

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУЛЛОЕВ ШАХОБИДИН ХАСАНБОЕВИЧ

**ТЕМИР(III) АСОСИДАГИ АЙРИМ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИК БИОЛОГИК
ФАОЛ КАРБОКСИЛАТ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИ
СИНФЛАШ**

02.00.09 - Товарлар кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)

Contents of the abstract of dissertation doctor of science

Абдуллоев Шахобидин Хасанбоевич

Темир(III) асосидаги айрим гетерометаллик биологик фаол карбоксилат комплекс бирикмалар ва уларни синфлаш..... 3

Абдуллоев Шахобидин Хасанбоевич

Некоторые гетерометаллические биологические активные карбоксилатные комплексные соединения на основе железа(III) и их классификация..... 29

Abdulloev Shakhobidin Khasanboevich

Some heterometallic biologicaly active carboxylate complex compounds based on iron(III) and their classification 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 59

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.03/30.12.2019.К/Т.04.02
РАҚАМЛИ БИР МАРТАЛИК ИЛМИЙ КЕНГАШ**

АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

АБДУЛЛОЕВ ШАХОБИДИН ХАСАНБОЕВИЧ

**ТЕМИР(III) АСОСИДАГИ АЙРИМ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИК БИОЛОГИК
ФАОЛ КАРБОКСИЛАТ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИ
СИНФЛАШ**

02.00.09 - Товарлар кимёси

**КИМЁ ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2021.1.DSc/K102 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Андижон давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (tkti.uz) ва «Ziynet» ахборот таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Аскарлов Иброҳим Раҳмонович
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Махсумов Абдухамид Гафурович
кимё фанлари доктори, профессор

Умаров Бақо Бафоевич
кимё фанлари доктори, профессор

Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Тошкент давлат техника университети

Диссертация химояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02 рақамли бир марталик Илмий кенгашнинг « _ » _____ 2021 йил соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани А. Навоий кўчаси 32 уй. Тел.: (+99871) 244-79-20; факс: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@tcti.uz).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани А. Навоий кўчаси 32 уй. Тел.: (+99871) 244-79-20; факс: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@tcti.uz).

Диссертация автореферати 2021 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2021 йил «__» _____ даги № ____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Л.Пулатов

Илмий даражалар берувчи бир марталик
Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Ф.Б.Игитов

Илмий даражалар берувчи бир марталик
Илмий кенгаш котиби, PhD, доцент

Қ.М.Каримкулов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш
қошидаги бир марталик илмий
семинар раиси ўринбосари, т.ф.д., профессор

КИРИШ (фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда аҳоли сонининг юқори суръатларда кўпайиши озиқ-овқат маҳсулотларига бўлган эҳтиёжнинг кескин ортишига олиб келмоқда. Бу ўринда ўсимликларнинг ҳосилдорлигини оширувчи, гўшт учун боқиладиган парранда ва чорва молларини ўсишини тезлатувчи экологик хавфсиз, инсон саломатлиги учун зарарсиз янги биологик фаол моддаларни яратиш ҳамда уларни қишлоқ хўжалиги соҳасига тадбиқ этишни тақозо қилмоқда. Шунинг учун биостимулятор хоссасига эга бўлган таркибида темир ва бошқа биоген металл ионлари бўлган янги моддаларни синтез қилиш ва амалиётга тадбиқ этиш муҳим аҳамият касб этади.

Дунёда комплекс бирикмалар асосида биологик фаол бирикмалар олиш, қишлоқ хўжалигини юқори самарали биостимуляторлар билан таъминлаш бўйича илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада темир ва бошқа микроэлементлар тутган, тирик организмнинг ўсишига ижобий таъсир этувчи карбоксилат комплекслар олишнинг самарали усуллари ишлаб чиқиш; уларни жаҳон божхона ташкилотининг уйғунлаштирилган тизими асосида таснифлаш; мазкур комплекс бирикмалар таркибидаги металллар табиати, уларнинг тузилиши, металл-металл электрон кўчишларининг ушбу моддаларнинг биологик фаоллигига, физик-кимёвий хусусиятларига таъсирини асослашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикаимиз қишлоқ хўжалигида қўлланиладиган, биологик фаол моддалар синтез қилишда янги инновациялар жорий қилиш бўйича кенг қамровли чора-тадбирлар амалга оширилмоқда. Айрим комплекс бирикмалар асосида биологик фаол моддалар синтез қилиш ва амалиётда қўллаш бўйича илмий ва назарий натижаларга эришилмоқда. 2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида, жумладан «...экспорт-импорт операциялари амалга оширишни янада такомиллаштириш, расмийлаштириш муддатларини, зарур ҳужжатлар сонини ҳамда харажатларни қисқартириш»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, маҳаллий хом-ашёлардан фойдаланиб темир(III) асосидаги уч ядроли гетеробиметаллик оксо-марказлашган карбоксилат комплекслар негизида таркибида темир ва бошқа биоген металллар сақловчи биологик фаол препаратлар синтез қилиш, уларни кимёвий таркиби асосида синфларга бўлишга қаратилган илмий тадқиқот ишларини олиб бориш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони, 2017 йил 12 апрелдаги ««Ўзкимёсаноат» АЖ бошқарув тузилмасини такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-2884-сон, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-

