

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУРАХМОНОВ САЙФИДДИН ФАЙЗУЛЛАЕВИЧ

ПАРАМАГНИТ ИОНЛАР ОРАСИДА ЎЗARO АЛМАШИНУВ

02.00.01 – Ноорганик кимё

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ

Бухоро – 2021

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

Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич
Парамагнит ионлар орасида ўзаро алмашинув. 3

Абдурахмонов Сайфиддин Файзуллаевич
Обменное взаимодействие между парамагнитными ионами 21

Abdurakhmonov Sayfiddin
The exchange interaction between paramagnetic ions. 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works 43

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУРАХМОНОВ САЙФИДДИН ФАЙЗУЛЛАЕВИЧ

ПАРАМАГНИТ ИОНЛАР ОРАСИДА ЎЗARO АЛМАШИНУВ

02.00.01 – Ноорганик кимё

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ

Бухоро – 2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.3.PhD/К228 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Бухоро давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (www.buxdu.uz) ҳамда «ZiyoNet» ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Умаров Бақо Бафоевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Кадирова Шахноза Абдухалиловна
кимё фанлари доктори, профессор

Хусенов Қахрамон Шайимович
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Урганч давлат университети

Диссертация химояси Бухоро давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.К.72.01 рақамли Илмий кенгашнинг «17» 02 2021 йил соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: +99865221-29-14; факс: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Диссертация билан Бухоро давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 69 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 2021 йил «5» 07 куни тарқатилди.
(2021 йил «5» 09 даги 1 -рақамли реестр баённомаси).



Х.Б. Дўстов

Илмий даража берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Қ.Ғ. Авезов

Илмий даража берувчи илмий кенгаш илмий котиби, PhD, доцент

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. Жаҳон миқёсида асосий эътибор синтетик координацион кимёда аниқ стереокимёвий тузилишга эга бўлган органик лигандлар синтези ва дизайни муаммоларига қаратилган. Бундай комплекс ҳосил қилувчи лигандлар сифатида полидентант органик лигандлар жуда аҳамиятли бўлиб, ҳозирги вақтда кимё саноати, биология, тиббиёт, фармакология ва қишлоқ хўжалигида қўлланиладиган комплекс бирикмаларнинг синтези жадал ривожланиб бормоқда. Шунинг учун полидентат органик лигандлар асосида оралик металллар ионларининг комплекс бирикмалари синтези, уларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини аниқлаш амалий ҳамда назарий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Дунё кимё саноатида дикарбон кислота дигидразонлари асосида комплекс бирикмаларнинг режали синтезини амалга ошириш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада, ўсимликларни ўсишини тезлаштирувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи, бактерицид ва фунгицид препаратларни олишда самарали усуллари ишлаб чиқиш, турли реакцияларнинг селективлигини ошириш, дикарбон кислота дигидразидлари асосида органик моддалар синтези, таутомерияси, комплекс ҳосил қилиш қобилятини аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикада кимё саноатининг янги турдаги материаллар ишлаб чиқариш йўналишида муайян натижаларга эришилмоқда, жумладан маҳаллий бозорни импорт ўрнини босувчи кимёвий реагентлар билан таъминлаш соҳасида кенг қўламли тадбирлар амалга оширилди. Инновацион технологияларни тадбиқ этиш орқали саноат объектларини юритишнинг илмий асосланган тизими ва атроф-муҳитни муҳофаза қилишнинг чора-тадбирларини амалга оширишга катта эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «...маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта ишлаш асосида, юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни янада жадаллаштириш, сифат жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзгартиришга»¹ қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада турли металллар ионларининг дикарбон кислота дигидразонлари билан комплекс бирикмаларини олиш, олинган комплекс бирикмалар асосида фунгицидлар ва ўсимликлар ўсишининг стимуляторларини яратиш илмий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестицион

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805 сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарорлари ва шунингдек мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Хорижда белгиланган тузилишдаги лигандлар ёрдамида турли металлларни танлаб экстракциялаш, ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, мис каби металллар комплексларининг каталитик ва биологик фаол хоссалари бўйича тадқиқотлар J. Patole, P. Vicini, S. Zhao, K.S. Burger, A. Walcourt, M.L. Liu, S.L. Chen, Y.M. Sun, Y. Nishida, L.L. Wang, S.F. Huang, K. Dhara каби олимлар томонидан ривожлантирилди.

Координацион бирикмалар кимёсини ривожлантиришда рус олимлари ўзларининг муносиб ҳиссаларини қўшдилар. Дастлаб Санкт-Петербургда Л.А. Чугаев раҳбарлигида координацион бирикмалар кимёси ривожлантирилди. Кейинчалик бу соҳадаги ишларни унинг давомчилари И.Н. Шербаков, О.В. Конник, Л.Д. Попов томонидан ривожлантирилди. Кишинёвда М.Д. Ревенко томонидан комплексларнинг темплат синтези тадқиқотлари олиб борилди ва ривожлантирилди, Ростовда электронларнинг ўзаро антиферромагнит таъсири тадқиқотлари В.В. Луков томонидан ўрганилди, комплекс бирикмаларнинг магниткимёвий тадқиқотлари эса В.Т. Калинин, В.В. Минин, А.Н. Гусев, С.И. Левченко, М.К. Алавия, В.Ф. Шульгинлар томонидан такомиллаштирилди.

Республикада органик лигандлар асосида металл комплексларнинг синтези ва тадқиқоти соҳасидаги ишларни амалга ошириш ва ривожлантириш бўйича кўзга кўринган олим, акад. Н.А. Парпиев, М.А. Азизов, Ҳ.Т. Шарипов, Ҳ.Х. Тўраев, Ш.А. Қодирова, З.Ч. Қодировалар шуғулланмоқдалар. В.Ф. Юсуповнинг бир гуруҳ шогирдлари томонидан янги полидентат кўп функционалли лигандлар, шунингдек уларнинг оралик металллар билан комплекслари олинди, тузилиши ва хоссалари, айниқса ўзаро алмашинув механизмлари атрофлича таҳлил қилинди.

Диссертацияда илмий адабиётлар таҳлили натижаси шуни кўрсатадики, комплекс молекулаларининг электрон ва фазовий тузилишларини ўрганиш анча мураккаб тузилишдаги кимёвий бирикмаларнинг *“таркиб-тузилиш-хосса”* боғлиқлиги сабабларини аниқлашга имкон яратди. Илмий манбаларда дикарбон кислота дигидразонлари ва уларнинг комплекс бирикмалари ҳақидаги маълумотлар тўлиқ эмас ва турли зиддиятли таснифга эга, бу бирикмаларнинг таутомерияси ва уларнинг комплекслари етарлича тадқиқ этилмаган. Шунингдек, биядролли комплексларда ўзаро алмашинув таъсирлар

$(-\text{CH}_2-)_n$ занжиридаги метилен гуруҳи сонининг ўзгариши деярли ўрганилмаган ва охирига етказилмаган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация Бухоро давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ №Ф7-20 «Кетоальдегид ва кетоэфирларнинг ҳосилалари асосидаги комплекслари; уларнинг тузилиши ва хоссалари» (2012-2016 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади орто-оксикарбонил бирикмалар ва бензоилацетон дигидразонлари типидagi гексадентат органик лигандлар асосида парамагнит ионлар [VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II)]нинг комплекс бирикмаларини синтез қилиш, тузилиши ва ўзаро алмашинув табиатини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

бензоилацетон ва ароматик орто-оксикарбонил бирикмаларнинг дикарбон кислота дигидразидлари билан конденсатланиш реакцияларини ўтказиш ҳамда эритмада турли таутомер шаклларни аниқлаш;

парамагнит табиатли оралиқ металл ионларининг дикарбон кислота дигидразонлари билан қўш ядроли комплекс бирикмаларининг синтези усулларини яратиш;

синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий ва квант-кимёвий усуллар ёрдамида таҳлил қилиш;

дикарбон кислота дигидразонлари ва улар асосида синтез қилинган қўш ядроли комплекс бирикмаларнинг электрон тузилиши, энергетик ва геометрик параметрлари ҳамда реакция қобилиятини замонавий квант-кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги ва антиоксидантлик хоссаларини ўрганиш ва баҳолаш;

синтез қилинган гомо-, гетеробиядроли комплекс бирикмаларда ўзаро алмашинув ҳодисасининг хусусиятларини метилен гуруҳига ва металл табиатига боғлиқлигини аниқлаш;

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

Тадқиқотнинг объекти сифатида дикарбон кислота дигидразонлари, шунингдек улар асосидаги VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II) ва Cu(II) биядроли комплекс бирикмалари танлаб олинган.

Тадқиқотнинг предмети янги органик лигандлар синтези, таутомерияси ва комплекс ҳосил қилиши, квант-кимёвий ҳисоблашлар, органик лигандлар ва комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллигини аниқлаш ташкил этади.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда элемент анализи, ИҚ, ЯМР ^1H , ЭПР спектроскопияси, квант-кимёвий ҳисоблаш, биологик фаоллигини

аниқлаш, IT технологиялари ёрдамида ЭПР спектрларини тузишнинг назарий усулларидан фойдаланилди.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор дикарбон кислота дигидразонлари синтез усуллари ишлаб чиқилган ва 15 та янги органик лигандлар, улар асосида 43 та VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II) ионларининг гомо- ҳамда гетеробиядроли комплекс бирикмалари синтез қилинган;

замонавий физик-кимёвий ва квант-кимёвий усуллар ёрдамида синтез қилинган органик моддалар, улар асосида олинган комплекс бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши, геометрик ва энергетик параметрлари, атомлардаги зарядларнинг тақсимооти, реакция қобилияти аниқланган;

оралиқ металлларнинг гомо-, гетеробиядроли комплекс бирикмаларда марказий ион тўрт карра депротонланган лиганд қолдиғи билан беш- ва олти аъзоли металлҳалқалар ҳосил қилиши, ўзаро алмашинув ҳодисасининг метилен гуруҳлари сонига ва металл табиатига боғлиқлиги исботланган;

таркибида Cr³⁺, Mn²⁺ ва Cu²⁺ каби микроэлементлар бўлган преператлари асосида ғўзанинг ўсишини тезлаштирувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи янги самарали стимуляторлар яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

парамагнит табиатли оралиқ металлларнинг дикарбон кислота дигидразонлари билан комплекс бирикмаларини синтезининг қулай шароитлари топилган;

турли d-элементларнинг қўш ядроли комплекс бирикмаларидаги ўзаро алмашинув табиати IT-технологиялари асосида назарий ва ЭПР спектроскопияси ёрдамида исботланган;

квант-кимёвий ҳисоблашлар ёрдамида органик моддалар ва улар асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг электрон тузилиши ҳисобланган ва бирикмаларнинг реакция қобилиятлари аниқланган;

полидентат лигандлар асосида олинган Cu(II) гомо- ва гетеробиядроли комплекс бирикмаларининг тузилиши ва ўзаро алмашинув табиати квант-кимёвий моделлаштириш натижасида аниқланган.

қишлоқ хўжалигида етиштириладиган ўсимликларни ўстирувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи стимуляторлар синтез қилинган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги дикарбон кислота дигидразонларининг тузилиши ва комплекс ҳосил қилиш хоссалари ИҚ-, ЯМР ¹H-, ЭПР спектроскопия сингари замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида исботлангани, IT-технологиялари ёрдамида назарий ЭПР спектрларини тузиш ва экспериментал спектрлар билан солиштириш, квант-кимёвий ҳисоблашлар ёрдамида асослангани билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II) ва Cu(II) ацетатлари билан дикарбон кислота дигидразонлари комплекс бирикмалари синтези учун оптимал шароитлари аниқланди, олинган комплекс бирикмалар таркиби, тузилиши ва хоссаларини аниқлаш натижалари, олинган хулосалар

замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида тасдиқланди ҳамда Cu(II), VO(II) ва Mn(II) бирикмалардаги спин-спин ўзаро таъсир қонуниятлари ҳақида янги маълумотлар олинганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II) ва Cu(II) ионларининг дикарбон кислота дигидразонлари билан комплекс бирикмалари олиш усули ишлаб чиқилган бўлиб, комплекс бирикмаларнинг тузилиши ва хоссалари орасидаги узвийлик янги комплекслар олиш учун қўлланилган, шунингдек, улар асосида фунгицидлар ва ўсимликлар ўсишининг стимуляторларини яратишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Cr(III), Mn(II), Cu(II) нинг бензоилацетон ҳосилалари билан комплекс бирикмаларнинг синтези, тузилиши ва қўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

SK-1 ((Cr)₂L¹³(AcO)₂·4NH₃), SK-2 (Mn₂L¹³·6NH₃) ва SK-3 (Cu₂L¹³·2NH₃) препаратлари Бухоро вилояти Қоровулбозор тумани “Дилором Дилбар замини” фермер хўжалигининг далаларида жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 28 январдаги 02/020-295-сон маълумотномаси). Натижада, чигитнинг унувчанлигини ўртача 10,6% га ошириш, шунингдек сўрувчи ҳашоратлар зарарини кескин камайтириш, хлорофилл миқдори ва кўсақлар сонини ошириш имконини берган;

синтез қилинган Cr³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ микроэлементлари ва азот тутган комплекс бирикмалар “Дилором Дилбар замини” фермер хўжалиги далаларида ғўза ниҳолларининг ривожланишини тезлаштирувчи ва касалликларга чидамлилигини оширувчи препарат сифатида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 28 январдаги 02/020-295-сон маълумотномаси). Натижада, тупроқда ферментларнинг (каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза) фаоллиги, нафас олиш кўрсаткичи қийматлари ва ғўзанинг касалликларга бардошлилигини ошириш ҳамда кўсақларнинг пишиб етилишини ўртача 4,54% га тезлаштириш ва ҳосилдорликни ўртача 2,9 ц/га ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари 21 та, жумладан, 6 та халқаро ва 15 та республика анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 29 та илмий иш чоп этирилган, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 8 та илмий мақола, жумладан 2 таси республика ва 6 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, 161 номдаги фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 116 бетни ташкил этади.

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 борасида хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг таркиби бўйича маълумотлар келтирилган.

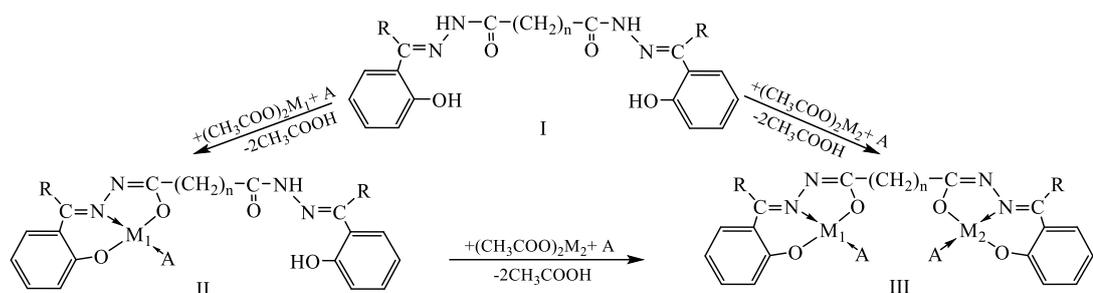
Диссертациянинг **“Лигандлар синтези, тузилиши, таутомерияси ва поликарбонил бирикмаларнинг ҳосилаларининг комплекс бирикмаларда ўзаро алмашинув”** номли биринчи боби ушбу мавзудаги хорижий ва маҳаллий адабиётлар умумлаштирилган ва таҳлил қилинган. Адабиётларнинг таҳлили натижасида ишнинг мақсади, вазифалари ва долзарблиги асосланган.

“Бирикмалар синтези ва уларнинг тадқиқоти” номли иккинчи бобда олинган бирикмаларнинг синтези ва тузилишини аниқлашнинг элемент анализи, магниткимёвий ҳисоблашлар, ИҚ-, ЯМР ^1H -, ЭПР спектроскопия каби усуллари келтирилган.

