\nu_{(N-H)}$. Согласно данным элементного анализа и ИК спектроскопии H_4L удостоверяет о том, что лиганд в твердом виде главным образом находится в прямолинейной дикето-форме с одновременным образованием внутримолекулярной водородной связи [5, 6, 7, 8].

Рис. 1. ИК спектр лиганда H_4L .

1H ЯМР спектр лиганда H_4L в растворе $DMCO-d_6+CCl_4$ также указывает на сохранение прямолинейной дикето-формы (А) (рис. 2) [].

Рис. 2. 1H ЯМР спектр лиганда H_4L в растворе $DMCO-d_6+CCl_4$.

Сигналы от двух мостиковых $-(CH_2)_2-$ групп лиганда, связанных с амидными $C=O$ заместителями интенсивностью в четыре протона отмечены в высокопольной области при δ 2,75 м.д. Неравноценные сигналы протонов двух циклопентадиенильных колец зафиксированы при δ 4,46 (2H), 4,78 (2H) и 4,70 (5H) м.д. Сигналы протонов двух метильных групп (6H) в спектре зарегистрированы в высокопольной области при δ 1,24 м.д. в виде интенсивного синглета. А протоны $N-H$ групп (2H) резонируют в области слабых полей в виде синглетных сигналов при δ 10,01. Таким образом, наиболее слабopольный сигнал отнесен нами к протону гидразоновой группировки. Через 4-5 минут появляется второй набор сигналов, принадлежащих к форме (B). Изменение спектров H_4L прекращается через несколько дней и наступает равновесие между стереоизомерами А, Б и циклической формы (B) [4, 9, 10, 11].

Дикетонную форму лиганда H_4L подтверждает ^{13}C ЯМР спектр (рис. 3). В ^{13}C ЯМР спектре лиганда H_4L зарегистрированы сигналы при δ 16,83 (CH_3); 39,52; (CH_2); 67,96 ($C^{2,5}$ Fc); 69,54 ($C^{3,4}$ Fc); 70,60 (5C Fc); 78,72 (5C Fc); 171,56 ($C=O$); 176,36 ($C=N$) м.д. Малоинтенсивный сигнал при δ 171,56 м.д. относится к атому углерода $C=O$ группы [12, 13, 14].

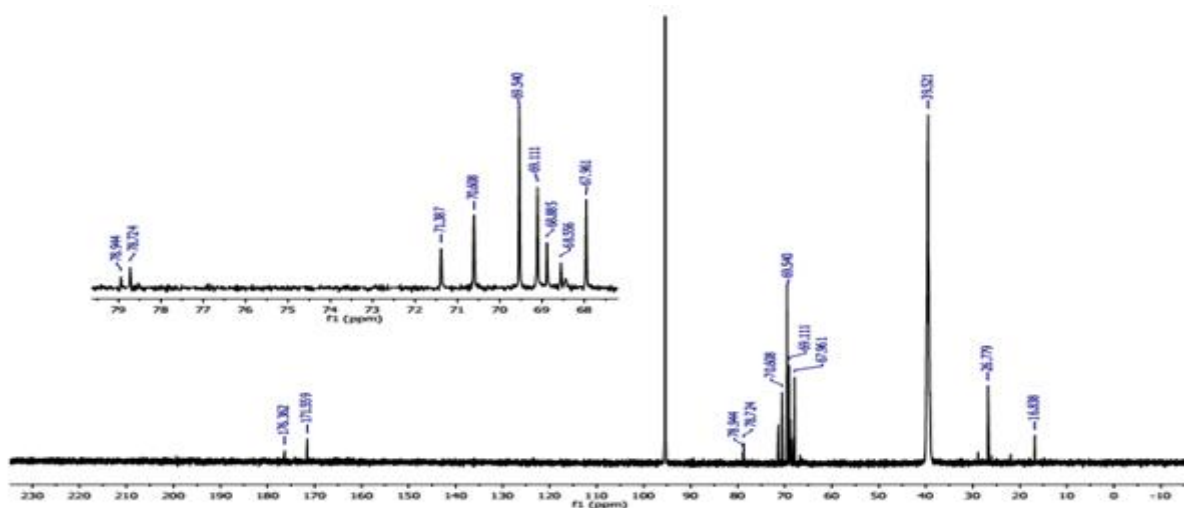
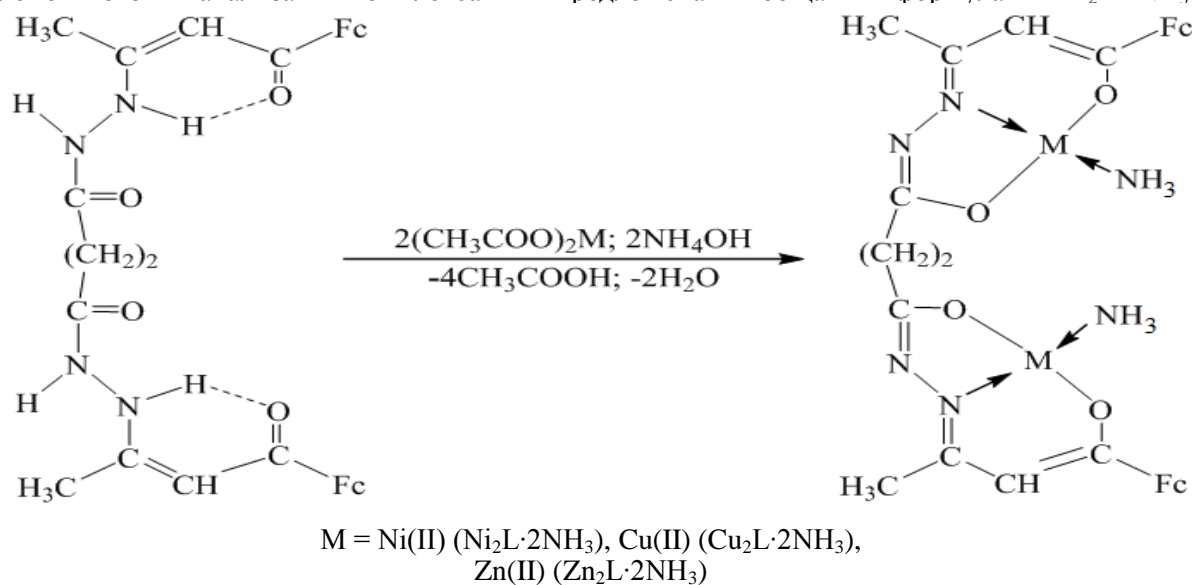