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

тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи². Темир(III) асосидаги гетерометаллик карбоксилат комплекс бирикмалар синтези ва уларни тадқиқотига йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан Department of Chemistry, University of Vermont, Department of Chemistry, University of Texas, Department of Chemistry and the Molecular Structure Center, Indiana University (АҚШ), Department of Chemistry, The University of Hull, School of Chemical Sciences, University of East Anglia (Буюк Британия), Technische Universität Dresden, Sektion Chemie (Германия), The Institute of Physical and Chemical Research (Япония), Departamento de Química Inorgánica, Universidad Autónoma de Madrid (Испания), Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University (Хитой), Research Institute for Solid State Physics and Optics (Венгрия), Institute for Atomic Physics (Руминия), Россия ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, Россия ФА Сибир бўлими Ноорганик кимё институти, Санкт-Петербург давлат технология институти (Россия Федерацияси), Украина Миллий ФА Физикавий кимё институти, Молдавия Республикаси ФА Кимё институти, Тожикистон миллий университетида олиб борилмоқда.

Темир(III) асосидаги гетерометаллик карбоксилатларига оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, куйидаги илмий натижалар олинган: умумий формуласи $[Fe^{3+}_2M^{2+}O(RCOO)_6L_3] \cdot nL$ бўлган оксо-марказлашган комплекс бирикмаларнинг вакиллари синтез қилинган (Department of Chemistry, The University of Hull, School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Буюк Британия); оксо-марказлашган карбоксилатларнинг айримларини молекуляр ва кристалл тузилишлари аниқланган (Department of Chemistry, University of Vermont, Department of Chemistry, University of Texas, Department of Chemistry and the Molecular Structure Center, Indiana University, АҚШ), Institute for Atomic Physics (Руминия), Россия ФА Умумий ва ноорганик кимё институти); синтез қилинган оксо-карбоксилатлардан айримларининг магнетокимёвий тадқиқотида уларда антиферромагнитик таъсирлашувлар борлиги аниқланган; (Россия ФА Сибир бўлими Ноорганик кимё институти, Санкт-Петербург давлат технология институти (Россия Федерацияси), Украина

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <http://centralasianstudies.org>; <https://stankiexpert.ru>; <https://www.rfbr.ru>; <http://www.igic.ras.ru>; <https://ssau.ru>; <https://www.mdpi.com>; <https://digibuo.uniovi.es>; <https://www.infona.pl>; <https://www.osti.gov>; <https://istina.msu.ru> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

Миллий ҒА Ғизикавий кимё институти); темирнинг аралаш оксидланиш даражали оксо-карбоксилатларини ЯҒР-спектроскопик таҳлили натижасида уларнинг μ_3 -оксокластер тузилишга эга эканлиги аниқланган (The Institute of Physical and Chemical Research (Япония), Молдавия Республикаси ҒА Кимё институти, Тожикистон миллий университети).

Дунёда темир(III) асосидаги биологик фаол гетерометаллик карбоксилатларини олиш ва уларни амалиётда қўллаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда, жумладан уч ядроли оксо-карбоксилатлар синтез қилиш ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш; синтез қилинган моддалар асосида, газларни сақлашда, уларни селектив ажратишда, дори-дармонларни организмнинг керакли қисмига мақсадли етказиб беришда, катализда, люминесценцияда, қўлланилувчи ғовакли металлорганик координацион полимерлар олиш; гетерометаллик карбоксилатларни термик парчалаш асосида электротехникада ва магнетомеханикада қўлланилувчи диэлектрик магнит материаллар - ферритлар олиш; оксо-марказлашган карбоксилатларни қайта ишлаш негизида наноматериаллар олиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Темир(III) асосидаги уч ядроли гетеробиметаллик оксо-марказлашган карбоксилат комплексларни синтези ва хоссаларини ўрганиш бўйича Германияда R.F.Weinland, Францияда A.Chretien, Буюк британияда A.V.Blake, АҚШда R.D.Cannon, Японияда T.Sato, F.Ambe, Руминияда D.Lupu, Хитойда Z.J.Zhong, X.Wang, Эронда M. Yazdanbakhsh, Россия Федерациясида В.В.Зеленцов, Ю.В. Яблоков, Ю.В.Ракитин, В.В.Новоторцев, И.Л.Ерёменко, Украинада К.С.Гавриленко, Молдавияда К.И.Туртэ, Тожикистонда Х.М.Якубов, Т.А.Насонова, Ўзбекистонда Махсумов А.Г., И.Р.Асқаров ва бошқа олимлар илмий изланишлар олиб бордилар.