Диссертациянинг **“Бензоилацетон ва орто-оксикарбонил бирикмалар ҳосилаларини парамагнит ионлар билан комплекс бирикмаларининг тадқиқоти”** номли учинчи боби олинган натижалар муҳокамасига бағишланган. Дикарбон кислота дигидразонлари ва уларнинг VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II) ва Cu(II) ионлари билан комплекс бирикмаларининг синтези, тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлили қилиш квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари ва уларнинг қўлланиши келтирилган.

1. Дастлабки лигандларнинг тузилиши

Айни бир вақтда икки металл билан координацион боғланадиган лигандлар катта қизиқиш уйғотади. Салицил альдегид, 2-гидроксиацетофенон ва бензоилацетоннинг дикарбон кислоталар дигидразидлари билан 2:1 моляр нисбатда ўзаро таъсири натижасида янги лигандлар олинди. Улар учун кето-, кето-енол ёки енол шакллари мавжуд. ИҚ спектр маълумотларига кўра, каттиқ ҳолдаги лигандлар дикетон шаклига эга. H_4L^1 – H_4L^9 лигандларнинг ИҚ спектрида 1640–1669, 1600–1610 cm^{-1} даги интенсив ютилишлар амид I ($\nu_{\text{C=O}}$) ва амид II ($\nu_{\text{CN}+\delta_{\text{NH}}}$) гуруҳларнинг валент тебранишларига мос келади. 2950–3000 ва 3180–3240 cm^{-1} соҳадаги ютилиш максимумлари $\nu_{\text{O-H}}$ ва $\nu_{\text{N-H}}$, 1543–1567 cm^{-1} даги чизик эса амид II+ $\nu_{\text{C=O}}$ тебранишларига тегишли. ИҚ спектрларнинг таҳлили ички молекуляр водород боғ тутган кето-шакл (I) мавжудлигини билдиради.



R=H: n=0 (H₄L¹), 1 (H₄L²), 2 (H₄L³), 3 (H₄L⁴), 4 (H₄L⁵), 8 (H₄L⁶);

R=CH₃: n=0 (H₄L⁷), 1 (H₄L⁸), 2 (H₄L⁹).

M₁=M₂=Cu: A=NH₃, Py: Cu₂L¹·2NH₃, Cu₂L¹·2Py, Cu₂L²·2NH₃, Cu₂L³·2NH₃, Cu₂L⁴·2NH₃, Cu₂L⁵·2NH₃, Cu₂L⁶·2NH₃, Cu₂L⁷·2NH₃, Cu₂L⁷·2Py, Cu(H₂L⁸)·NH₃, Cu₂L⁸·2NH₃, Cu₂L⁸·2Py, Cu₂L⁹·2NH₃, Cu₂L⁹·2Py; M₁=M₂=VO: (VO)₂L¹·2NH₃, (VO)₂L⁷·2NH₃, (VO)₂L⁷·2Py; M₁=Cu, M₂=VO: CuVOL¹·2NH₃, CuVOL²·2NH₃, CuVOL⁵·2NH₃, CuVOL⁶·2NH₃, Cu(VOL)⁷·2Py, CuVOL⁸·2NH₃, CuVOL⁹·2NH₃; M₁=Cu, M₂=Ni: CuNiL¹·NH₃, CuNiL⁷·2Py.

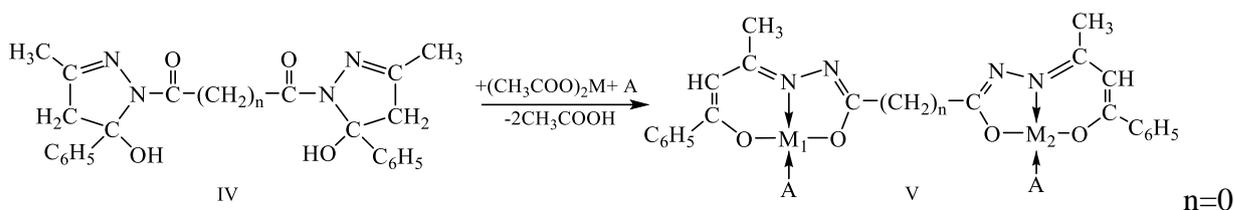
Шунингдек лиганд (I)нинг CF₃COOD эритмадаги тузилиши ҳам чизиқли кето-шаклдалигини кўрсатади. OH-, H-C=N-, N-H- гуруҳлар протонларидан кучсиз майдон соҳасида δ 12,48-12,72; 8,40-8,48; 9,43-9,47 м.х. да тегишли синглет сигналлар қайд этилади.

1-жадвал.

H₄L¹-H₄L⁹ лигандларнинг (I) CF₃COOD эритмасидаги ЯМР ¹H спектрлари (δ, м.х.)

Бирикма	n	CH ₃ -C=N	H-C=N	C ₆ H ₄	N-H	O-H	(CH ₂)n
Салицил альдегид дигидразонлари							
H ₄ L ¹	0	—	8,47	6,88м; 7,34м	9,43	12,55	—
H ₄ L ²	1	—	8,48	6,89м; 7,33м	9,44	12,54	3,70
H ₄ L ³	2	—	8,41	6,86м; 7,31м	9,46	12,55	2,73
H ₄ L ⁴	3	—	8,43	6,87м; 7,34м	9,45	12,58	1,92; 2,43
H ₄ L ⁵	4	—	8,40	6,85м; 7,31м	9,43	12,48	1,57; 2,33
H ₄ L ⁶	8	—	8,40	6,85м; 7,33м	9,44	12,72	1,02; 1,41; 2,24
Орто-оксиацетофенон дигидразонлари							
H ₂ L ⁷	0	2,25	—	6,78м; 7,30м	9,47	12,48	—
H ₂ L ⁸	1	2,24	—	6,75м; 7,28м	9,45	12,50	3,68
H ₂ L ⁹	2	2,25	—	6,76м; 7,30м	9,45	12,49	2,74

Элемент ва спектрал анализ маълумотларига кўра, бензоилацетоннинг кислота дигидразидлари билан 2:1 моль нисбатда ўзаро таъсирида фақат ацетил карбонили билан конденсатланиш маҳсулотлари ҳосил бўлади. Улар учун дигидразон, диенгидразин ва бис-5-оксипиразолин шакллар хосдир. Лигандларнинг тузилиши элемент анализи, ИҚ спектр ва ЯМР ¹H натижаларига кўра исботланди. H₄L¹⁰-H₄L¹⁵ эритмадаги ЯМР ¹H спектрларидан уларнинг бициклик (IV) шаклда бўлиши аниқланди. H₄L¹¹ бирикманинг спектрида диацил қисми метилен протонларига тегишли δ 4,08 м.х. да синглет сигнал ҳамда 3,97 ва 4,20 м.х. да иккита носимметрик дублет сигналлар АВ-системани ҳосил қилади. Дипиразолин шакл IV иккита хирал марказларга эга бўлиб, уларни пиразолин халқасидаги 5-углерод атомлари намоён қилади. Спектрнинг кўринишидан, (IV) шакл эритмада иккита диастереомерлар: рацемик модификация ва мезо-шакл аралашмаси сифатида мавжуд бўлади.



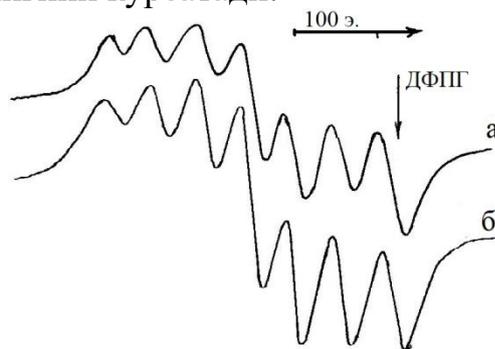
(H₄L¹⁰), 1 (H₄L¹¹), 2 (H₄L¹²), 3 (H₄L¹³), 4 (H₄L¹⁴), 8 (H₄L¹⁵); M₁=M₂=Cu: A=NH₃, Py: Cu₂L¹⁰·2NH₃, Cu₂L¹¹·2NH₃, Cu₂L¹¹·2Py, Cu₂L¹²·2Py, Cu₂L¹³·2NH₃, Cu₂L¹³·2Py, Cu₂L¹⁴·2Py, Cu₂L¹⁵·2Py; M₁=Cu, M₂=Ni: CuNiL¹⁰·2NH₃, CuNiL¹⁰·2Py, CuNiL¹¹·2NH₃, CuNiL¹¹·2Py; M₁=M₂=VO: (VO)₂L¹⁰·2Py, (VO)₂L¹¹·2Py, (VO)₂L¹²·2Py, (VO)₂L¹³·2Py.

2. Мис(II) нинг орто-оксикарбонил бирикмалар ва бензоилацетон дигидразонлари билан моно- ва гомобиядроли комплекслари

а) H₄L турдаги лигандларнинг спиртли эритмалари ва мис(II) ацетатнинг сув-аммиакли эритмаси 1:2 моль нисбатда аралаштирилганда Cu₂L·2NH₃ комплекс бирикмаси (III) ҳосил бўлади. Комплекслар пиридинда эритилса, аммиак осон алмашинади ва диэтилэфир таъсирида осон чўктириб олинади. Элемент анализ натижалари ва ИҚ спектрлар орто-оксикарбонил бирикма комплексларининг (III) тузилишга эгалигини билдиради.

Аммиакли (III) комплексларнинг ИҚ спектрларида ν_(NH) тебранишлар мавжуд эмас, у комплекс ҳосил бўлишда лигандларнинг еноллашганини кўрсатади. Лигандларнинг 1640-1669 см⁻¹ соҳадаги ν_(C=O) ютилиш частоталари йўқолади, лекин ν_(N=C-O⁻) тебранишларга тааллуқли бўлган 1515-1540 см⁻¹ соҳада янги тебраниш чизиғи пайдо бўлади.

Мис(II) гомобиядроли комплекслари ЭПР усули билан тадқиқ қилинганда қизиқ натижалар олинди. Хлороформдаги (III) комплекслар эритмасининг ЭПР спектрлари g-факторнинг яқин қийматларига эга (2,092-2,105), ўта нозик структура (ЎНС) чизиқлари эса парчаланиш константаси катталиги a_{Cu}≈0,0045 см⁻¹ га тенг бўлган етита линиялардан иборат (1-расм). Бу эса комплексларда икки мис(II) ионлари орасида антиферромагнит таъсирлашув мавжудлигини кўрсатади.



1-расм. Мис(II) комплексларининг хлорофм эритмасидаги ЭПР спектрлари:
(а) – Cu₂L¹·2NH₃ ва (б) – Cu₂L⁸·2Py

Статик магнит сингдирувчанликни аниқловчи тадқиқотларнинг кўрсатишича, n=0 бўлган бирикмаларда μ_{эфф.}=√8χ¹·m⁷ қийматлари 1,62 М.Б. дан (300 К) 1,26 М.Б. гача (77 К) ўзгаради. Улар орасидаги μ_{эфф.}(Т) боғлиқлик алмашилиш параметрининг қиймати -J = 80 см⁻¹ ва спинлари S₁=S₂=1/2 бўлган иккита марказлар учун изотроп антиферромагнитли алмашилиш

моделли доирасида яхши тавсифланади. $\text{Cu}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$ ва $\text{Cu}_2\text{L}^8 \cdot 2\text{NH}_3$ поликристалл намуналарнинг ЭПР спектрларида кучсиз майдонларда ($H \approx 1700$ э) “тақиқланган” ўтиш кузатилиб, у $m_i = \pm 2$ ҳолатлар орасидаги спин ўтишларга жавоб беради, яъни алмашилишни мавжудлигини кўрсатади. Шунингдек, $n=1,2,3,4,8$ бўлган бу турдаги (III) комплекслар учун $\mu_{\text{эфф}}$ кийматлари 1,75–1,90 М.Б. га тенг ва улар ҳароратга деярли боғлиқ эмас.

H_4L^8 лиганднинг спиртли эритмаси ва мис(II) ацетатнинг аммиакли эритмаси 1:1 нисбатда аралаштирилганда моноядроли $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^8)\text{NH}_3]$ комплекс олинди. Хлороформ эритмасидаги бу комплекснинг ЭПР спектри тўртта ўнс чизиқларидан иборат ва яхши намоён бўладиган қўшимча ўнс (Қўнс)га ҳам эга бўлади ($g=2,093$; $a_{\text{Cu}}=0,0095 \text{ см}^{-1}$; $a_{\text{N}}=12,8$ э).

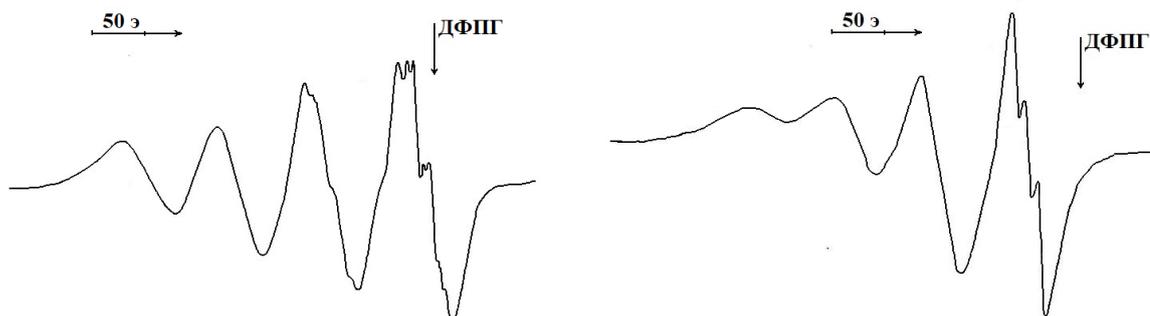
ИҚ спектрнинг $\nu_{\text{(C=O)}}$, $\nu_{\text{(N-H)}}$ ва $\nu_{\text{(O-H)}}$ га жавоб берувчи 1640, 3066 и 3180 см^{-1} соҳасидаги валент тебранишлар лиганд молекуласининг ярми эркин ҳолатда эканлигини кўрсатади ва комплекс II тузилишга эга бўлади. Элемент анализ маълумотлари ва ЭПР спектрлари бу хулосаларни тасдиқлайди.

Моноядроли (II) комплекс эритмасига Ру қўшилганда спектр сигналларининг кучсиз майдонга силжиши, g -факторнинг ортиши, ўнс константасининг камайиши ва тўртинчи компонентдаги битта азот атомидан триплет кўринишида Қўнс мавжудлиги кузатилади (2 а,б-расмлар).

Спектрнинг бундай ўзгариши, Ру мўл миқдори қўшилганда металл-хелат экваториал текислигида жойлашган NH_3 молекуласи пиридинга алмашинади, сўнгра иккита Ру молекуласининг аксиал ҳолатда қўшимча координатсион боғ ҳисобидан дастлаб квадрат-пирамида, сўнгра октаэдрик тузилишга ўтади. Бу Cu-Ru боғининг заифлашишига олиб келади ва спектрда лиганднинг битта N атомидан Қўнс кузатилади (2-расм, б). Спектрлар қуйидаги спин гамилтониани (СГ) тенгламаси билан тавсифланади:

$$H = g \cdot \beta \cdot H \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle I_{\text{Cu}} \cdot S + \sum_{i=1}^2 a_{\text{Ni}} \cdot I_{\text{Ni}} \cdot S \quad (1)$$

бунда: $S_1=1/2$, $I_{\text{Cu}}=3/2$, $I_{\text{N}}=1$.