Рис. 3. ¹³C ЯМР спектр лиганда H₄L в растворе ДМСО-d₆+CCl₄.

Комплексообразующая способность лиганда H₄L обусловлена присутствием в соединении нескольких донорных центров, связанных системой сопряженных связей, а вдобавок подвижного атома водорода. При взаимодействии спиртового раствора лиганда H₄L с водно-аммиачными растворами ацетатов Ni(II), Cu(II) и Zn(II) в молярном соотношении 1:2, выделены комплексные соединения M₂L·2NH₃ (M=Ni(II), Cu(II), Zn(II)). По результатам элементного анализа комплексам предложена общая формула M₂L·2NH₃.



Следует отметить, что для таких лигандов, как H₄L, характерно образование комплексов гомо- и гетеробиядерной природы. Нами синтезированы комплексы, имеющие гомобиядерное строение [15, 16, 17, 18].

Используя данные элементного анализа и ИК спектроскопии нами установлены состав и строение синтезированного лиганда в твердом состоянии, а строение в растворе изучено методом ¹H ЯМР спектроскопии.

ИК спектры гомобиядерных комплексов меди(II), никеля(II) и цинка(II) записаны в диапазоне 400-4000 см⁻¹. Сравнительный анализ ИК спектров лиганда H₄L и его комплексов показал, что после координации лиганда к атому металла в спектре комплексных соединений не отмечаются полосы поглощения валентных колебаний N–H связи и карбонильных групп гидразоновых фрагментов. Валентные колебания связи M–N и M–O зарегистрированы при 456 и 525 см⁻¹. Одновременно валентные колебания C=N смещается в область высоких частот на 20 см⁻¹, по сравнению со спектром свободного лиганда. Данный факт указывает о координации гидразона с участием в координации азометинового атома азота. После координации донорных атомов с ионами металлов происходит перераспределение электронной плотности, возникает

псевдоароматическая система связей в пяти- и шестичленных металлоциклах. В качестве примера на рис. 4 приведен ИК спектр комплекса $\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{NH}_3$.