Темир(III) асосидаги гетерометаллик карбоксилатларни олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ҳамда биологик фаоллигини ўрганишга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида бир қатор, жумладан қуйидаги илмий натижалар олинган: умумий формуласи $[Fe^{3+}_2M^{2+}O(RCOO)_6L_3] \cdot nL$ (бу ерда $M = 3d$ -металл; $RCOO^-$ - карбон кислота ёки унинг ҳосиласи аниони; L – сув, пиридин каби нейтрал электрон донор лиганд) бўлган оксо-марказлашган комплекс бирикмаларнинг вакиллари синтез қилиниб уларнинг айримларини молекуляр ва кристалл тузилишлари аниқланган; моддаларнинг индивидуаллигини аниқлашда магнетокимё, ядро-гамма резонанс (ЯҒР), инфра қизил (ИҚ), электрон ютилиш спектроскопия методлари қўлланилган, лекин комплекснинг умумий хоссаларига гетерометалл M , карбоксил ва нейтрал лигандлар табиатининг таъсири тизимли ўрганилмаган. Темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатларнинг биологик фаоллиги тизимли тадқиқ этилмаган ва моддалар товар сифатида ишлаб чиқилмаган.

Мазкур диссертация иши айрим карбон-, аминокарбон кислоталарнинг темир(III) негизидаги гетерометаллик комплекс бирикмаларини синтез қилиш, олинган моддаларнинг таркиби, тузилиши ва биостимуляторлик хоссаларини

тадқиқ этиш, кимёвий таркиби асосида синфлаш, ТИФ ТН бўйича тегишли янги халқаро товар кодлари ажратиш ва тавсия этилган товар кодларини амалиётга жорий этиш каби муаммоларни ечишга йўналтирилган.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган илмий ташкилот ёки таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Андижон давлат университети илмий тадқиқот ишлари режасининг “Таркибида темир тутган биологик фаол моддалар, уларни кимёвий таркиби асосида синфлаш” йўналиши доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатларни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш, ажратиб олиш, хоссаларини аниқлаш ва улар асосида биоген металллар тутган янги биостимуляторлар яратиш ҳамда олинган моддаларни ТИФ ТН бўйича синфлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

карбон-, аминокарбон- ва ферроценкарбон кислоталарнинг темир(III) асосидаги уч ядроли гетерометаллик оксо-марказлашган комплекс бирикмаларини синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш;

ажратиб олинган моддаларнинг таркибини, тузилишини ва хоссаларини кимёвий анализ, хроматография, атом абсорбцион спектрофотометрия, рентген структур анализ (РСА), магнетохимия, ЭПР-, ЯГР-, ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия, дериватография ва кондуктометрия усулларидан фойдаланиб тадқиқ этиш;

синтез қилинган гетерометаллик карбоксилатларни термик парчалашга асосланган юқори сифатли шпинельсимон ферритлар олишнинг кам харажатли усулини ишлаб чиқиш;

олинган гетерометаллик бирикмаларнинг қишлоқ хўжалиги экинларига биостимуляторлик таъсирини лаборатория ва дала шароитларида синовдан ўтказиш ҳамда фаоллиги юқори бўлган стимуляторларни амалиётда қўллаш учун тавсиялар ишлаб чиқиш;

синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг стимуляторлик фаоллигини бройлер жўжаларининг тирик вазини оширишга таъсирини ўрганиш ва юқори самара кўрсатган биостимуляторлардан паррандачилик амалиётида фойдаланиш учун тавсиялар ишлаб чиқиш;

темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилат комплексларни ТИФ ТН қоидаларига биноан синфлаш ва халқаро товар кодлари ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида темир(III) асосидаги уч ядроли гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилат комплекс бирикмалари, уларнинг қишлоқ хўжалиги экинларига ва паррандалар тирик вазнига биостимуляторлик таъсири олинган.

Тадқиқотнинг предмети карбон- ва аминокарбон кислоталарнинг темир(III) иштирокида уч ядроли гетерометаллик комплекс бирикмаларини синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш, мавжудларини такомиллаштириш, олинган моддаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини тадқиқ этиш,

биологик фаоллигини ўрганиш, уларни кимёвий таркиби асосида ТИФ ТН қоидаларига биноан тегишли синфларга ажратиш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацион ишда кимёвий анализ, юпқа қатламли ва устунли хроматография, атом-абсорбцион спектрофотометрия, рентген структур анализ (РСА), магнетохимия, ЭПР-, ЯГР-, ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия, дериватография, кондуктометрия, модда тузилишини ва хоссаларини квант-кимёвий ҳисоблаш усулларида, шунингдек, ТИФ ТН қоидаларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

биринчи марта уч ядроли гетерометаллик аралаш оксидланиш даражали карбоксилат комплексларни синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган;