2-расм. Моноядроли $\text{CuH}_2\text{L}^8 \cdot 2\text{NH}_3$ комплекснинг хлороформдаги (а) ва пиридиндаги (б) ЭПР спектрлари (293 К)

б) H_4L^{10} - H_4L^{15} ларнинг спиртли ва мис(II) ацетатнинг аммиакли эритмалари 1:2 нисбатда аралаштирилганда биядроли комплекслар (V) ҳосил бўлади. $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{NH}_3$ комплекслари минимал пиридинда эритилса, $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Ru}$ комплекси олинади. Комплексларнинг таркиби элемент анализ ёрдамида тасдиқланди, (V) кўринишдаги Cu(II) комплексларининг ИҚ спектрлари таркиби бўйича яқин бўлган (III) тузилишли гомо- ва гетеробиядроли Cu(II)

комплексларнинг ИҚ спектрларига ўхшайди. (V) комплексларнинг тузилиши гомобиядроли III комплексларга яқинлиги магниткимёвий усул ва ЭПР спектроскопия билан аниқланди. Шунингдек, $n=0$ бўлган $\text{Cu}_2\text{L}^{10}\cdot 2\text{NH}_3$ (V) комплекс учун $\mu_{\text{эфф}}$ қиймати 300 К да 1,65 М.Б. га тенг ва 1,31 М.Б. (77 К) гача ўзгариб, спинлари $S_1=S_2=1/2$ бўлган иккита марказлар учун антиферромагнит моделига мос келади. Бир хил кўриниш ва параметрларга ($g=2,094$; $a=0,0046 \text{ см}^{-1}$) эга бўлган $\text{Cu}_2\text{L}^{11}\cdot 2\text{Pu}$ эритмасининг ЭПР спектрларида еттита чизикдан иборат ЎНС намоён бўлади. Лигандларнинг ҚЎНСи ҳисобга олинмаса, моноядроли комплекс ЭПР спектри СГ (1) билан тавсифланади. Агар парамагнит ионлари изотроп алмашилиш билан боғланган иккита моноядроли фрагмент димер ҳосил қилса, унда СГ тенгламаси куйидаги кўринишга (2) эга бўлади, бунда $S_1=S_2=1/2$ га, тўлиқ спин $S=S_1+S_2$ қиймати эса $S=0$ ёки ± 1 га тенг бўлади:

$$H=H_1+H_2-2gS_1S_2=\beta\cdot(S_1+S_2)gH+(S_1+S_2)(A/2)(I_1+I_2)+(S_1-S_2)(A/2)(I_1-I_2)-2gS_1S_2= \\ \beta SgH+S(A/2)(I_1+I_2)+(S_1-S_2)(A/2)(I_1-I_2)-g[S(S+1)-S_1(S_1+1)-S_2(S_2+1)] \quad (2)$$

Тажрибада айнан оддий спектрлар кузатилгани сабабли, алмашилиш параметри $|J| \gg hv$, $|AA|$ нисбатни қаноатлантириши керак (3):

$$|D_{dd}| \sim \beta^2 / r^3 \quad (3)$$

бунда r – металл-металл орасидаги масофа.

Мис(II) димерлари эритмадаги етти линиядан иборат ЎНС ($a_{\text{Cu}}= 0,0040-0,0050 \text{ см}^{-1}$) намоён бўлса ҳам, поликристалл намуналарининг 77К даги ЭПР спектрида “тақиқланган” ўтишлар кузатилади, бу ҳолат Cu(II) нинг орто-оксиацетофенон ҳосилаларининг биядроли (III) комплексларида кузатилди.

Экспериментал маълумотларга кўра димерлар кўшни молекулаларнинг кўшимча координатланиши ҳисобига ҳосил бўлмайди, чунки димерларни ажратувчи Pu каби кучли донорнинг кўп миқдориди ҳам, аввалгидек иккита эквивалент мис атомларидан етти линиядан иборат спектр кузатилади.

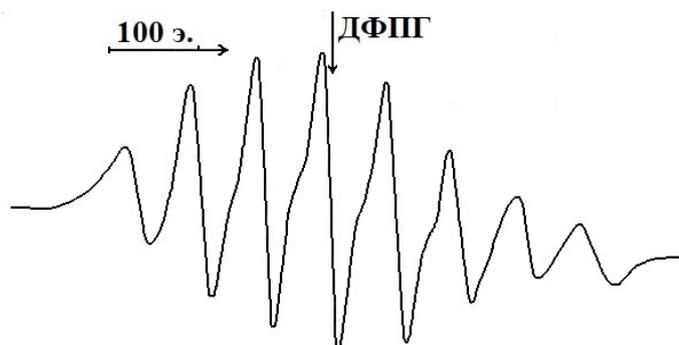
$(-\text{CH}_2-)_n$ занжири ЭПР спектри табиатини ўрганиш учун Cu(II) нинг ($n=3, 4$ и 8) биядроли $\text{Cu}_2\text{L}^{13}\cdot 2\text{Pu}$, $\text{Cu}_2\text{L}^{14}\cdot 2\text{Pu}$ ва $\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Pu}$ комплекслари олинди. $\text{Cu}_2\text{L}^{13}\cdot 2\text{Pu}$ ва $\text{Cu}_2\text{L}^{14}\cdot 2\text{Pu}$ эритмаларидаги ЭПР спектрлари ҳам 2 эквивалент мис атомларининг еттита ЎНС дан иборат. Биядроли $\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Pu}$ комплексида $(-\text{CH}_2-)_n$ -нинг 8 углерод атомига ортиши Cu(II) ионлари орасидаги таъсирларнинг деярли йўқолишига олиб келади. Спектрда битта мис атоми учун тўртта бузилган линиялардан иборат ЎНС кузатилади. Бу спектрдаги 2-ва 3-компонентлар орасидаги масофа қолганларидан кичик. $\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Pu}$ ($n=8$) учун Брейт-Раби қонуни бузилиб, иккита мис атомининг жуфтлашмаган электронлари орасида заиф алмашилиш кузатилади.

3. VO(II) нинг бензоилацетон диацилгидразонлари билан гомобиядроли комплекслари

VO(II) нинг гомобиядроли комплексларида спин-спин алмашилишни ўрганиш учун H_4L (IV), донор Pu ва VO(II) ацетатнинг спиртли эритмалари 1:2:2 нисбатда аралаштириб $(\text{VO})_2\text{L}\cdot 2\text{Pu}$ биядроли комплекслар (V) олинди. Лигандларнинг ИҚ спектрларида комплекс ҳосил бўлишида юз берадиган

ўзгаришлар V комплексларнинг олинишида кузатиладиган ўзгаришлар каби бўлади. $1005-1020 \text{ см}^{-1}$ соҳадаги $\nu_{(V=O)}$ валент тебранишларини ифодаловчи характерли частота қаттиқ ҳолатдаги VO(II) нинг биядроли комплексида $V=O \cdots V=O \cdots V=O$ кўринишдаги молекулалараро боғлар йўқлигини кўрсатади.

VO(II) гомобиядроли комплексларининг (V) толуолдаги ЭПР спектрлари ^{51}V ядроси билан жуфтлашмаган электроннинг таъсирланишидан юзага келадиган саккиз чизиқли ЎНСнинг спектрларига мос келади (3-расм). Барча ЭПР параметрлари қийматлари бир-бирига яқин бўлиб, у комплексларнинг бир хил тузилишга эга эканлигини кўрсатади. СГ параметрлари S_{4V} симметрияга эга бўлган ва *транс*[N_2O_2] донорлари билан қуршаб олинган VO(II) учун адабиётдаги маълумотларга мос келади.



3-расм. $(\text{VO})_2\text{L}^{10} \cdot 2\text{Py}$ комплекснинг толуол эритмасида олинган ЭПР спектри (293 К)

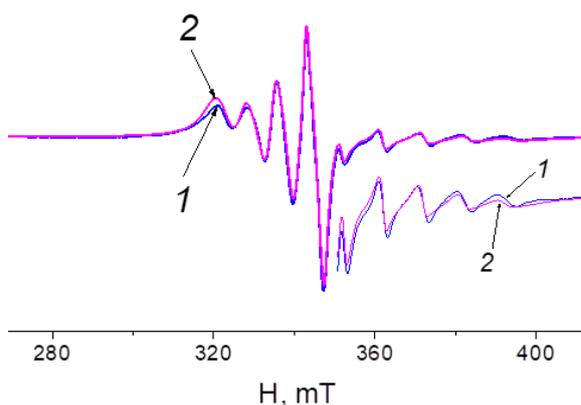
$\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{P}$ удан фарқли ўлароқ, VO(II) комплексларида бир молекуладаги металлхелатлар орасида антиферромагнит алмашинув кузатилмайди, чунки VO(II)нинг тоқ электрони d_{xy} орбиталида жойлашган. Ванадил атоми металлхелат текислигидан тетрагонал пирамида чўққисига силжигани сабабли иккита тоқ электронлар тўлқин функциясининг қопланиши бузилади.

4. Мис(II) ва ванадил(II) нинг ароматик орто-оксикарбонил бирикмалари дигидразонлари билан гетеробиядроли комплекслари

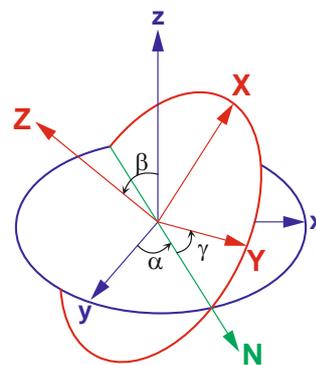
Донор асослар иштирокида орто-оксиацетофенон оксоилгидразони билан Cu(II) ва VO(II) ацетатлари 1:1:1 нисбатда таъсирлашиб $\text{Cu}(\text{VO})\text{L}^7 \cdot 2\text{Py}$ таркибли гетеробиядроли комплекс ҳосил бўлади. Бу комплекснинг ИҚ спектрида эркин лигандга хос ютилиш чизиқлари кузатилмайди ва асосан Cu(II) комплексларининг ИҚ спектрларига мос келади. Хлороформ эритмасида олинган V комплекс ЭПР спектрининг Cu(II) ионига хос тўртта ва VO(II) ядросининг саккизта ЎНС чизиқлари қайд қилинди (4-расм). $\text{Cu}(\text{VO})\text{L}^7 \cdot 2\text{Py}$ бирикмасининг ЭПР спектри Зеeman ва ўта нозик таъсирланишни ўз ичига олган Cu(II) ва VO(II) ионларининг СГ йиғиндиси билан тавсифланади (4):

$$H = \beta g S H + I A S \quad (4)$$

бунда \mathbf{g} ва \mathbf{A} тензорларнинг ҳар бири асосий векторларнинг хусусий системасида диагоналлашади ва бу системалар бир-бирига мос келмайди. Барча системаларни битта координаталар системасига келтириш учун \mathbf{g} -тензорнинг координаталар системасига \mathbf{A} тензорни киритиш керак (5-расм). Янги координаталар системасига ўтилиши Эйлер бурчаклари ёрдамида амалга оширилади (5-расм).



4-расм. Cu(VO)L⁷·2Py (VII) бирикманинг ЭПР спектри: 1– экспериментал; 2 – назарий



5-расм. x, y, z координаталар системасидан X, Y, Z координаталар системасига ўтилишида α, β, γ Эйлер бурчаклари

Хатолик функционалини минималлаштириш учун экспериментал ва назарий спектрлар орасида яқинлашиш йўлини қўллаган ҳолда спектрларнинг параметрлари топилди. Линиялар шаклининг функцияси сифатида Лоренц ва Гаусс функцияларининг йиғиндисидан фойдаландик. Релаксация назариясига мувофиқ, чизиқларнинг кенглиги куйидаги ифода (5) билан аниқланди:

$$\Delta H = \delta + \eta m_l + \lambda m_l^2 \quad (5)$$

бунда m_l – ядро спинининг магнит майдон йўналишига проекцияси, δ , η , λ – параметрлар.

5. Мис(II) ва никель(II) нинг ароматик орто-оксикарбонил бирикмалар ва бензоилацетон дигидразонлари билан гетеробиядроли комплекслари

А. (I) лигандлар спиртли ва Cu(II), Ni(II) ацетатларининг сув-аммиакли эритмаси 1:1:1 нисбатда аралаштирилиб гетеробиядроли комплекслари (III) олинди. Гомо- ва гетеробиядроли Cu(II) ва Ni(II) комплексларининг ИҚ спектрлари ўхшаш бўлиб, гетеробиядроли Cu(II) ва Ni(II) комплексларининг спектрлари тўртта ўнс дан ($a=0,0090 \text{ см}^{-1}$, $g=2,105$) иборат.

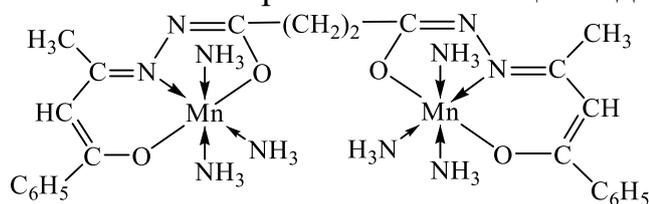
Элемент анализ натижалари III комплекс таркибида Cu(II) ва Ni(II) нинг миқдори 1:1 нисбатни кўрсатса ҳам, уларнинг гетеробиядроли эканлигини айтиб бўлмайди. Бу комплекснинг ЭПР спектри етита компонентли ҚўНСни тутган тўртта ўнс линияларидан иборат, яъни шунга ўхшаш моноядроли комплексларга мос келади. Молекулада диамагнит Ni ионининг мавжудлиги ЭПР спектрнинг кўриниши ва параметрларига таъсир қилмайди. Бундан (III) комплекс гетеробиядроли тузилишга эга деган хулоса чиқади.

Бензоилацетон ҳосилалари асосида олинган гетеробиядроли комплекслар синтези (III) комплексларга ўхшайди. Cu(II) ва Ni(II)нинг гетеробиядроли комплексини олиш учун лиганднинг метанолдаги эритмаси ва иккита металл ацетатларининг сув-аммиакдаги эритмаси 1:1:1 нисбатда аралаштирилди. Комплекс ҳосил бўлиш жараёнида депротонланиш билан бирга, халқасимон бис-5-оксипиразолин тузилишли гексадентат лиганд халқа-занжир қайта гуруҳланиши орқали чизиқли шаклга ўтди. Олинган бирикмалар элемент анализ, ИҚ- ва ЭПР спектроскопия усуллари ёрдамида ўрганилди. Cu(II) нинг

гомобиядроли ҳамда Cu(II) ва Ni(II) гетеробиядроли комплексларининг ИҚ спектрлари бир-бирига яқин тебраниш частоталарига эга. Гетеробиядроли комплекснинг ЭПР спектрлари маълумотлари Cu(II) нинг моноядроли комплекслари II ва III бирикмаларнинг спектрларига ўхшайди. Шунинг учун бу комплексларга III тузилиш мос келади. Cu ва Ni атомларининг координацион сферасида NH₃ молекуласи пиридин молекуласига алмаштирилиши N атомининг ҚЎНС константасининг ўзгаришига олиб келмайди ва пиридиннинг каттароқ молекуляр массаси ҳисобига ҚЎНС чизиғини кенгайтиради. ЭПР спектри параметрларига лиганддаги ўринбосарлар ва металл халқаларини бирлаштирувчи метилен занжири кам таъсир кўрсатади (2-расм, б).

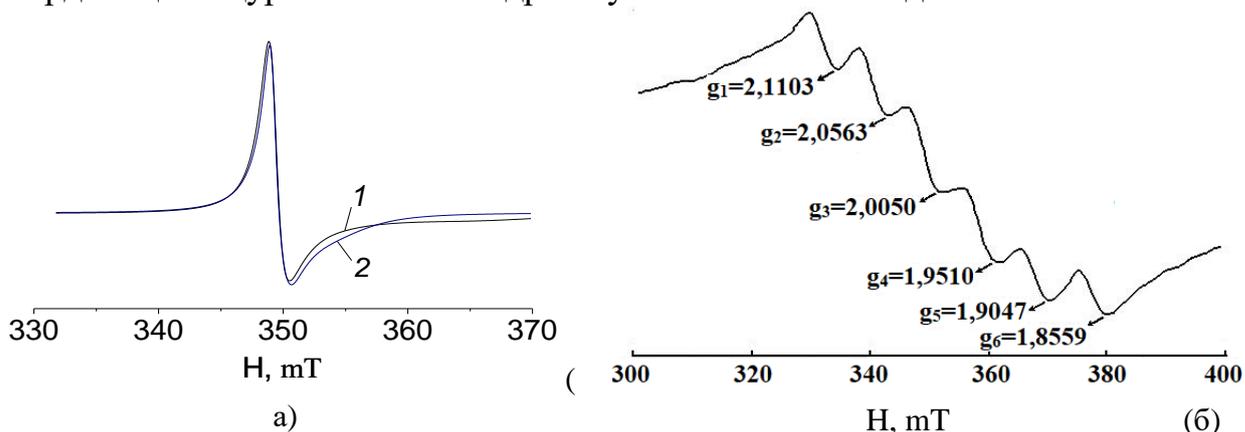
6. Марганец(II) нинг бензоилацетон диацилгидразони билан гомобиядроли комплекси

(H₄L¹²) лиганд (IV) билан Mn²⁺ иони аммиак иштирокида ўзаро таъсири натижасида биядроли комплекс бирикмаси синтез қилинди ва ўрганилди:



VI

Олинган комплекснинг таркиби элемент анализ усули билан аниқланди. Таъкидлаш жоизки, Mn₂L¹²·6NH₃ комплекснинг спектри илгарироқ синтез қилинган шундай тузилишли Cu(II), Ni(II) ва VO(II) нинг ИҚ спектрларига ўхшаш, фақат бу биядроли комплексда ҳар бир марказий Mn(II) иони тридентатли хелатдан ташқари яна 3 та аммиак молекуласи билан координацион қуршовини октаэдрик тузилишгача етказди.