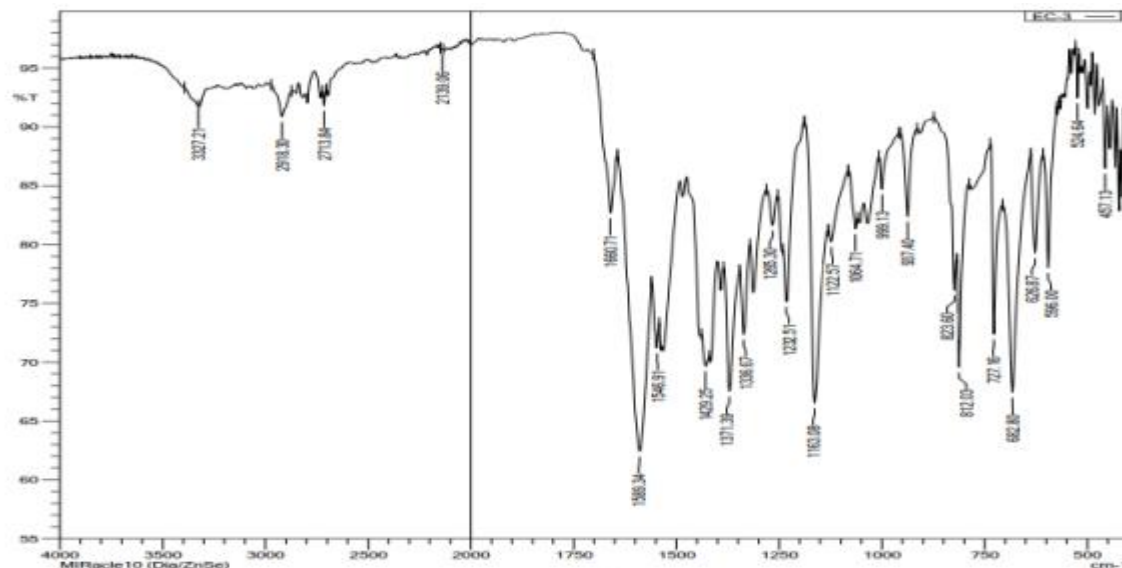


Рис. 4. ИК спектр комплекса $\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{NH}_3$.

Для выявления оптических свойств синтезированных соединений, нами сняты электронные спектры поглощения для всех полученных в работе производных ферроцена в этаноле. Из электронных спектров поглощения определены положения максимумов поглощения ($\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$) и значение начала поглощения ($\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$), а также значение коэффициента молярной экстинкции (ϵ) и рассчитаны на основе начала поглощения значения ширины запрещенной зоны (E_g^{opt}) (табл. 1).

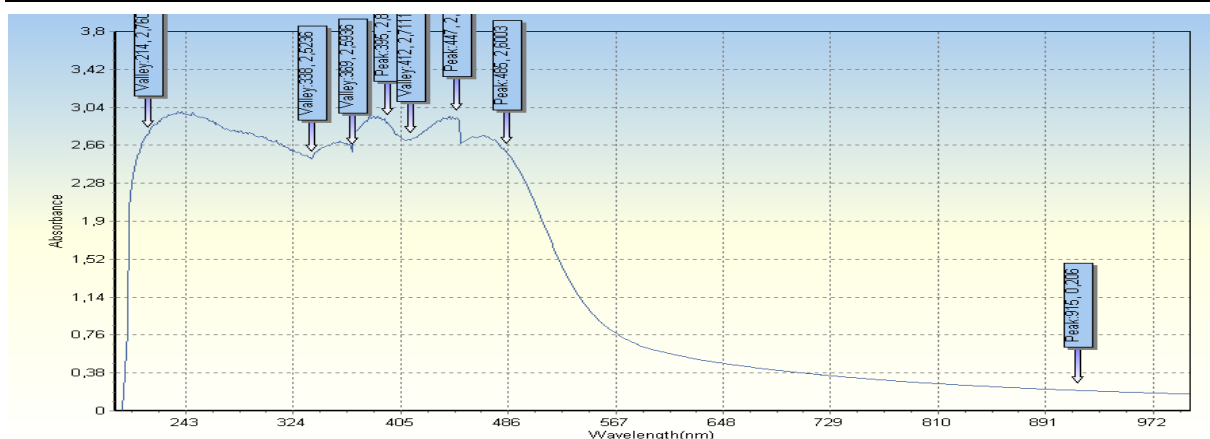
Электронный спектр поглощения лиганда H_4L в УФ области имеет полоса поглощения (п.п.) максимумы 214, 338, 369 и 395 нм (рис. 5). При 412, 447 и 485 нм в видимой области спектра лиганда зафиксируются полоса поглощения, которые соответствуют π - π^* переходам происходящих в цикlopentadiенильных кольцах (табл. 1).