умумий формуласи $[Fe^{+3}_2M^{2+}O(RCOO)_6L_3] \cdot nL$ (бу ерда $M = VO, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$, ёки Zn ; $R = -CH_3, -C_2H_5, -CH_2Cl, -CH_2Br, -CH_2I, -CCl_3, -C_5H_5NCH_2, -CH_2(NH_2), -CH_3CH(NH_2), (CH_3)_2CHCH(NH_2)-, (CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)-, n-Fc(CSNH_2)-C_6H_4$; $L = H_2O, C_5H_5N, C_7H_9N, C_9H_7N$) бўлган 59 та оксо-марказлашган карбоксилатлар синтез қилиниб, илк бор янги полиядроли комплекс бирикмалар синфи асосланган;

синтез қилинган гетерометаллик μ_3 -оксо-карбоксилатлар молекуляр структураларининг геометрик параметрларини квант-кимёвий ҳисоблаш амалга оширилиб, ҳисобланган натижалар экспериментал равишда РСА усули билан ўлчанган параметрлар билан мос келиши аниқланган;

олинган оксо-карбоксилатларнинг ЭПР спектрлари ва магнит қабулчанлигини кенг температура оралиғида ўлчаш асосида ичкимолекуляр антиферромагнит алмашилиш таъсирлашувлар мавжудлиги ва моддаларининг μ_3 -оксокластер тузилишга эга эканлиги асосланган;

гетерометаллик μ_3 -оксо-карбоксилатларнинг ЯГР спектрларини тадқиқ этиш асосида Fe^{3+} ионларининг октаэдрик ўрамда, юқори спинли ҳолатда эканлиги, квадруполь ажралиш қийматига гетерометалл ҳамда лигандлар табиатининг таъсир этиш механизми аниқланган;

илк бор синтез қилинган гетерометаллик карбоксилатларнинг ИҚ спектрларини квант-кимёвий ҳисоблаш методидан фойдаланиб, бирикмаларнинг изоструктурлиги ва μ_3 -оксокластер тузилишга эга эканлиги асосланган;

дериватографик ва кондуктометрик анализ асосида уч ядроли гетерометаллик оксо-карбоксилатларнинг қаттиқ ҳолатдаги ва эритмадаги барқарорлигига гетерометалл М табиатининг таъсир этиш қатори аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-карбоксилатлардан шпинельсимон ферритлар олишнинг паст темературали, юқори самарали усули ишлаб чиқилган;

темир (III) асосидаги гетерометаллик карбоксилатлар негизида янги «Асфер-Н» ва «Асглифер-РН» номли ғўзани ўсишига ва ҳосилдорлигини оширишга ижобий таъсир этувчи биостимуляторлар яратилган;

таркибида темир, марганец ва рух сақлаган гетерометаллик карбоксилатлар асосида «Асфер-М», «Асглифер-М» ва «Асглифер-Р» номли паррандалар тирик вазнини оширувчи биостимуляторлар яратилган;

кўп ядроли оксо-марказлашган карбоксилат комплекслар кимёвий таркибига кўра синфланиб, уларга ТИФ ТН бўйича 4 та янги товар кодлари ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Синтез қилинган моддаларнинг тозалиги хроматография усулида текширилганлиги, уларнинг кимёвий анализ, ИҚ-, ЭПР-, ЯГР-спектроскопик, масс-спектрометрик ва атом-абсорбцион спектрофотометрик анализ натижалари замонавий асбоб ва жиҳозлардан фойдаланиб ўлчанганлиги, тажрибаларда олинган натижаларни ҳисоблашнинг илғор квант-кимёвий усулларда олинган назарий натижаларга мос келиши, барча олинган натижаларнинг математик қайта ишланганлиги, олинган натижаларнинг илмий нашрларда эълон қилинганлиги билан асосланган ҳамда амалий натижалар ваколатли давлат тузилмалари томонидан тасдиқланган

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти темир(III) асосидаги гетерометаллик карбоксилат комплекс бирикмаларини синтез қилиш ва ажратиб олишнинг усуллари ишлаб чиқилганлиги, олинган барча моддаларнинг таркиби, тузилиши хоссалари хроматография, кимёвий анализ, атом-абсорбцион спектрофотометрия, дифракцион рентгенография, магнетокимё, ЭПР-, ЯГР-, ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия, дериватография, кондуктометрия усулларида ҳамда молекулалар тузилишни квант-кимёвий ҳисоблаш методларида тадқиқ этилиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти синтез қилинган темир(III) асосидаги карбоксилат комплексларнинг ғўзага биостимуляторлик таъсир этувчилар эканлигининг аниқланиши, жўжалар тирик вазнини оширувчи хусусиятга эгаллигини исботланиши, темир тутган бирикмаларни кимёвий таркиби бўйича синфларга бўлиб, ТИФ ТНга биноан товар кодлари ажратилиши мамлакатимиз иқтисодиётини юксалтириш учун хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларини жорий қилиниши. Темир(III) асосидаги айрим гетерометаллик биологик фаол карбоксилат комплекс бирикмалар ва уларни синфлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