6-расм. Биядроли Mn₂L¹²·6NH₃ комплексининг поликристалл намуна (а) ва толуол пиридинли эритмасидаги ЭПР спектри (б), T=293 К.

Mn₂L¹²·6NH₃ поликристалл намунасининг 293К даги ЭПР спектри 6 а-расмда кўрсатилган. СГ параметрлари: g_z=1,951; g_x=2,110; g_y=2,005 бўлиб кенг линиядан иборат, ЎНСли СГ билан тавсифланади. ЭПР усули билан Mn₂L¹²·6NH₃ нинг толуолдаги эритмаси ўрганилганда, 6 б-расмдан кўринадики, g=2,056±0,001 ва a=91,7 Гс га тенг бўлган ўта нозик структура

мавжуд, шу билан бирга “олтитали” чизиқлар ҳам кузатилади. Натижалар $Mn_2L^{12} \cdot 6NH_3$ комплекси октаэдриқ тузилишга эғалигидан далолат беради.

7. Хром(III) нинг бензоилацетон диацилгидразони билан гомобиядроли комплекси

Магнитокимёвий жиҳатдан учта тоқ электрон тутган $3d^3$ конфигурацияли Cr(III) иони ўзаро алмашинув ҳодисасида фаол иштирок этади. Шунга кўра, хром(III) ацетатининг аммиакли ва H_4L^{13} (IV) нинг спиртли эритмалари ўзаро реакцияси билан биядроли комплекс бирикма олинди. Унинг ИҚ спектри Cu(II) ва Ni(II) комплексларининг ИҚ спектрларига ўхшайди.

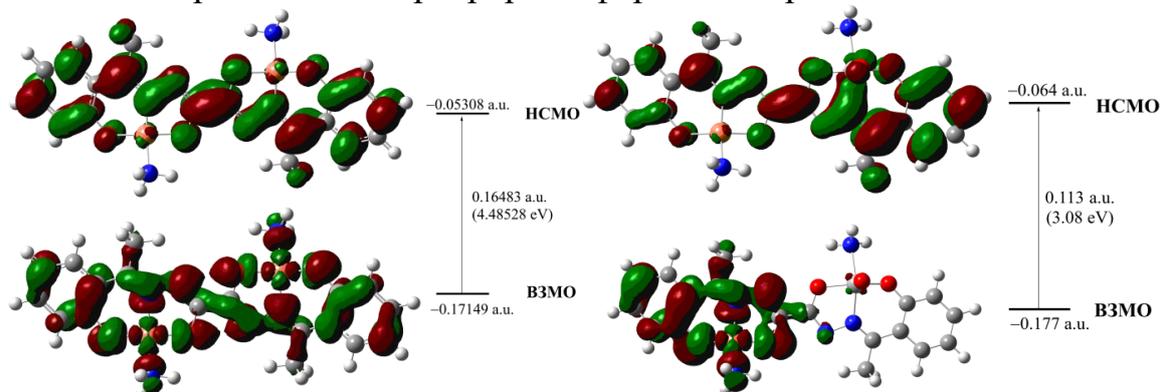
Хром(III) комплексининг ИҚ спектрида 457 ва 525 см^{-1} соҳада қайд қилинган ν_{Cr-N} и ν_{Cr-O} янги тебранишлари пайдо бўлди, лиганд қолдиғининг валент тебранишларида эса биз томондан аввалроқ синтез қилинган Cu(II) ва Ni(II) комплексларининг ИҚ спектрларига жуда яқин. Элемент анализ ва ИҚ спектр натижаларига кўра, янги комплекс бирикма (VI)-тузилишга ўхшайди.

8. Синтез қилинган лигандларнинг реакцион қобилиятини квант-кимёвий ҳисоблаш

Квант кимёси спектроскопия билан биргаликда янги материалларнинг тузилишини, структурасини ўрганмоқда. $H_4L^1-H_4L^9$ нинг электрон ва геометрик параметрларини ўрганиш Avogadro, Gaussian, ChemCraft ва Chem Office 2016 дастурларини қўллаб квант-кимёвий ҳисоблашлар билан ўрганилди. Комплекслар синтезида лигандлар $3d$ металллар билан 2:1 нисбатда $[N_2, O]$ атомлари орқали боғланади ва координацион қуршовнинг тўртинчи ўрнини донор асос тўлдиради. Бизнинг мақсадимиз ароматик орто-оксикарбонил бирикмалар дигидразонларини синтез қилиш жараёнида кимёвий боғлардаги энергетик параметрлари ўзгаришини ўрганишдан иборат.

9. Координацион бирикмаларнинг квант-кимёвий тадқиқоти

Хартри-Фок (HF) квант-кимёвий ҳисоблаш натижасида $H_4L^1-H_4L^9$ лигандлари асосидаги Cu(II), VO(II) ионларининг гомо- ва гетеробиядроли комплексларининг энг барқарор конформациялари аниқланди.



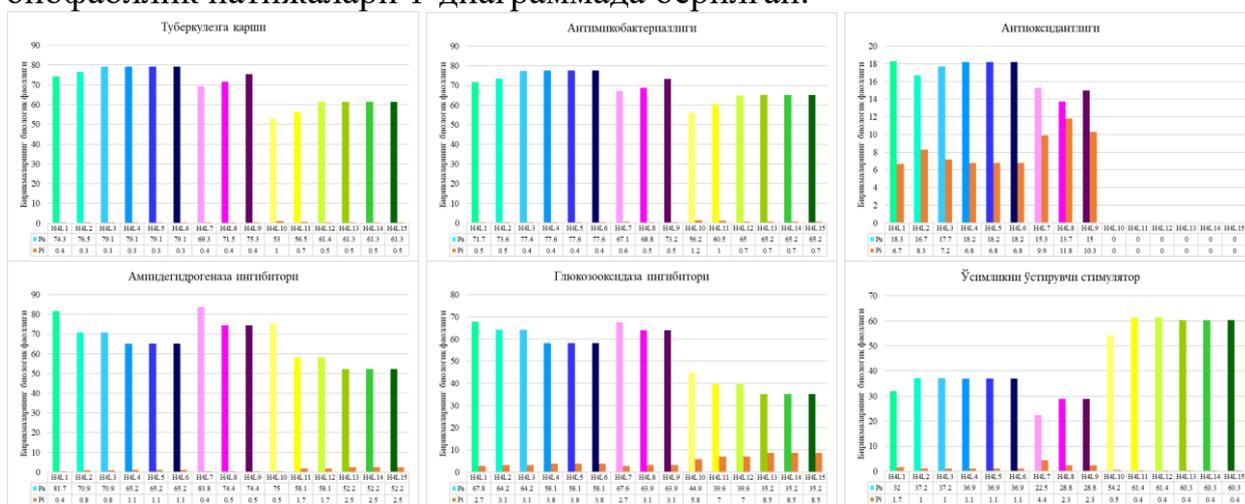
7-расм. $Cu_2L^7 \cdot 2NH_3$ ива $Cu(VOL^7) \cdot 2NH_3$ комплексларда чегара орбиталларнинг графиклари ва уларнинг энергиялари

Олиб борилган квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасида $Cu_2L^7 \cdot 2NH_3$ ва $Cu(VOL^7) \cdot 2NH_3$ комплексларининг геометрик, энергетик ва электрон параметрлари аниқланди. Gaussian-09 дастурлар пакети 6-31+G(d) базисида

NF усули билан структура оптималлаштирилгандан кейин $\text{Cu}(\text{VO})\text{L}^7 \cdot 2\text{NH}_3$ комплексининг назарий тебраниш спектри ҳисоблаб топилди. GaussView 05 дастуридан фойдаланиб, бу комплекслардаги орбиталлар структураси ва шакли куйидагича эканлиги исботланди (7-расм).

10. Лиганд ва комплексларнинг биологик фаолигини ўрганиш

Синтез қилинган лигандларнинг биофаоллигини башорат қилиш учун улар PASS компьютер дастурлари ёрдамида тадқиқ қилинди. Бундай дастурлар кимёвий бирикмаларнинг структураларини ва башорат қилинган фаолликларни ўз ичига олади. Натижаларнинг таҳлили ёрдамида $\text{H}_4\text{L}^1\text{--H}_4\text{L}^{15}$ бирикмалари турли хил биофаолликни намоён қилади. Аниқланган биофаоллик натижалари 1-диаграммада берилган.



1-Диаграмма. Синтез қилинган бирикмаларнинг PASS дастури ёрдамида (online) ҳисобланган биологик фаоллиги натижалари

Ҳозирги вақтда мамлакатимизда донли ва полиз экинларини экиш жадал суръатларда олиб борилмоқда, пахтачилик соҳаси эса кластер тизимига ўтказилди. Захарли моддалар бўлган микроэлементларнинг айрим синфлари ёки уларнинг комплекслари айни пайтда модда алмашинуви, хужайраларнинг бўлиниши ва кўпайиши учун муҳим аҳамият касб этади. Бу йўналишда фойдали препаратларни излаш мақсадида бизлар Бухоро-6 пахта навининг чигитларини экишдан олдин ивитиш учун $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ва $\text{Cr}(\text{III})$ комплексларининг эритмаларидан фойдаландик.

Бухоро вилояти Қоровулбозор тумани “Дилором Дилбар замини” фермер хўжалигининг умумий майдони 4 га тенг дала ери икки қисмга ажратилди: 1 га назорат майдони ва 3 га тажриба майдони. Бухоро-6 пахта навининг 60 кг чигитлари экишдан олдин синтез қилинган препаратларнинг (SK-1, SK-2 и SK-3) 0,003%-эритмасида (40 л сувга 1,2 г препарат) ивитилди. Назорат ва тажриба майдонларида бир хил агротехник ишлар олиб борилди.

Тажриба майдонида чигитлар 7 кунда, назорат майдонида эса 8 кунда униб чиқди. Олинган натижаларга кўра экишнинг 12 кунда чигитларнинг унувчанлиги тегишлича 9,09; 9,85 ва 12,88% га ошди.

Ўсимликлар стимуляторлари таркибида Cr^{3+} , Mn^{2+} ва Cu^{2+} каби микроэлементларнинг мавжудлиги ниҳолларнинг тез ўсишига, шохланишига,

ҳосил элементларининг шаклланишига олиб келади. Назорат майдонида 16% ғўза ниҳоллари фузариоз вилът касаллигига учраган бўлса, тажриба майдонида касалланиш ҳолатлари тегишлича 10,5; 5,8 ва 5% ни ташкил қилди, П-4 эталон билан ишланган назорат далаларга нисбатан ҳосилдорлик тажриба майдонида тегишли равишда 2,79; 2,88 ва 3,03 ц/га кўпайди.

ХУЛОСАЛАР

1. Ароматик *орто*-оксикарбонил бирикмалар ва бензоилацетоннинг дикарбон кислота дигидразидлари билан конденсатланиш реакциялари асосида турли таутомер шакллардаги 15 та янги бис-тридентат органик лигандлар олиш усуллари ишлаб чиқилди.

2. Олинган лигандлар билан VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II) ва Cu(II), ацетатлари 1:1 ва 1:2 нисбатда ўзаро таъсирлашуvidан 43 та моно-, гомо- ва гетеробиядроли комплекс бирикмалар синтез қилинди. Лигандлар ва комплекс бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши элемент анализ, ИҚ-, ЯМР ¹H-, ЭПР спектроскопия ва квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари билан аниқланди.

3. Олинган моно-, гомо- ва гетеробиядроли комплекс бирикмаларнинг металл-ион табиатига кўра текис-квадрат, квадрат-пирамидал ва октаэдрик тузилиши исботланди.

4. Аммиакли комплекслар пиридинда эритилганда аввал NH₃ молекуласи пиридин билан алмашинади, сўнгра икки Ру молекуласи биринкетин аксиал ҳолатда координацион боғланиб, дастлаб квадрат-пирамида, сўнгра октаэдрик тузилишга ўтиши кўрсатиб берилди.

5. Гомобиядроли Cu(II) комплексларининг экспериментал ва назарий ЭПР спектрлари асосида σ-боғлар бўйлаб антиферромагнит ўзаро алмашинув амалга ошишининг етти линияли ЎНС катталиги $a_{Cu} \cong 0,0045 \text{ см}^{-1}$ тенг бўлганда (-CH₂)_n занжирнинг узайиши билан заифлашиб бориш механизми таклиф этилди.

6. VO(II), Mn(II) гомобиядроли комплексларида Cu(II) комплексларидан фарқ қилиб, VO(II) ионининг жуфтлашмаган электрони d_{xy} орбиталида жойлашган бўлиб, ванадий атоми металлҳалқанинг экваториал текислигидан “ил” кислород томон силжиши, Mn(II) ионида эса барча d-электронлар жуфтлашмаганлиги натижасида антиферромагнит ўзаро алмашинув амалга ошмайди.

7. Бензоилацетон дигидразонлари асосида олинган Cu(II), Mn(II) ва Cr(III) ионлари тутган препаратлар Бухоро вилоятининг шўрланган ва вилътли далаларида пахта ҳосилдорлигини ва ғўза фитопатогенларига қарши фаолликни ошириш – вилът билан касалланишни пасайтириш, кўсақлар очилиб ҳосил етилишини тезлаштиришда, пахта толасининг сифатини яхшилашда қўллаш учун тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.72.01
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ
БУХАРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АБДУРАХМОНОВ САЙФИДДИН ФАЙЗУЛЛАЕВИЧ

**ОБМЕННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ
ИОНАМИ**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (phd) по химическим наукам

Бухара – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.3.PhD/К228.

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:

Кадирова Шахноза Абдухалиловна
доктор химических наук, профессор

Хусенов Кахрамон Шайимович
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Ургенчский государственный университет

Защита диссертации состоится «17» 07 2021 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.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 № 69, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (200117, Бухара, Библиотека БухГУ Тел.: +99865 221-29-14).

Автореферат диссертации разослан «5» 07 2021 г.
(реестр протокола рассылки № 1 от «5» 07 2021 г.)



Х.Б. Дустов

Председатель Научного совета по присуждению ученой степени, д.х.н., профессор

К.Г. Авезов

Ученый секретарь Научного совета по присуждению ученой степени, PhD, доцент

М.Р. Амонов

Председатель Научного семинара при Научном совете по присуждению ученой степени, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире основное внимание в области синтетической координационной химии уделяется проблемам синтеза и дизайна органических лигандов с определенной стереохимической структурой. Такие полидентатные комплексообразующие лиганды имеют важное значение и в настоящее время стремительно развивается синтез комплексных соединений, применяемых в химической промышленности, биологии, медицине, фармакологии и сельском хозяйстве. Поэтому синтез комплексных соединений переходных металлов на основе полидентатных органических лигандов, определение состава, строения и свойств считается наиболее важной и актуальной задачей, имеющее теоретическое и практическое значение.