Табл. 1.

Полученные и вычисленные оптические характеристики МАФ, ФА, лиганда H_4L и их комплексов. на основе данных электронных спектров поглощения (растворитель-абсолютный этанол, концентрация 10^{-5} М)

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$, нм	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$, нм	E_g^{opt} , эВ	ϵ , $\text{л}\cdot\text{МОЛЬ}^{-1}\cdot\text{СМ}^{-1}$
МАФ	256, 369, 450, 480, 536	729	1,7	3,016; 2,65; 2,94; 3,1; 3,27
ФА	248, 357, 372, 417, 459	891	1,39	3,06; 2,72; 2,55; 1,798; 1,92
H_4L	214, 338, 369, 395, 412, 447, 485	730	1,69	2,76; 2,53; 2,6; 2,8; 2,71; 2,74; 2,6
$\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{NH}_3$	225; 246; 346	650	1,91	2,96; 3,51; 2,99
$\text{Ni}_2\text{L}\cdot 2\text{NH}_3$	213; 229; 352	650	1,91	3,07; 3,44; 2,84
$\text{Zn}_2\text{L}\cdot 2\text{NH}_3$	221; 273	570	2,17	2,60; 1,84
$E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{onset}}^{\text{abs}}$				

Из спектра лиганда H_4L видно, что полоса данного перехода в растворе абсолютного этанола подвержена батохромному эффекту.

Рис. 5. ЭСП лиганда H_4L в этаноле.

На основе приобретенных значений красной границы области поглощения, рассчитанные нами значения E_g^{opt} показывают, что исследованные в этой работе соединений можно отнести к узкозонным полупроводникам, для которых ширина запрещенной зоны составляет меньше или же около 2 эВ.

Литература

1. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с бис-5-оксипиразолинами. Дис. докт. хим. наук. – Ташкент: ИУ АН РУз. – 1996. – 350 с.
2. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Бахранова Д.А. Синтез β -дикарбонильных производных ферроцена // “Наука и инновации в современных условиях Узбекистана” Республиканская научно-практическая конференция. Нукус– 2020, 20 май. – С. 114-115.
3. Сулаймонова З.А., Наврузова М., Чориева С. Синтез β -дикарбонильного производного ферроцена-ферроценоилацетона // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика микёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро– 2020, 4-5 декабрь.– Бухоро. – С. 375-377.
4. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Синтез лигандов на основе производных ферроцена с гидразидами моно- и дикарбоновых кислот // *Universum: Химия и биология*. Россия, –2020. № 3(69). –С. 19-22 URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8966>
5. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе продуктов конденсации ферроценоилацетона с гидразидами карбоновых кислот // Бухоро муҳандислик технология институти “Фан ва технологиялар тараққиёти” журналі Узбекистан,– 2020. – №6. – С. 7-12.
6. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Ачылова М.К. "Синтез комплексов на основе монокарбонильных производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот." *Universum: химия и биология* 1-1 (79) (2021): 85-89.
7. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе продуктов конденсации ферроценоилацетона с гидразидами карбоновых кислот // Бухоро муҳандислик технология институти “Фан ва технологиялар тараққиёти” журналі Узбекистан, - 2020. - №6. - С. 7-12.
8. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А., Тиллаева Д.М. Комплексные соединения переходных металлов на основе конденсации производных ферроцена с гидразидами карбоновых кислот // *Научный вестник Наманганского государственного университета*. - 2020. - №9. - С. 58-63.
9. Sulaymonova Z.A., Umarov B.B., Choriyeva S.A., Navruzova M.B. Synthesis of Complexes Based On Monocarbonyl Ferrocene Derivatives with Carbonic Acid Hydrazes // *International Journal of Academic Pedagogical Research (IJAPR)*. - 2021. -Vol. 5. -С. 134-137.
10. Умаров Б.Б., Сулаймонова З.А. Синтез комплекса никеля(II) на основе производных ферроцена// Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет" Симпозиум “Химия в народном хозяйстве”. Дубровицы -2020. - С. 106-107.
11. Сулаймонова, З. А., М. Б. Наврузова, and С. А. Чориева. "Термическое исследование производных ферроцена." *Editor coordinator* (2021): 473.
12. Сулаймонова З.А., Наврузова М., Чориева С. Синтез β -дикарбонильного производного ферроцена-ферроценоилацетона // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика микёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуманининг илмий мақолалари тўплами. Бухоро -2020, 4-5 декабрь. - Бухоро. - С. 375-377.