таркибида темир билан биргаликда марганец ва рух сақлаган гетеробиметаллик оксомарказлашган карбоксилат ҳамда глицинат комплекслар асосида жўжалар тирик вазнини оширувчи «Асфер-М», «Асглифер-М» ва «Асглифер-Р» препаратлари Фарғона вилояти паррандачилик хўжалигида амалиётга жорий қилинган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2021 йил 17 мартдаги 04/032-1149-сон маълумотномаси). Натижада, жўжаларнинг тирик вазнини одатдагидан 8,7-10,9 % га ошириш имконини берган;

темир(III) асосидаги гетеробиметаллик оксомарказлашган карбоксилат комплекслар асосида «Асфер-Н» ва «Асглифер-РН» биостимуляторлари Андижон вилояти фермер хўжаликлари ҳамда Пахта селекцияси, уруғчилиги

ва етиштириш агротехнологиялари илмий-тадқиқот институти Фарғона илмий тажриба станциясининг жами 543,3 гектар ғўза майдонларига жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2021 йил 24 апрелдаги 04/032-268 маълумотномаси). Натижада, амалдаги «МАКСИТ-1» га нисбатан гектаридан кўшимча 2,8-3,2 ц, назоратга нисбатан эса 4,9-5,1 ҳосил олиш ва иқтисодий самарадорликка эришиш имконини берган;

ташки иқтисодий фаолият товарлар номенклатураси бўйича монометаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 2, гетеробиметаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 3, гетеротриметаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 4, тўрт ва ундан кўп ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 5 товар кодлари Давлат божхона амалиётига жорий қилинган (Ўзбекистон Республикаси Давлат божхона қўмитасининг 2021 йил 29 январдаги 1/16-038-сон маълумотномаси). Натижада, айрим монометаллик, гетеробиметаллик, гетеротриметаллик уч ядроли ҳамда тўрт ва ундан кўп ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилаларини синфлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 36 та, жумладан 15 та халқаро ва 21 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларнинг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 62 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 11 та мақола, жумладан, 6 таси республика ва 5 таси халқаро журналларда нашр этилган. 2 та муаллифлик гувоҳномаси олинган ва 1 та монография нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

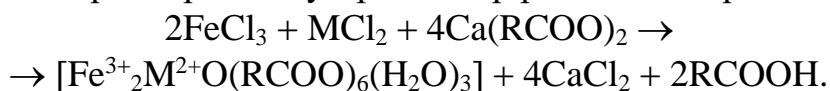
Кириш қисмида мавзунинг долзарблиги ва ишнинг зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари, объекти ва предмети тавсифланган, Республикамиз фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиниши, чоп этилган илмий ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Темир(III) асосидаги гетероядроли карбоксилатлар тадқиқоти ва синфланиши**» деб номланган биринчи бобида адабиётлар шарҳи берилган бўлиб, темир(III) асосидаги карбоксилат

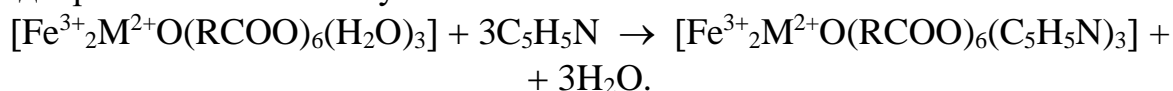
комплекс бирикмаларнинг синтези, уларнинг таркибини, тузилишини, физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш ва амалиётда қўлланилиши муаммолари муҳокама қилинган. Мазкур гетеро полиядроли комплекслардаги парамагнит ионлар орасидаги ички молекуляр билвосита спинли ўзаро таъсирлашувлар бирикмага термодинамик барқарорлик, кинетик лабиллик, ноёб каталитик ва биологик фаоллик таъминлаши ҳолатлари муҳокама қилинган. Илмий адабиётлар таҳлили асосида ҳозиргача 100 га яқин темир(III) асосидаги уч ядроли гетерометаллик оксо-карбоксилат комплекслар олиниб, атрофлича тадқиқ этилган ва улар асосида замонавий техник талабларга жавоб берувчи, амалий аҳамиятга молик материаллар олиш имконияти мавжуд бўлсада, бу комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллиги тизимли ўрганилмаган ва улар товар сифатида ишлаб чиқилмаганлиги тўғрисида хулосалар қилинган.