В мировой химической промышленности проводятся исследования по целевому синтезу комплексных соединений на основе дигидразонов дикарбоновых кислот. В этом отношении уделяется большое внимание на разработку эффективных методов получения препаратов, ускоряющие рост и повышающие урожайность растений, бактерицидов и фунгицидов, повышение селективности различных реакций, синтез органических соединений на основе дигидразидов дикарбоновых кислот, таутомерию, их способность образовывать комплексы.

В нашей республике достигнуты определенные результаты в направлении производства новых видов материалов химической промышленности, в том числе проведены масштабные мероприятия в сфере обеспечения местного рынка химическими реагентами, замещающими импортные. Большое внимание уделяется реализации мероприятий по научно обоснованной системе ведения промышленных объектов и охране окружающей среды путем внедрения инновационных технологий. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важнейшие задачи по «... дальнейшему ускорению производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, изменению ассортимента качественно новых видов продукции и технологий»². В этом отношении важное значение имеет получение комплексных соединений ионов различных металлов с дигидразонами дикарбоновых кислот, создание фунгицидов и стимуляторов растений на их основе.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлениях Президента ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химиче-

² Указ Президента Республики Узбекистан № УП 4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017 года.

ской промышленности», ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «Химия» и «Биология», 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 VII «Химические технологии и нанотехнологии» развития науки и технологий республики.

Степень изученности проблемы. За рубежом избирательная экстракция различных металлов с лигандами заданного строения, а также каталитические и биологические активные свойства комплексов таких металлов, как ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь были развиты такими, учеными как J. Patole, P. Vicini, S. Zhao, K.S. Burger, A. Walcourt, M.L. Liu, S.L. Chen, Y.M. Sun, Y. Nishida, L.L. Wang, S.F. Huang, K. Dhara.

Российские ученые внесли неоценимый вклад в развитие химии координационных соединений. Изначально координационная химия развивалась в Санкт-Петербурге под руководством Л.А. Чугаева. Далее это направление развивали его последователи, И.Н. Щербаков, О.В. Конник, Л.Д. Попов. Темплатный синтез комплексов был исследован и развит в Кишиневе М.Д. Ревенко, изучение обменных взаимодействий развит в Ростове-на-Дону В.В. Луковым, магнетохимическое исследование комплексных соединений было развито В.Т. Калининским, В.В. Мининым, А.Н. Гусевым, С.И. Левченко, М.К. Алавия, В.Ф. Щульгиным.

В нашей республике осуществлением и развитием работ в области синтеза и исследования металлокомплексов с органическими лигандами занимаются такие видные ученые, как акад. Н.А. Парпиев, М.А. Азизов, Х.Т. Шарипов, Х.Х. Тураев, Ш.А. Кадирова, З.Ч. Кадирова. Группой учеников В.Г. Юсупова был исследован синтез новых полидентатных многофункциональных лигандов и их комплексов с парамагнитными ионами переходных металлов, проведен анализ их строения и различных свойств, особенно механизмов проявления обменных взаимодействий.

Итоги анализа научной литературы в диссертации показывает, что результаты изучения электронного и пространственного строения молекул комплексов позволили определению взаимосвязи “*состав-структура-свойство*” в достаточно сложных химических соединениях. В научных источниках сведения о дигидразах дикарбоновых кислот и их комплексных соединениях носят противоречивый и необъяснимый характер. До конца не доведены исследования и не получен однозначный ответ на вопросы о влиянии изменения числа метиленовых групп цепи $(-CH_2-)_n$ лигандов в биядерных комплексных соединениях.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертация выполнена в рамках фундаментального проекта №Ф7-20 «Комплексы на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров; их строение и свойства» (2012-

2016 гг.) плана научно-исследовательских работ Бухарского государственного университета.

Целью исследования является синтез, определение строения и природы обменного взаимодействия между парамагнитными ионами [VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II)] в комплексах на основе гексадентатных органических лигандов типа дигидразоны *орто*-оксикарбониллов и бензоилацетона.

Задачи исследования заключаются в следующем:

проведение реакций конденсации бензоилацетона и ароматических *орто*-оксикарбонильных соединений с дигидразидами дикарбоновых кислот и изучение различных таутомерных форм в растворе;

разработка методов синтеза биядерных комплексных соединений ионов переходных металлов парамагнитной природы с новыми лигандами;

анализ состава, строения и свойств синтезированных комплексных соединений с помощью современных физико-химических и квантово-химических методов;

вычисление электронной структуры, энергетических и геометрических параметров дигидразонов дикарбоновой кислоты и реакционной способности биядерных соединений, синтезированных на их основе с использованием современных квантово-химических методов;

изучение и оценка биологической активности и антиоксидантных свойств синтезированных соединений;

определение зависимости свойств явления обмена в синтезированных гомо-, гетеробиядерных комплексных соединениях от метиленовой группы и природы металла;

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

Объектами исследования являются дигидразоны дикарбоновых кислот, а также биядерные комплексные соединения VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II) и Cu(II) на их основе

Предметом исследования является синтез новых органических лигандов, формирование таутомерии и комплекса, квантово-химические расчеты, определение биологической активности органических лигандов и комплексных соединений.

Методы исследования. В диссертации использованы результаты элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H-, ЭПР спектроскопии, квантово-химические расчеты, определение биологической активности, теоретические методы построения спектров ЭПР с помощью IT-технологий.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые были разработаны методы синтеза дигидразонов дикарбоновых кислот и получены 15 новых органических лигандов, на основе которых были синтезированы 43 комплексных соединения гомо- и гетеробиядерного строения ионов VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II);

с использованием современных физико-химических и квантово-химических методов определены состав и строение синтезированных лигандов и комплексных соединений на их основе, геометрические и энергетические параметры, распределение зарядов и реакционные способности атомов;

доказано, что переходные металлы могут образовывать пяти- и шестичленные металлоциклы с четырёхжды депротонированным остатком лиганда в гомо-, гетеробиядерных комплексных соединениях, а также зависимость обменного взаимодействия от числа метиленовых групп и природы металла;

созданы новые эффективные стимуляторы, ускоряющие рост и повышающие продуктивность хлопчатника на основе препаратов, содержащих такие микроэлементы, как Cr^{3+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} .

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений переходных металлов парамагнитной природы с дигидразами дикарбоновых кислот;

природа обменного взаимодействия в биядерных комплексах различных d-элементов доказано теоретическим моделированием с помощью ИТ-технологий и ЭПР спектроскопией;

с помощью квантово-химических расчетов установлено электронное строение лигандов и их комплексов, определены реакционные способности соединений;

результатами квантово-химического моделирования определена структура и природа обменного взаимодействия в гомо- и гетеробиядерных комплексных соединений Cu(II) с полидентатными лигандами;

синтезированы стимуляторы роста и урожайности сельскохозяйственных растений.

Достоверность результатов исследования. Строение и комплексообразующее свойство дигидразов дикарбоновых кислот определены с помощью современных физико-химических методов, как ИК-, ЯМР ^1H , ЭПР спектроскопия, с помощью ИТ-технологий построены теоретические спектры ЭПР и сопоставлены с экспериментальными результатами, обоснованы с помощью квантово-химических расчетов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в том, что определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений ацетатов VO(II) , Cr(III) , Mn(II) , Ni(II) и Cu(II) с дигидразами дикарбоновых кислот и на основе современных физико-химических методов установлены состав, строение и свойства полученных комплексных соединений, а также получены новые сведения о закономерностях спин-спинового взаимодействия в соединениях Cu(II) , VO(II) , Mn(II) .

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что разработан метод получения комплексных соединений ионов VO(II) ,

Cr(III), Mn(II), Ni(II) и Cu(II) с дигидразами дикарбоновых кислот, а также выявленная взаимосвязь между структурой и свойствами комплексных соединений использована для получения фунгицидов и стимуляторов роста растений.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов, по синтезу, строению и применению комплексных соединений Cr(III), Mn(II), Cu(II) с производными бензоилацетона:

препараты SK-1 ($(\text{Cr})_2\text{L}^{13}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{NH}_3$), SK-2 ($\text{Mn}_2\text{L}^{13} \cdot 6\text{NH}_3$) и SK-3 ($\text{Cu}_2\text{L}^{13} \cdot 2\text{NH}_3$) внедрены на полях фермерского хозяйства “Дилором Дилбар замини” Караулбазарского района Бухарской области (справка №02/020-295 Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан от 28 января 2020 года). В результате проращивания семян хлопчатника удалось увеличить в среднем на 10,6%, а также резко уменьшилось вредное влияние сосущих насекомых, увеличилось количество хлорофилла и число коробочек;

синтезированные комплексные соединения, содержащие микроэлементы Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и азот, внедрены на полях фермерского хозяйства “Дилором Дилбар замини” в качестве препарата ускорителя развития ростков хлопчатника и повышающие стойкость хлопчатника к заболеваниям (справка №02/020-295 Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан от 28 января 2020 года). В результате достигнуто повышение активности ферментов (каталазы, пероксидазы, полифенолоксидазы) в почве, значения показателя дыхания и сопротивляемости хлопчатника к заболеваниям, а также появляется возможность ускорения периода созревания коробочек в среднем на 4,54%, увеличения урожайности на 2,9 ц/га.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были доложены и обсуждены на 21 конференциях, в том числе на 6 международных и на 15 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 29 научных работ, из них 8 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК Республики Узбекистан для публикации основных результатов диссертации доктора философии (PhD), в том числе 6 в зарубежных и 2 в республиканских журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы из 161 наименований и приложения. Объем диссертации составляет 116 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, описаны цель, задачи, объекты и предметы, соответствующие приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты работы, всесторонне освещены научное и практическое значение результатов диссертации, приведены данные по внедрению результатов на практике, опубликованности научных результатов и структуре диссертации.

В первой главе диссертации “Синтез, строение, таутомерия лигандов и обменное взаимодействие в комплексных соединениях с производными поликарбонильных соединений” (литературный обзор) рассмотрены материалы, представленные в зарубежной и отечественной литературе по данной тематике, обобщены полученные данные и сделаны научные выводы. Анализ обзора позволил обосновать цель, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы и её актуальность.

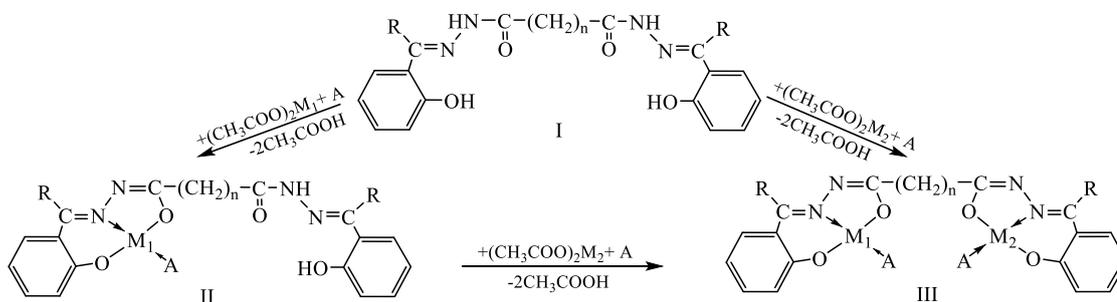
Во второй главе диссертации “Синтез соединений и методы их исследования” приведены методы синтеза и установление строения и структуры полученных соединений, их идентификация методами элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H-, ЭПР спектроскопии.

В третьей главе диссертации “Исследование комплексных соединений производных бензоилацетона и орто-оксикарбонильных соединений с парамагнитными ионами” посвящена обсуждению полученных результатов. Приведены синтез дигидразонов дикарбоновых кислот и их комплексных соединений с ионами VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II) и Cu(II), результаты анализа методов исследования и квантовохимических расчетов, их применение.

1. Строение исходных лигандов

Лиганды способные координировать одновременно два металла, вызывает большой интерес. Взаимодействием салицилового альдегида, 2-гидроксиацетофенона и бензоилацетона с дигидразидами дикарбоновых кислот в молярном соотношении 2:1 получены новые лиганды. Для них потенциально возможны кето-, кето-енольная или енольная формы.

Согласно данным ИК спектров лиганды в твердом состоянии имеют дикетонную форму. В ИК спектре лигандов H₄L¹–H₄L⁹ интенсивные полосы поглощения при 1640-1669, 1600-1610 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям групп амид I (ν_{C=O}) и амид II (ν_{CN}+δ_{NH}). Широкая полоса поглощения с максимумами в области 2950-3000 и 3180-3240 см⁻¹ отнесена ν_{O-H} фенол и ν_{N-H}. Полоса при 1543-1567 см⁻¹ относится к колебаниям амид II + ν_{C=O}. Анализ спектров ИК свидетельствует о наличии линейной кето-форме (I) с образованием ВМВС:



R=H: n=0 (H₄L¹), 1 (H₄L²), 2 (H₄L³), 3 (H₄L⁴), 4 (H₄L⁵), 8 (H₄L⁶);

R=CH₃: n=0 (H₄L⁷), 1 (H₄L⁸), 2 (H₄L⁹).

M₁=M₂=Cu: A=NH₃, Py: Cu₂L¹·2NH₃, Cu₂L¹·2Py, Cu₂L²·2NH₃, Cu₂L³·2NH₃, Cu₂L⁴·2NH₃, Cu₂L⁵·2NH₃, Cu₂L⁶·2NH₃, Cu₂L⁷·2NH₃, Cu₂L⁷·2Py, Cu(H₂L⁸)·NH₃, Cu₂L⁸·2NH₃, Cu₂L⁸·2Py, Cu₂L⁹·2NH₃, Cu₂L⁹·2Py; M₁=M₂=VO: (VO)₂L¹·2NH₃, (VO)₂L⁷·2NH₃, (VO)₂L⁷·2Py; M₁=Cu,

$M_2=VO$: $CuVOL^1 \cdot 2NH_3$, $CuVOL^2 \cdot 2NH_3$, $CuVOL^5 \cdot 2NH_3$, $CuVOL^6 \cdot 2NH_3$, $Cu(VO)L^7 \cdot 2Py$, $CuVOL^8 \cdot 2NH_3$, $CuVOL^9 \cdot 2NH_3$; $M_1=Cu$, $M_2=Ni$: $CuNiL^1 \cdot NH_3$, $CuNiL^7 \cdot 2Py$.

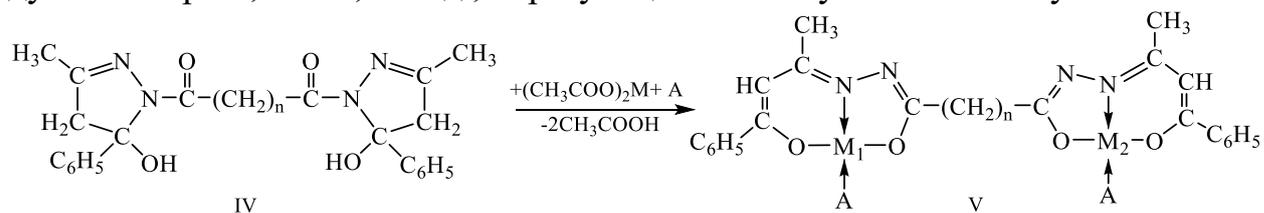
Строение лигандов I в растворе CF_3COOD указывают на сохранение кето-формы (A) (табл.1). Наиболее характерные сигналы от протонов OH, $H-C=N$ и $N-H$ групп зафиксированы в области слабых полей в виде синглетных сигналов при δ 12,48-12,72; 8,40-8,48 и 9,43-9,47 м.д., соответственно.

Таблица 1.

Параметры спектров ЯМР лигандов ($H_4L^1-H_4L^9$) строения I, в растворе CF_3COOD (δ , м.д.)