Диссертациянинг «**Темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатлар синтези, тузилиши ва хоссаларини ўрганиш (натижалар муҳокамаси)**» деб номланган иккинчи бобида қаттиқ ҳолатда ажратиб олинган 59 та умумий формуласи $[Fe^{+3}_2M^{2+}O(RCOO)_6L_3] \cdot nL$ (бу ерда $M = VO, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$, ёки Zn ; $R = CH_3, C_2H_5, CH_2Cl, CH_2Br, CH_2I, CCl_3, C_5H_5NCH_2, CH_2(NH_2), CH_3CH(NH_2), (CH_3)_2CHCH(NH_2), (CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)$ ёки $n-Fc(CSNH_2)-C_6H_4$; $L = H_2O, C_5H_5N, C_7H_9N$, ёки C_9H_7N) бўлган гетерометаллик комплекс бирикмаларнинг синтез қилиш усуллари, уларнинг таркибини, тузилишини ва физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш бўйича олинган натижалар муҳокама этилган.

Темир(III) асосидаги гетероядроли оксо-марказлашган карбоксилатларни синтез қилиш ва таркибини аниқлаш. Гетеробиметаллик оксо-марказлашган карбоксилатларини синтез қилишнинг кўпроқ қўлланиладаган усули, биз томонимиздан ишлаб чиқилган, карбон кислоталарнинг кальцийли тузи билан тегишли миқдорда олинган темир(III) ва $M(II)$ ионлари хлоридларининг ўзаро таъсир реакциясидир:



Оксо-марказлашган карбоксилатларининг металл ионларига координацияланган учта сув молекулалари бошқа электронодонор лигандларга алмашилиши мумкин:



Қаттиқ ҳолатда ажратиб олинган моддаларнинг тозаллиги юпқа қатламли хроматография методидида текширилиб, таркибидаги элементлар ёки ионлар миқдорлари: углерод ва водород - Либихнинг Прегль томонидан такомиллаштирилган микроанализ, азот - Дюма, галогенлар - аргентометрик титрлаш, перхлорат ион – нитрон билан чўктириб гравиметрик, темир(III), темир(II), кобальт(II), марганец(II), никель(II) ва рух ионлари – комплексонометрик ва аскорбинометрик титрлаш, атом абсорбцион спектрофотометрия методларидан фойдаланиб аниқланди. Олинган

модаларнинг таркиби уларнинг кимёвий формуласига мос келишини тасдиқлади.

Синтез қилинган гетеробиметаллик карбоксилатларнинг молекуляр тузилиши. Олинган оксо-марказлашган карбоксилатларининг баъзиларини монокристаллари ўстирилиб улар рентген-структур анализ методида тадқиқ этилди. $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ таркибли комплекснинг кристалл элементар катакчасининг параметрлари аввал ўрганилган μ_3 -оксокластер тузилишли бирикма $[\text{Mn}^{3+}_2\text{Mn}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ кристаллари параметрларига жуда яқин эканлигини кўрсатди (1-жадвал).

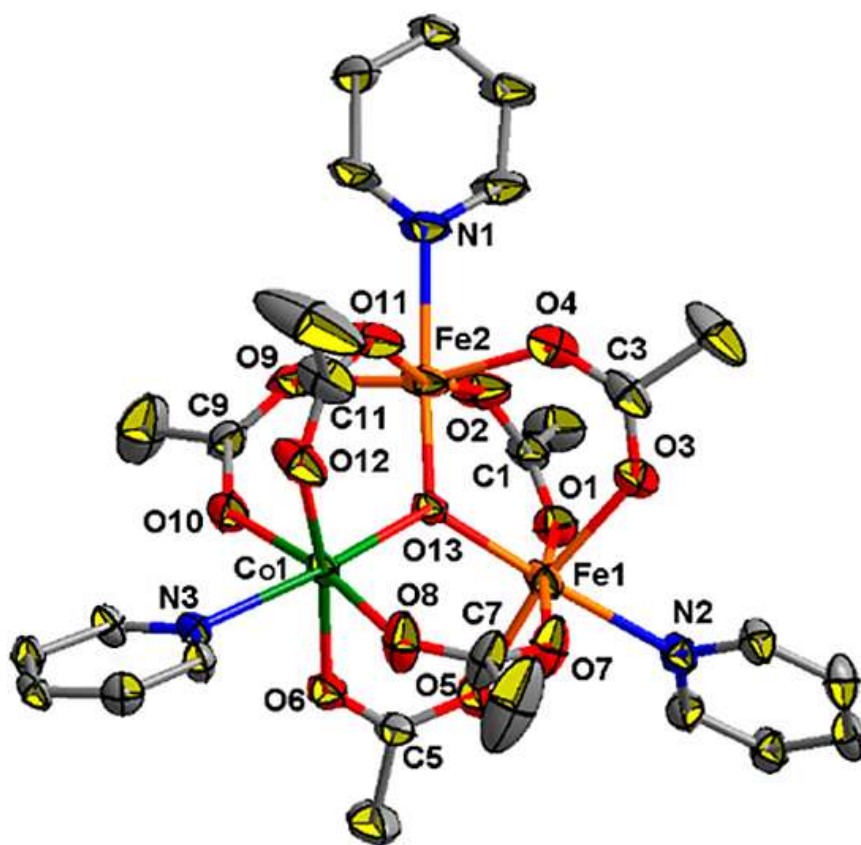
1-Жадвал. Пиридин- μ_3 -оксо-ацетатларнинг кристаллографик параметрларини таққослаш.

Кристаллографик параметрлар	Бирикма	
	$[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$	$[\text{Mn}^{3+}_2\text{Mn}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$
Панжара тури	Ромбоэдрик	Ромбоэдрик
Фазовий гуруҳи	$R\ 32$	$R\ 32$
Z	3	3
a	10.780(5) Å	10.794(4) Å
b	10.780(4) Å	10.794(4) Å
c	10.780(4) Å	10.794(4) Å
α	109.00(3) °	108.94(5) °
β	108.90(3) °	108.94(5) °
γ	108.88(3) °	108.94(5) °

$[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ комплекснинг рентген структур анализ бўйича аниқланган тузилиши 1-расмда тасвирланган. Бирикманинг молекуласида иккита Fe^{3+} иони ва Co^{2+} деярли тенг томонли учбурчак ҳосил қилган. Учбурчакнинг марказидаги ва текислигидаги марказий оксид-ион учала комплекс ҳосил қилувчи металл ионларини боғлаб турувчи μ_3 -кўприкча вазифасини бажаради. Учала металл ионлари бир-бирига олти ацетат-ионларнинг карбоксил гуруҳлари воситасида ҳам боғланган. Металл ионининг энг яқин координацион ўрами октаэдр бўлиб, карбоксил гуруҳ кислородлари экваториал ўринларни эгаллаган. Ҳар бир октаэдрнинг марказий оксид-ионга қарама-қарши томонида нейтрал лиганд электрон донор атоми (айни бирикмада пиридиннинг азот атоми) координацияланган. Металл ионлари экваториал кислордлар текислигидан марказий кислород O13 томонга силжиган. Рентгенографик маълумотлардан молекуладаги гетерометалл – кобальтни иккита темир атомидан аниқ фарқлаш қийин, чунки $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ учун бир хил бўлган Fe^{3+} - Fe^{3+} ва ҳар хил металл ионлари орасидаги масофалар мос равишда 3,358 ва 3,355 Å бўлиб бир-биридан деярли фарқ қилмайди. Fe1, Fe2 ва Co1 атомларнинг ўзларини энг яқин атрофидаги кислородлар билан билан ҳосил қилган боғланиш

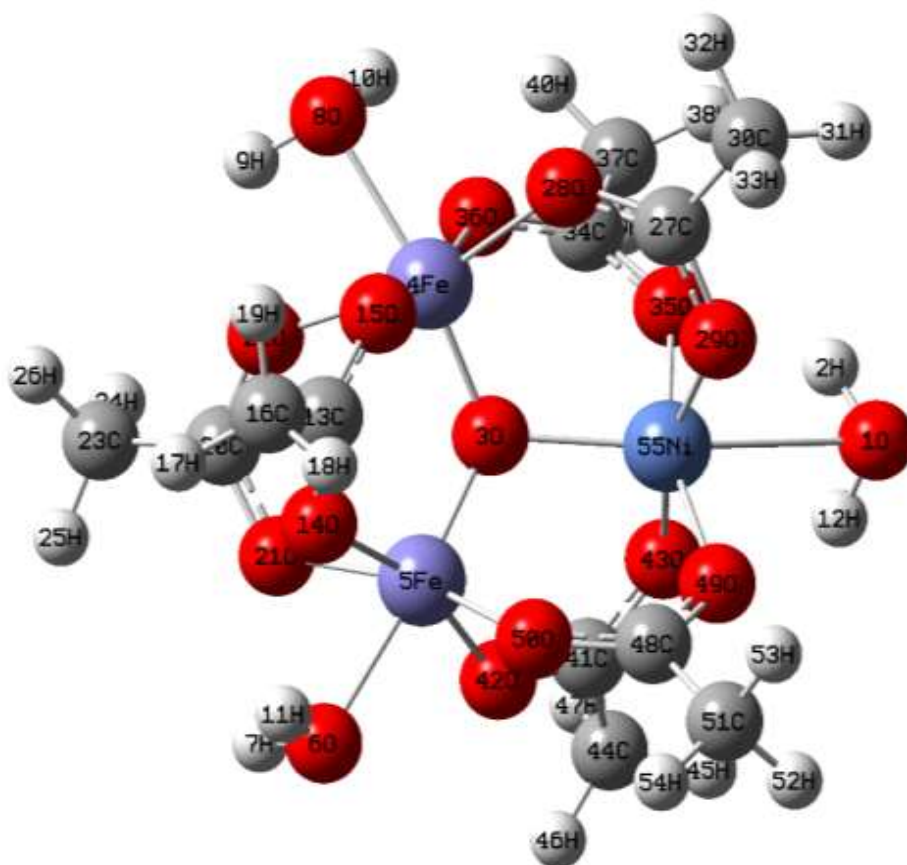
узунликлари ҳам деярли бир хил, яъни комплекс молекуласидаги темир ва кобальт ионлари кристаллографик жиҳатдан эквивалент.