Соединение	n	$CH_3-C=N$	$H-C=N$	C_6H_4	N - H	O - H	$(CH_2)_n$
дигидразоны салицилового альдегида							
H_4L^1	0	–	8,47	6,88м; 7,34м	9,43	12,55	–
H_4L^2	1	–	8,48	6,89м; 7,33м	9,44	12,54	3,70
H_4L^3	2	–	8,41	6,86м; 7,31м	9,46	12,55	2,73
H_4L^4	3	–	8,43	6,87м; 7,34м	9,45	12,58	1,92; 2,43
H_4L^5	4	–	8,40	6,85м; 7,31м	9,43	12,48	1,57; 2,33
H_4L^6	8	–	8,40	6,85м; 7,33м	9,44	12,72	1,02; 1,41; 2,2
дигидразоны орто-оксиацетофенона							
H_2L^7	0	2,25	–	6,78м; 7,30м	9,47	12,48	–
H_2L^8	1	2,24	–	6,75м; 7,28м	9,45	12,50	3,68
H_2L^9	2	2,25	–	6,76м; 7,30м	9,45	12,49	2,74

Взаимодействие бензоилацетона с дигидразидами кислот при молярном соотношении 2:1, согласно данным элементного и спектрального анализа, приводит к образованию продуктов. Для них потенциально возможны линейные (дигидразонная, диенгидразинная) и бис-5-оксипиразолиновая формы. Состав и строение лигандов установлены по результатам элементного анализа, ИК спектроскопии и данными ЯМР 1H . В спектрах ЯМР 1H растворов $H_4L^{10}-H_4L^{15}$ имеются сигналы, соответствующие только бициклической форме IV. В спектре соединения H_4L^{11} особую информацию несет синглетный сигнал метиленовых протонов диацильной части при δ 4,08 и два дублетов при 3,97 и 4,20 м.д., образующих типичную АВ-систему.



$n=0$ (H_4L^{10}), 1 (H_4L^{11}), 2 (H_4L^{12}), 3 (H_4L^{13}), 4 (H_4L^{14}), 8 (H_4L^{15}); $M_1=M_2=Cu$: $A=NH_3$, Py : $Cu_2L^{10} \cdot 2NH_3$, $Cu_2L^{11} \cdot 2NH_3$, $Cu_2L^{11} \cdot 2Py$, $Cu_2L^{12} \cdot 2Py$, $Cu_2L^{13} \cdot 2Py$, $Cu_2L^{14} \cdot 2Py$, $Cu_2L^{15} \cdot 2Py$; $M_1=Cu$, $M_2=Ni$: $CuNiL^{10} \cdot 2NH_3$, $CuNiL^{10} \cdot 2Py$, $CuNiL^{11} \cdot 2NH_3$, $CuNiL^{11} \cdot 2Py$; $M_1=M_2=VO$: $(VO)_2L^{10} \cdot 2Py$, $(VO)_2L^{11} \cdot 2Py$, $(VO)_2L^{12} \cdot 2Py$, $(VO)_2L^{13} \cdot 2Py$

Дипиразолиновая форма IV обладает двумя центрами хиральности, в качестве которых выступают атомы углерода в положении 5 пиразолиновых циклов. Вид спектра, показывает, что форма IV существует в растворах как смесь двух диастеромеров: рацемическая модификация и мезо-форма, которые представлены в равном соотношении.

2. Моно- и гомобиядерные комплексы меди(II) с дигидразонами орто-оксикарбонильные соединений и бензоилацетона

а) Смешиванием спиртовых растворов лигандов типа H_4L и водно-аммиачного раствора ацетата меди(II) в молярном соотношении 1:2 получили соединения $Cu_2L \cdot 2NH_3$. При растворении аммиачных комплексов в пиридине они легко замещаются на Ру и выделяются высаливанием диэтиловым эфиром. Результаты элементного анализа и рассмотрение ИК спектров позволило нам предложить для комплексных соединений биядерное строение III. В ИК спектрах аммиачных комплексов (III) отсутствует полоса $\nu_{(NH)}$, это указывает о енолизации лигандов при комплексообразовании. Полоса поглощения $\nu_{(C=O)}$ лигандов в области $1640-1669 \text{ см}^{-1}$ исчезает, но отмечается новая полоса при $1515-1540 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями $\nu_{(N=C-O^-)}$.

Спектры ЭПР растворов гомобиядерных комплексов меди(II) в хлороформе имеют одинаковые близкие значения g-фактора 2,092-2,105, а линии сверхтонкой структуры (СТС) состоят из семи линий с величиной $a_{Cu}=0,0045 \pm 0,0001 \text{ см}^{-1}$ (рис.1), свидетельствующий о наличии в комплексах антиферромагнитного обменного взаимодействия между ионами $Cu(II)$.

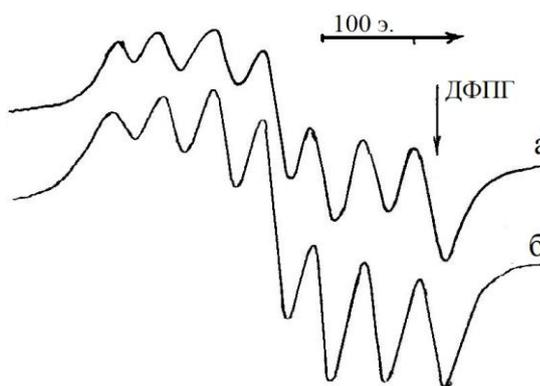


Рис. 1. Спектры ЭПР растворов комплексов меди(II): $Cu_2L^1 \cdot 2NH_3$ – (а) и $Cu_2L^8 \cdot 2Ru$ – (б) в растворе хлороформа.

Статическая магнитная восприимчивость показала, что в соединениях с $n=0$ значения $\mu_{эфф.} = \sqrt{8\chi^1 \cdot m^T}$, меняются от 1,62 М.Б. при 300К до 1,26 М.Б. при 77К. Зависимость $\mu_{эфф.}(T)$ хорошо описывается в рамках модели изотропного антиферромагнитного обмена для двух центров со спинами $S_1=S_2=1/2$ при значении обменного параметра $-2J=80 \text{ см}^{-1}$. В спектре ЭПР твердых образцов $Cu_2L^1 \cdot 2NH_3$ и $Cu_2L^8 \cdot 2NH_3$ в низких полях ($H \approx 1700$ э) наблюдается “запрещенный” переход, отвечающий спиновым переходам между состояниями $m_i = \pm 2$. Значения $\mu_{эфф.}$ для комплексов типа (III) с $n=1,2,3,4,8$ равны 1,75–1,90 М.Б. и практически не зависят от температуры.

Смешиванием спиртового раствора лиганда H_4L^8 и аммиачного раствора ацетата меди(II) при молярном соотношении 1:1 получен моноядерный комплекс $[Cu(H_2L^8) \cdot NH_3]$. Спектр ЭПР этого комплекса в растворе хлороформа состоит из четырех линий СТС и имеет хорошо разрешенной ДСТС ($g=2,093$; $a_{Cu}=0,0095 \text{ см}^{-1}$; $a_N=12,8$ э).

Присутствие в спектре ИК валентных колебаний при 1640, 3066 и 3180 см^{-1} [$\nu_{(\text{C}=\text{O})}$, $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$ и $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$], свидетельствует о наличии свободной половины лиганда и комплекс имеет строение II. Данные элементного анализа и спектров ЭПР раствора подтверждает эти выводы.

При добавлении Ru к раствору комплекса (II) в спектре наблюдается смещение сигналов ЭПР в область слабого поля, с увеличением g -фактора, уменьшением константы СТС и наличием ДСТС в виде триплета от одного атома азота на четвертой компоненте (рис. 2 а, б).

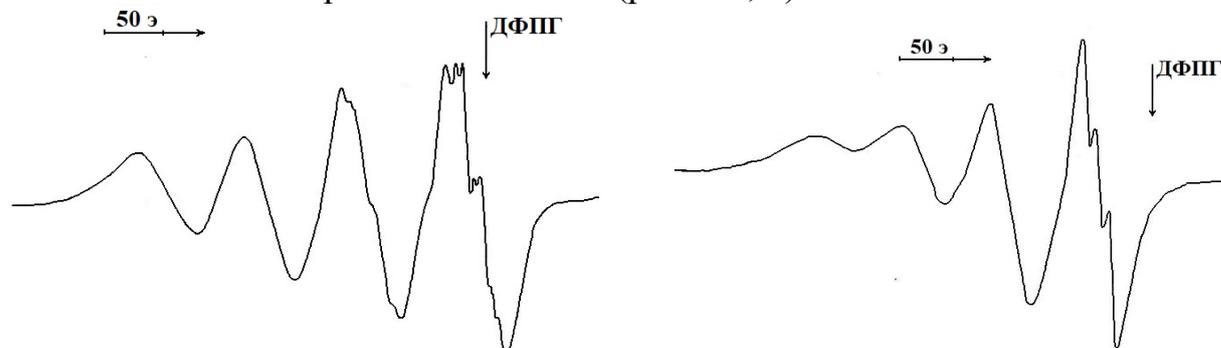


Рис. 2. Спектры ЭПР моноядерного комплекса $\text{CuH}_2\text{L}^8 \cdot 2\text{NH}_3$ в хлороформе (а) и пиридине (б) при 293 К.

Такое изменение спектра объясняется тем, что при добавлении избытка пиридина молекула NH_3 в экваториальной плоскости металл-хелата замещается пиридином, далее происходит дополнительная координация двух молекул Ru , образуя комплекс квадратно-пирамидального строения, с переходом в октаэдрическую. Это приводит к ослаблению связи $\text{Cu}-\text{Ru}$ и в спектре наблюдается ДСТС от одного атома азота лиганда (рис. 2, б).

Спектры описываются спиновым гамильтонианом (СГ) уравнением следующего вида:

$$H = g \cdot \beta \cdot H \cdot S + \langle a_{\text{Cu}} \rangle I_{\text{Cu}} \cdot S + \sum_{i=1}^2 a_{\text{Ni}} \cdot I_{\text{Ni}} \cdot S \quad (1)$$

где $S_1=1/2$, $I_{\text{Cu}}=3/2$, $I_{\text{N}}=1$.

б) Смешиванием спиртовых растворов лигандов $\text{H}_4\text{L}^{10}-\text{H}_4\text{L}^{15}$ и аммиачного раствора ацетата меди(II) в соотношении 1:2 выделены комплексные соединения биядерного типа V.

Растворением комплексов $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{NH}_3$ в пиридине переведены в $\text{Cu}_2\text{L} \cdot 2\text{Ru}$. Их состав подтвержден элементным анализом, ИК спектры комплексов меди(II) полностью идентичны ИК спектрам аналогичных по составу гомо- и гетеробиядерных комплексов меди(II) строения (III), что подтверждает данные магнетохимии и ЭПР спектроскопии. Значение $\mu_{\text{эфф}}$ для комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^{10} \cdot 2\text{NH}_3$ (V) с $n=0$ в при 300 К равна 1,65 М.Б. и изменяется до 1,31 М.Б. (77 К), что хорошо согласуется с моделью антиферромагнитного обмена со спинами $S_1=S_2=1/2$.

В спектрах ЭПР раствора $\text{Cu}_2\text{L}^{11} \cdot 2\text{Ru}$ с параметрами $g=2,094$ и $a=0,0046 \text{ см}^{-1}$ разрешается СТС из семи линий. Как было выше рассмотрено, спектры ЭПР моноядерного комплексов с $S=1/2$ без учета ДСТС от лигандов описываются СГ (1).

Димеры из двух моноядерных фрагментов парамагнитных ионов, то СГ примет вид (2), где при $S_1=S_2=1/2$ спин $S=S_1+S_2$ имеет значения $S=0$ или ± 1 .
 $H=H_1+H_2-2gS_1S_2=\beta\cdot(S_1+S_2)gH+(S_1+S_2)(A/2)(I_1+I_2)+(S_1-S_2)(A/2)(I_1-I_2)-2gS_1S_2=$
 $\beta SgH+S(A/2)(I_1+I_2)+(S_1-S_2)(A/2)(I_1-I_2)-g[S(S+1)-S_1(S_1+1)-S_2(S_2+1)]$ (2)
 Поскольку экспериментально наблюдаются именно простые спектры, обменный параметр должен удовлетворять соотношению $|J| \gg h\nu$, $|\Delta A|$ (3):

$$|D_{dd}| \sim \beta^2 / r^3 \quad (3)$$

где r – расстояние металл-металл.

В спектре ЭПР твердого образца димера (V) разрешается изотропный обмен на “запрещенном” переходе при 77 К, что было отмечено для биядерных комплексов меди(II) строения (III). Это свидетельствует о том, что димеры не образуются за счет дополнительной координации между соседними молекулами при избытке Ру, но в нашем случае по-прежнему наблюдаются спектры из семи линий.

Для выяснения влияния длины мостика на природу спектра ЭПР были выделены биядерные комплексы $\text{Cu}_2\text{L}^{13}\cdot 2\text{Ру}$, $\text{Cu}_2\text{L}^{14}\cdot 2\text{Ру}$ и $\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Ру}$ ($n=3, 4$ и 8). Спектры ЭПР первых двух соединений в растворе также состоят из семи СТС от двух эквивалентных атомов меди. Увеличение длины $-(\text{CH}_2)_n-$ в биядерном комплекса $\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Ру}$ до $n=8$ приводит к ослаблению обменных взаимодействий между ионами Cu(II) . Но в спектре наблюдается СТС из четырех искаженных линий, где расстояние между 2 и 3 компонентами существенно меньше чем между другими компонентами. Для $\text{Cu}_2\text{L}^{15}\cdot 2\text{Ру}$ ($n=8$) закон Брейта-Раби нарушается в соединениях из-за того, что все ещё проявляется слабое обменное взаимодействие между неспаренными электронами ионов меди(II).

3. Гомобиядерные комплексы VO(II) с диацетилгидразонами бензоилацетона

В целях изучения возможных обменов в гомобиядерных комплексах VO(II) взаимодействием спиртовых растворов лигандов H_4L (IV) донора Ру, ацетата VO(II) в соотношении 1:2:2 получены биядерные комплексы V состава $(\text{VO})_2\text{L}\cdot 2\text{Ру}$.

В спектрах ИК лигандов при комплексобразовании происходят такие же изменения, что было при получении комплекса V. Особую информацию несет характерная полоса около $1005\text{-}1020\text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями $\nu_{(\text{V}=\text{O})}$, которая свидетельствует об отсутствии ММВС типа $\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}\cdots\text{V}=\text{O}\cdots$ в биядерных комплексах VO(II).

Спектры ЭПР гомобиядерных комплексов VO(II) (V) в толуоле соответствуют спектрам с разрешением восьми линий СТС от взаимодействия неспаренного электрона с ядром ^{51}V (рис. 3). Значения параметров ЭПР всех комплексов близки между собой, что указывает на одинаковое строение полученных комплексов. Параметры СГ хорошо согласуются спектрами комплексов VO(II), имеющих симметрию C_{4v} , с *транс*[N_2O_2] окружением иона VO(II).

В отличие от $\text{Cu}_2\text{L}\cdot 2\text{Py}$, в комплексах ванадила(II) между металлхелатами внутри одной молекулы антиферромагнитное взаимодействие не обнаруживается. Неспаренный электрон VO(II) с конфигурацией d^1 находится на орбитали d_{xy} . Атом ванадия смещается из плоскости металлхелата к вершине тетрагональной пирамиды, перекрывание волновых функций двух неспаренных электронов орбиталей d_{xy} нарушается.

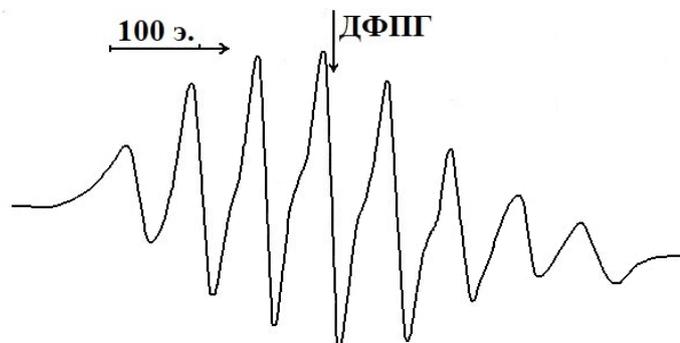


Рис.3. Спектр ЭПР раствора комплекса $(\text{VO})_2\text{L}^{10}\cdot 2\text{Py}$ в толуоле при 293 К.

4. Гетеробиядерный комплекс меди(II) и ванадила(II) с дигидразонами ароматических орто-оксикарбонильных соединений

При взаимодействии H_4L^7 с ацетатами Cu(II) и VO(II) в молярном соотношении 1:1:1 в присутствии донорного основания получен смешанный комплекс $\text{Cu(V O)L}^7\cdot 2\text{Py}$ (III). В ИК спектре $\text{Cu(V O)L}^7\cdot 2\text{Py}$ отсутствуют полосы поглощения свободного лиганда и во многом совпадает с ИК спектрами комплексов Cu(II) . Нам удалось записать и минимизировать спектры ЭПР раствора данного комплекса $\text{Cu(V O)L}^7\cdot 2\text{Py}$. В спектре ЭПР раствора комплекса III в хлороформа зафиксированы четыре линии СТС с параметрами, характерные для ядра Cu(II) : $g=2,113$, $a_{\text{Cu}}=0,0076 \text{ см}^{-1}$ и восемь линий СТС от ядра VO(II) (рис. 4). Спектр ЭПР соединения $\text{Cu(V O)L}^7\cdot 2\text{Py}$ в толуоле описывается суммой СГ для ионов Cu(II) и VO(II) с зеемановским и сверхтонким взаимодействием (4):

$$H = \beta g S H + I A S \quad (4)$$

где тензоры \mathbf{g} и \mathbf{A} диагонализуются каждый в собственной системе главных векторов и эти системы не совпадают. Чтобы привести все тензоры в одну систему координат. \mathbf{A} -тензор требуется задать в системе координат g -тензора (рис. 5). Переход к новой системе координат обычно задают с помощью поворотов на три угла Эйлера.

Параметры спектров находили методом наилучшего приближения между экспериментальными и теоретическими спектрами путем минимизации функционала ошибки. В качестве функции формы линии использовали сумму функций Лоренца и Гаусса. В соответствии с теорией релаксации ширину линий задавали выражением (5):

$$\Delta H = \delta + \eta m_l + \lambda m_l^2 \quad (5)$$

где m_l – проекция ядерного спина на направление магнитного поля, δ , η , λ -параметры.

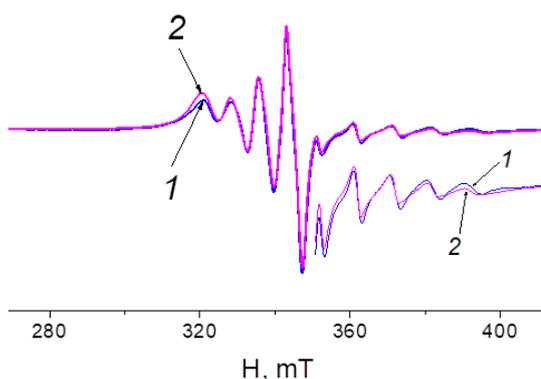


Рис. 4. Спектр ЭПР соединения $\text{Cu(VO)L}^7 \cdot 2\text{Py}$ (VII), 1 – экспериментальный, 2 – теоретический.

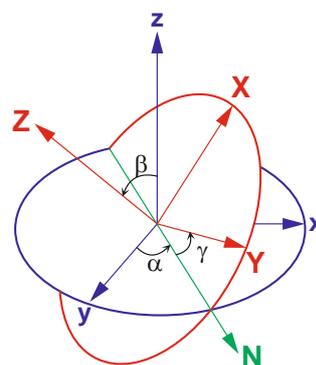


Рис. 5. Углы Эйлера α , β , γ при переходе из системы осей x , y , z в систему осей X , Y , Z .

5. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) с дигидразами ароматических орто-оксикарбонильные соединений и бензоилацетона

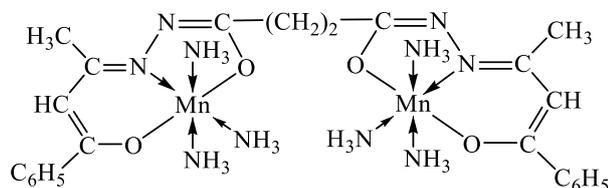
А. Взаимодействием спиртовых растворов лигандов типа (I) с ацетатами Cu(II) и Ni(II) в соотношении 1:1:1 и в присутствии донорных оснований получены гетеробиядерные комплексы Cu(II) и Ni(II) . При полной идентичности ИК спектров гомобиядерных комплексных соединений (III), спектры ЭПР гетеробиядерных комплексов Cu(II) и Ni(II) (III) состоят из четырех линий СТС с константой $a=0,0090 \text{ см}^{-1}$ и g -фактором 2,105.

Несмотря на то, что результаты элементного анализа указывают на одинаковое содержание Cu(II) и Ni(II) в комплексе III и спектр ЭПР состоит из четырех линий СТС нельзя говорить о гетеробиядерности полученного соединения. Наличие в молекуле диамагнитного никеля не влияет на вид и параметры спектра ЭПР. Из этого следует, что комплекс имеет именно гетеробиядерное строение (III). Синтез этих комплексов на основе дигидразов бензоилацетона проводили аналогично методике синтеза гетеробиядерных комплексов III. В процессе комплексообразования с одновременной депротонизацией, гексадентатный циклический лиганд претерпевает кольчаточную перегруппировку с переходом в линейную форму. Полученные соединения охарактеризованы элементным анализом, ИК- и ЭПР спектроскопией. ИК спектры соответствующих гомобиядерных комплексов меди(II) и гетеробиядерных комплексов Cu(II) и Ni(II) имеют очень близкие частоты характерных полос поглощения. Данные спектров ЭПР гетеробиядерного комплекса аналогичны спектрам для моноядерных комплексов Cu(II) – II и спектрам соединений (III). На основе чего им приписано строение V.

Замена молекулы NH_3 на молекулу Py в координационной сфере атомов меди и никеля не приводит к изменению константы ДСТС от атома азота и несколько уширяет линию ДСТС за счет большей молекулярной массы Py . Из анализа параметров спектров ЭПР вытекает пренебрежительно малое влияние природы удаленных заместителей в лиганде и длины метиленовой цепочки, соединяющей металлоциклы (рис 2, б) как и в случае комплексов (II).

6. Гомобиядерный комплекс марганца(II) с диацилдигидразоном бензоилацетона

В продолжении мы синтезировали и изучали свойства биядерного комплексного соединения иона Mn^{2+} с лигандом IV в присутствии аммиака:



VI

Состав полученного комплекса был определен методом элементного анализа. Спектр полученного комплекса $Mn_2L^{12} \cdot 6NH_3$ идентичен ИК спектрам ранее синтезированных нами комплексов с разницей, что случае в комплексе $Mn(II)$ каждый центральный ион в комплексе окружен кроме хелата ещё 3 молекулами аммиака, доводя окружение до октаэдрического. Результаты магнетохимических исследований комплекса (VI) (рис.6) показали, что спектр ЭПР поликристаллического образца при 293 К с параметрами СТ: $g_z=1,951$; $g_x=2,110$; $g_y=2,005$ представляет собой широкую разрешенную линию и описывается СТ со сверхтонкой структурой.

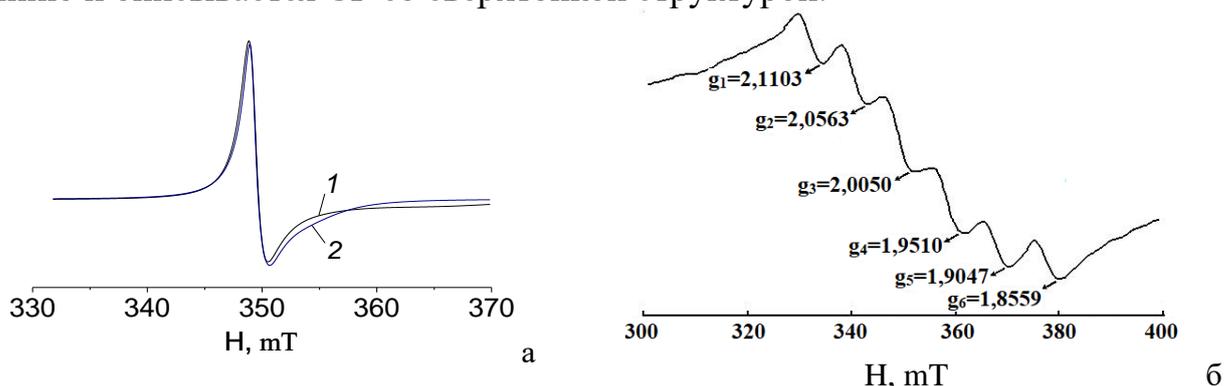


Рис. 6. Спектр ЭПР биядерного комплекса $Mn_2L^{12} \cdot 6NH_3$ поликристаллического образца (а) и в растворе смеси толуол+пиридин (б) при $T=293$ К.

Спектр образца ЭПР раствор образца $Mn_2L^{12} \cdot 6NH_3$ в растворе толуола (рис. 6) имеет СТС, с g -фактором $g=2,056 \pm 0,001$ и $a=91,7$ Гс, где заметны дополнительные «шестерочные» линии (VI). Результаты свидетельствуют об октаэдрическом строении комплекса $Mn_2L^{12} \cdot 6NH_3$.

7. Гомобиядерный комплекс хрома(III) с диацилдигидразоном бензоилацетона

С магнетохимической стороны ион Cr^{3+} имеет $3d^3$ -электронное строение с тремя неспаренными электронами – для соединений $Cr(III)$ также свойственно участвовать в обменных взаимодействиях. Исходя из этого было синтезировано комплексное соединение при взаимодействии ацетата хрома(III) с лигандом H_4L^{13} (II). Спектр ИК комплекса во многом похож на ИК спектры комплексов $Cu(II)$ и $Ni(II)$. В спектре полосы, ν_{Cr-N} и ν_{Cr-O} зафиксированы при 457 и 525 cm^{-1} , а валентные колебания остатка лиганда

претерпевают незначительные изменения по сравнению со спектрами ИК ранее синтезированных нами комплексов Cu(II) и Ni(II). По результатам элементного анализа и спектра ИК новому комплексу приписано строение VI.

8. Квантово-химические расчеты реакционной способности синтезированных лигандов

Квантовая химия вместе с спектроскопией изучает строение, исследует структуры новых материалов. Изучение электронных и геометрических параметров $H_4L^1-H_4L^9$ было выполнено квантово-химическим расчетом с применением программы Avogadro, Gaussian, ChemCraft и Chem Office 2016. Установлено, что при синтезе лиганды будут координироваться [N₂,O]-атомами комплексов к 3d-металлам завершая координационное число до 4 молекулой донорного основания в соотношении 2:1. Целью нашей работы является изучение изменения энергетических параметров химической связи в процессе синтеза дигидразонов ароматических *орто*-оксикарбонильных соединений.

9. Квантовохимическое исследование координационных соединений

В результате расчета была установлена наиболее стабильная конформация полученных гомо- и гетеробиядерных комплексов Cu(II), VO(II) с лигандами на основе $H_4L^1-H_4L^9$, которые исследованы методом квантовой химии Хартри-Фока (HF).

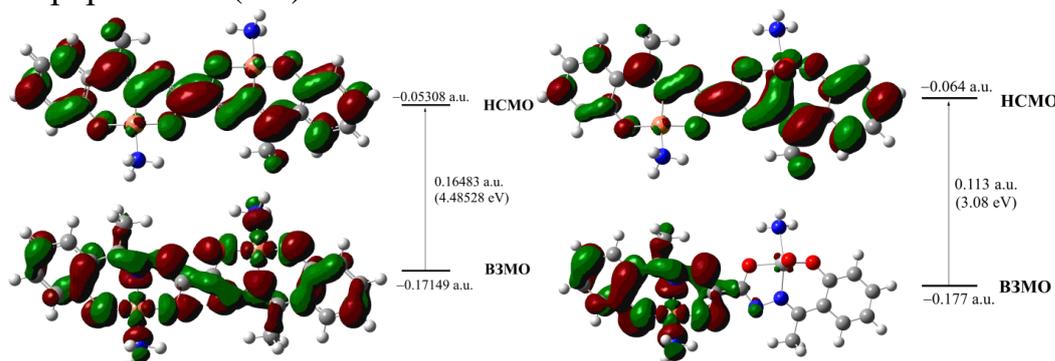


Рис 7. Графики граничных орбиталей в комплекс $Cu_2L^7 \cdot 2NH_3$ и $CuVOL^7 \cdot 2NH_3$ с их энергией

На основе проведенных квантово-химических расчетов были получены геометрические, энергетические и электронные параметры комплексов $Cu_2L^7 \cdot 2NH_3$ и $Cu(VO)L^7 \cdot 2NH_3$. После оптимизации структуры методом HF на базисе 6-31+G(d) в том же пакете программ Gaussian-09 нами рассчитан теоретический колебательный спектр поглощения комплекса $Cu(VO)L^7 \cdot 2NH_3$. Для визуализации строения молекул и формы орбиталей использована программа GaussView 05 (рис. 7).

10. Исследование биологической активности лигандов и их комплексов

Для прогноза биоактивности синтезированных лигандов были исследованы компьютерными программами PASS, заключающее в себе сведения о структуре соединений и видах прогнозируемых активностей. При анализе результатов определено, что соединения $H_4L^1-H_4L^{15}$ проявляют различные виды биоактивности, результаты которых приведены в диаграмме 1.

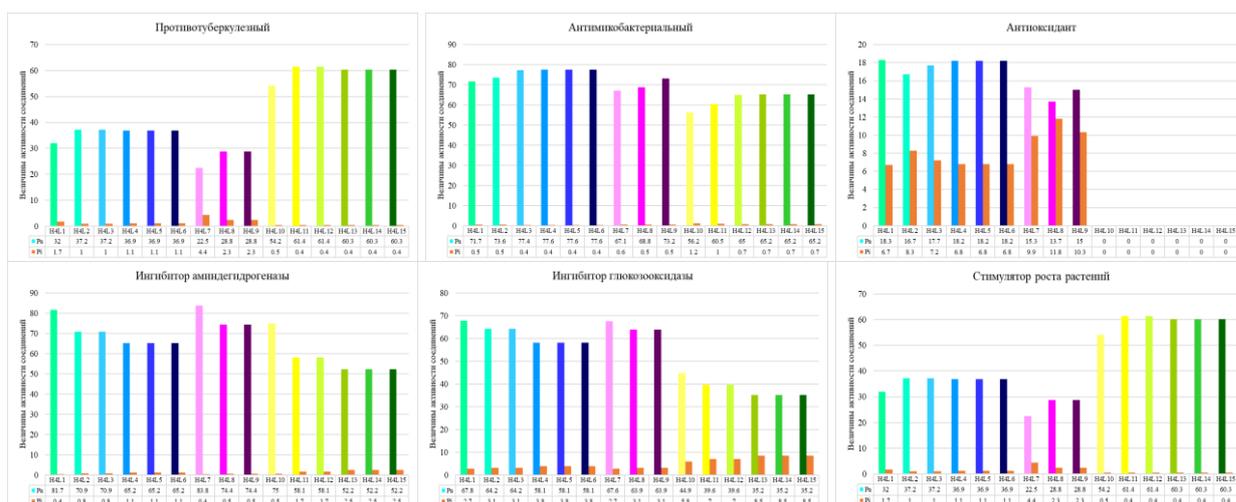


Диаграмма 1. Результаты биологической активности синтезированных соединений, вычисленных с помощью программы PASS (online).

В настоящее время в стране проводятся интенсивные работы по посеву зерновых и бахчевых, а хлопководство переведено в кластерную систему. Отдельные классы микроэлементов или их комплексов, являющиеся токсикантами, в то же время имеют большое значение в обмене веществ, деления и размножения клеток. Для поиска таких препаратов в этом направлении мы применяли растворы комплексов Mn(II), Cu(II) и Cr(III) для замочки семян хлопчатника Бухара-6 перед посевом.

В фермерском хозяйстве “Дилором Дилбар замини” Караулбазарского района Бухарской области общей площадью в 4 га распределяли на контрольный участок 1 га и опытный – с площадью в 3 га. Перед посевом 60 кг семян посевного хлопчатника “Бухара-6” в течении 2 ч замачивали в 0,003%-ном растворе синтезированных препаратов (SK-1, SK-2 и SK-3) из расчета 1,2 г препарата на 40 л воды.

При наблюдении всхожести семян на опытных полях, они проросли в течении 7 дней, а на контрольном поле – за 8 дней. По полученным данным, на 12 дне посева, всхожесть семян на полях с применением препаратов SK-1, SK-2 и SK-3 увеличивалась на 9,09; 9,85 и 12,88% соответственно.

В контрольных и опытных полях провели одинаковые агротехнические мероприятия.

Содержание в составе микроэлементов таких ускорителей растений как Cr³⁺, Mn²⁺ и Cu²⁺, привело к быстрому развитию всходов, разветвлению, формированию элементов урожая. В контрольном поле 16% ростков хлопчатника были подвержены фузариозному вилту, а на опытных полях случаи заболевания составили 10,5; 5,8 и 5%, соответственно и урожайность повысилась 2,79; 2,88 и 3,03 ц/га чем в контрольном поле, обработанных эталоном П-4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан способ получения серии 15 нового класса бис-тридентатных лигандов конденсацией *орто*-оксикарбонильных соединений и бензоилацетона с дигидразидами дикарбоновых кислот, которые могут находиться в различных таутомерных формах.

2. При взаимодействии синтезированных лигандов с ацетатами Cu(II), VO(II), Mn(II), Ni(II) и Cr(III) в соотношении 1:1 и 1:2 получены 43 комплексные соединения моно-, гомо- и гетеробиядерной природы. Состав и строение синтезированных лигандов и комплексов на их основе определены методами элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H-, ЭПР спектроскопии и квантово-химическими расчетами.

3. Доказано, что моно-, гомо- и гетеробиядерные комплексы в зависимости от природы металл-ионов, имеют плоско-квадратное, квадратно-пирамидальное и октаэдрическое строения.

4. При растворении аммиачных комплексов в пиридине сначала молекула NH₃ замещается пиридином, а затем происходит последовательная координация двух молекул Py в аксиальные положения, образуя комплексное соединение квадратно-пирамидального строения и далее с переходом в октаэдрическое.

5. На основе экспериментальных и теоретических спектров ЭПР гомобиядерных комплексов Cu(II) показана реализация обменного взаимодействия между парамагнитными центрами по цепочке σ-связей, что подтверждено появлением семи линий СТС с величиной $a_{Cu} \cong 0,0045 \text{ см}^{-1}$, которая ослабевает по мере удлинения цепочки (CH₂)_n до n = 8.

6. В отличие от комплексов Cu(II), в гомобиядерных комплексах парамагнитных ионов VO(II), Mn(II) такой обмен не наблюдается, так как неспаренный электрон атома ванадия находится на орбитали d_{xy}, и сам атом ванадия смещается в сторону “иль”ного кислорода, а в случае иона Mn(II) все d-электроны неспарены.

7. Применение препаратов, содержащих ионы Cu(II), Mn(II) и Cr(III) с дигидразами бензоилацетона на засоленных и вильтовых почвах в Бухарской области, повышает продуктивность, увеличивает активность к фитопатогенам хлопчатника – снижает заболевания вильтом, сокращает сроки созревания урожая, улучшает качество волокна хлопка-сырца.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREE
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 AT BUKHARA STATE UNIVERSITY**

BUKHARA STATE UNIVERSITY

ABDURAKHMONOV SAYFIDDIN

THE EXCHANGE INTERACTION BETWEEN PARAMAGNETIC IONS

02.00.01 - Inorganic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
of the doctor of philosophy (phd) on chemical sciences**

Bukhara - 2021

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 B2019.3.PhD/K228.

The dissertation has been prepared at the Bukhara State University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been on the website (www.buxdu.uz) of the Scientific Council of Bukhara State University and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal (www.ziynet.uz).

Scientific leader: **Umarov Bako**
Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: **Kadirova Shakhnoza**
Doctor of chemical sciences, professor

Husenov Qakhramon
Candidate of chemical sciences, docent

Leading organization: Urgench State University

The defense of the dissertation will take place on «17» 07 2021 in «10⁰⁰» at the meeting of Scientific council PhD.03/30.12.2019.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Bukhara State University under № 69 (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12; e-mail: bsu_info@edu.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on «5» 07 2021 year Protocol at the register № 1 dated «5» 07 2021 year



H. Dustov

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, docent

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 to synthesize, determine the structure and nature of the exchange interaction between paramagnetic ions [VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II)] in complexes based on hexadentate organic ligands such as dihydrazones ortho -oxycarbonyl and benzoylacetone.

The objects of the research work are dihydrazones of dicarboxylic acids, as well as binuclear complex compounds VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), and Cu(II) synthesized on their basis.

Scientific novelty of the research work:

First, methods for the synthesis of dihydrazones of dicarboxylic acids have been developed and 15 new organic ligands have been obtained, on the basis of which 43 complex compounds of homo- and heterobinuclear structure of VO(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Cu(II) ions were synthesized;

the composition and structure of the synthesized organic ligands and their complex compounds have been studied and established by elemental analysis and modern physicochemical methods;

it has been proved that transition metals can form five- and six-membered metallocycles with a fourfold deprotonated ligand residue in homo-, heterobinuclear complex compounds, as well as the dependence of the exchange interaction on the number of methylene groups and the nature of the metal;

new effective stimulants have been created that accelerate the growth and increase the productivity of cotton based on preparations containing such microelements as Cr³⁺, Mn²⁺ and Cu²⁺.

Implementation of research results. Based on the obtained scientific results, on the synthesis, structure and application of complex compounds Cr(III), Mn(II), Cu(II) with benzoylacetone derivatives:

preparations SK-1 ((Cr)₂L¹³(AcO)₂·4NH₃), SK-2 (Mn₂L¹³·6NH₃) and SK-3 (Cu₂L¹³·2NH₃) have been introduced in the fields of the Dilorom Dilbar Zamini farm in Karaulbazar district of Bukhara region (Reference Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan № 02/020-295 dated January 28, 2020). As a result, the germination of cotton seeds increased by an average of 10.6%, and there is also a thickening of leaves during the development of cotton, an increase in the amount of chlorophyll, a sharp decrease in the harmful effects of sucking insects, an increase in the number of unripe cotton bolls;

synthesized complex compounds containing microelements Cr³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ and nitrogen were introduced in the fields of the Dilorom Dilbar Zamini farm as a preparation for accelerating the development of cotton sprouts and increasing the resistance of cotton to diseases (Reference Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan № 02/020-295 of January 28, 2020). As a result, an increase in the activity of enzymes (catalase, peroxidase, polyphenoloxidase) in the soil, the value of the respiration index and resistance of cotton to diseases, and also the possibility of accelerating the ripening period of bolls by an average of 4.54%, an increase in yield by 2.9 c/ha.

Structure and volume of the dissertation. The structure of the dissertation consisted from an introduction, three chapters, a conclusion, a bibliography of 161 titles and an appendix. The volume of the thesis is 116 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Abdurakhmonov S.F., Khudoyarova E.A., Umarov B.B. Theoretical aspects of weak exchange interaction in the ESR spectra of homobinuclear complexes of copper (II) // International journal of advanced Research in science, engineering and technology. - 2019.-Т 6 №9.- pp. 10695-10701.-(№23, SJIF Journal Impact Factor. IF-6,126; №2, JIF. IF-3,98)

2. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гетеробиядерные комплексы меди (II) и никеля (II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Universum: химия и биология. – 2019. – №. 10 (64). С. 55-61.- (02.00.00, № 2)

3. Абдурахмонов С.Ф., Ганиев Б.Ш., Худоярова Э.А., Холикова Г.К., Умаров Б.Б. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила (II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Universum: Химия и биология.-2019.- № 12(66). - С. 50-55.-(02.00.00, № 2)

4. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Биядерные комплексы никеля(II) на основе продуктов конденсации ацетилпинаколина с дигидразидами щавелевой и малоновой кислот // Наманган давлат университети илмий ахборотлари.-2019.-№6.- С. 73-80.- (02.00.00, № 18)

5. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гомобиядроли мис(II) комплекс бирикмаларнинг ЭПР спектрларидаги ўзаро кучсиз электрон алмашинувининг назарий томонлари // Фан ва технологиялар тараққиёти.-БМТИ.-2020.-№ 1.-13-21 бетлар.- (02.00.00, № 14)

6. Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б., Худоярова Э.А. Синтез и исследование методами ИК спектроскопии и квантовой химии малоноилгидразона салицилового альдегида // Universum: Химия и биология.-2020.- № 10 (76).часть 2.- С. 5-9.- (02.00.00, № 2)

7. Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б., Ганиев Б.Ш., Худоярова Э.А., Салимов Ф.Г. Исследование электронной структуры малоноилгидразон салицилового альдегида с помощью квантово-химических расчетов // Universum: Химия и биология.-2020.- № 12(78).часть 2.-С. 99-102.-(02.00.00, № 2)

8. Abduraxmonov S.F., Tursunov M.A., Umarov B.B., Ergashov M.Y., Avezov K.G. Research on Nickel(II) Complexes with Aroyl Hydrazones of 5,5-Dimethyl-2,4-Dioxohexanoic Acid Ethyl Ester // Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2: Khimiya.- 2021.- N.1, pp. 59-67.- (№ 3, Scopus; 02.00.00, № 3)

II бўлим (II часть; II part)

9. Турсунов М.А, Севинов Н.Г., Аvezов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Қўзиёева З.Э., Умаров Б.Б. Синтез и исследование строения комплексов меди(II) с бензоилгидразонами тетракарбонильных соединений. “Ижодкор

ёшлар ва фан-техника тарақиёти” илмий назарий анжумани.- Бухоро.- “ БухДУ.- Зиё-Ризограф”.- 2003.- Б. 85-88.

10. Умаров Б.Б., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Кучкарова Р.Р., Нарзиева С.О., Адизов Н.Н., Кузиева М.Э. Комплексные соединения Ni (II) и Cu (II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов. // Тезисы докладов III Международной конференции по молекулярной спектроскопии Самарканд.-СамГУ - 2006.- С.105-106

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 кетоэфиров // Наука и технологии. Т.1. Избранные труды. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки”. Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.

12. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Абдурахмонов С.Ф., Севинчова Д.Н., Парпиев Н.А. Комплексы никеля(II) с бис-бензоилгидразонами β,β' -тетракарбонильных соединений // Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси Қорақалпоғистон бўлимининг ахборотномаси.- Нукус – Илим. – 2014. 14-19 бетлар.

13. Севинчов Н.Г., Умаров Б.Б., Абдурахмонов С.Ф., Севинчова Д.Н., Аминова Ш.Ш. Биостимуляторларнинг ғўза униб чиқиши ва пахта ҳосилдорлигига таъсири “Sug’orma dehqonchilikda yer-suv resurslaridan oqilona foydalanishning ekologik jihatlari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallar to’plami -Buxoro, TIMIBF.- 2014 йил 22-23 aprel.- Б. 112–113

14. 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.

15. 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 исследов-вания: проблемы и результаты. Сборник материалов. XVIII Международной научно-практической конференции.- Новосибирск.- 27 февраля 2015.- С. 151-172.

16. Абдурахмонов С.Ф. β -дикарбонил бирикмаларнинг реакцион қобилиятини квант-кимёвий ҳисоблашлар ёрдамида ўрганиш. “Кимёнинг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий анжуман материаллари. - Тошкент.- 2019 йил 24-25 май.- 71 бет.

17. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия Тезисы докладов XVI Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”.-Туапсе.- 16-21 сентября 2019.- С. 45-46.

18. Ганиев Б.Ш., Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Холикова Г.К. Синтез и свойства биядерных комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов // Сборник трудов международной научно-практической конференции на тему «Интернационализация и инновация в области высшего образования», посвященная 20-летию Университета дружбы народов имени академика А. Куатбекова и 75-летию заслуженного работника образования Республики Казахстан, к.х.н., профессора К.П. Куатбековой 24-25 октябрь. I том. Shymkent.- 2019.- С. 435-437

19. С.Ф. Абдурахмонов, Б.Ш. Ганиев, Б.Б. Умаров, Салимов Ф.Г. Исследование комплексов ванадила(II) на основе бис-5-оксипиразолинов. «Инновационные решения инженерно-технологических проблем современного производства» 1 том.- Бухара.- 14-16 ноябрь 2019.- С. 440-442

20. Б.Б. Умаров, Х.Т. Аvezов, С.Ф. Абдурахмонов, Б.Ш. Ганиев. Дикарбонил бирикмаларнинг дигидразонлари асосида гомобиядроли ванадил(II) комплекс бирикмалари. “Фармацевтика сохасининг бугунги ҳолати: муаммолар ва истиқболлар” (халқаро олимлар иштирокидаги республика илмий- амалий анжумани материаллари).- Тошкент.- 2019.- 173-174 бетлар

21. Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б. Қишлоқ хўжалиги учун янги биофаол моддалар олиш ва уларнинг реакция қобилиятини квант-кимёвий ҳисоблашлар ёрдамида ўрганиш // Минтақада юзага келган экологик муаммоларни юмшатиш омиллари мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари).- Бухоро.- 2019.- 149-151 бетлар

22. Абдурахмонов С.Ф., Ганиев Б.Ш., Умаров Б.Б. Комплексы никеля(II) и меди(II) с новыми N, O, S содержащими лигандами // Химическая технология и техника: материалы 84-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), [Электронный ресурс] / отв. за издание И. В. Войтов; УО БГТУ.- Минск:- БГТУ.- 2020.- 222-224 с.

23. Абдурахмонов С.Ф., Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Ганиев Б.Ш. Ароматик оксикарбонил бирикмаларнинг дикарбон кислота дигидразонлари ва уларнинг тузилиши. «Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари» Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент.- 2020 йил 19-20 март.- 333-334 бетлар

24. Умаров Б.Б., Севинчова Д.Н., Амонов М.М., Абдурахмонов С.Ф. Кетоальдегид ва кетоэфирларнинг ҳосилалари ва комплекслари «Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари» Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари.- Тошкент.- 2020 йил 19-20 март.- 203 бет

25. Абдурахмонов С.Ф., Ганиев Б.Ш., Холиқова Г.Қ., Умаров Б.Б. Салицил альдегид дикарбон кислота дигидразонларининг молекуляр механик хоссаларини квант-кимёвий ҳисоблаш // Бухоро давлат университети магистрантлар ва иқтидорли талабаларнинг “Тафаккур ва талқин”

мавзусидаги илмий-амалий онлайн конференцияси материаллари.-Бухоро.- 2020 йил 15 май.- 157-162 бетлар

26. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Ароматик оксикарбонил бирикмалар ацилгидразонларининг биологик фаоллигини назарий ўрганиш (PASS анализ) // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуман материаллари . Бухоро.- БухДУ.- 2020 йил 4-5 декабрь.- 355-357 бетлар

27. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гетеробидерные комплексы меди(II) и никеля(II) с диацилдигидразонами бензоилацетона // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуман материаллари . Бухоро.- БухДУ.- 2020 йил 4-5 декабрь.- 404-406 бетлар

28. Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б., Уголкова Е.А., Минин В.В. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и ванадила(II) с дигидразонами ароматических *орто*-оксикарбонильных соединений // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуман материаллари.- Бухоро.- БухДУ.- 2020 йил 4-5 декабрь.- 407-409 бетлар

29. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Квантовохимическое исследование координационных соединений “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуман материаллари.- Бухоро.- БухДУ.- 2020 йил 4-5 декабрь.- 409-412 бетлар

Автореферат “Дурдона” нашриётида тахрирдан ўтказилди ва ўзбек, рус
ҳамда инглиз тилларидаги матнларнинг мослиги текширилди.

Босишга рухсат этилди: 19.06.2021. Бичими 60x84 1/16. Рақамли босма
усулида босилди. Times New Roman гарнитураси. Шартли босма табоғи: 3.0.
Адади 100. Буюртма №192.

Гувоҳнома АИ № 178. 08.12.2010.
“Sadriiddin Salim Vuhoriy” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.
Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11-уй. Тел.: 0(365) 221-26-45.