Бунинг сабаби бир томондан таққосланувчи ионлар радиуслари қийматининг бир-бирига яқинлиги бўлса, иккинчи ва асосий сабаб - элементар катакчадаги учта молекула шундай жойлашганки, натижада гетерометалл - кобальт атоми Fe_2Co триадасининг учта позициясида статистик тенг тақсимланган ва дифракцион харитада фақат темирга ёки фақат кобальтга тегишли “доғ”ларни ўрнида учала ионнинг ўртачасига хос тасвир намоён бўлади. Шундай қилиб, ретген-структур анализ темир(III) асосидаги учадроли гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатларнинг индивидуаллигини тўлиқ кўрсата олмайди. Шунинг учун бу бирикмаларни тадқиқ этишда магнетокимё, ЭПР-, ЯГР-, ИҚ-спектроскопия каби методларни қўллашга тўғри келади.



1-Расм. $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ рентгенографик аниқланган структураси. Мураккаблаштирмалик учун водород атомлари кўрсатилмаган.

Умумий формуласи $[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O}_3)]$ бўлган оксо-маказлашган карбоксилатларнинг ҳисобланган структур параметрларига гетерометалл М ва радикал R табиатини таъсирини таҳлил қилиш мақсадида синтез қилинган гетеробиметаллик комплексларнинг молекуляр тузилиши квант-кимёвий ҳисобланди. Намуна сифатида 2-расмда $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O}_3)]$ комплекснинг назарий ҳисобланган молекуляр структураси кўрсатилган.



2-Расм. $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ комплекснинг квант-кимёвий ҳисобланган молекуляр структураси.

$[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ умумий формулаи карбоксилатларнинг ҳисобланган структур параметрларининг таҳлили, уларнинг экспериментал ўлчанган катталиклардан кўп фарқ қилмаслигини кўрсатди.

Таъкидлаш жоизки, $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}$ триадали гомометаллик оксо-марказлашган ацетатнинг ҳисобланган структур параметрлари гетрометаллик $\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}$ комплексларнинг тузилиш параметрларидан оз бўлса-да, лекин муҳим хулосалар чиқариш имконини берувчи фарқиятларга эга. Биринчидан, $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}$ триадали гомометаллик бирикмада гетрометаллик комплекслардан фарқли ҳолда $\text{Fe}-\text{O}_{\text{марк}}$ ядролараро масофаси ҳар учала позициялар учун деярли бир хил бўлиб $\sim 1,75 \text{ \AA}$ ни ташкил қилади, яъни бирикмадаги иккита Fe^{3+} ионлари учинчи Fe^{2+} ионидан фарқланмаслиги кузатилди. Гетрометаллик бирикмаларда эса $\text{Fe}-\text{O}_{\text{марк}}$ ва $\text{M}-\text{O}_{\text{марк}}$ боғ узунликлари мос равишда 1,76 ва 1,95 \AA . Иккинчидан, $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}$ системасида марказий кислород атоми, деярли металл ионлари триадаси ташкил қилган учбурчак текислигида ётади. $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}$ триадасида металл ионлари ҳосил қилган учбурчак текислиги ва марказий кислород атоми орасидаги торсион бурчак $\text{Fe}(4)-\text{Fe}(5)-\text{M}-\text{O}_{\text{марк}}$ 1,6 градусни ташкил қилса, бошқа гетрометаллик комплексларда эса турли бирикмалар учун бу кўрсаткич 9,1 дан то 18,0 градусгача қиймат қабул қилади.

Гомо- ва гетрометаллик оксо-марказлашган карбоксилатларнинг назарий тузилишидаги аниқланган ушбу фарқиятлар бирикмаларнинг

магнетохимёвий, ЯГР-спектроскопик, дериватографик тадқиқотларда кузатилган маълумотларга ва мос келади ва уларни физик-химёвий хусусиятларини назарий тасдиқлайди.

Fe_2MO системасини C_{2v} симметриясининг бузилган тригонал пирамидагача пасайиши марказий кислород атомининг боғланишда иштирок этмаган, тақсимланмаган электрон жуфтли тўртинчи sp^3 -гибрид орбитали туфайли юзага чиқади деб фараз қилиш мумкин. Назарий ҳисоблаш натижаларига кўра бу ҳодиса, яъни оксо-марказлашган карбоксилат молекуласи симметриясининг янада пасайиши, кўприкча вазифасини ўтовчи карбоксил гуруҳлари кислород атомлари ҳисобидан ҳам келиб чиқади. Ҳар хил таркибли оксо-марказлашган комплексларда карбоксил гуруҳ кислороди иштирокидаги диэдрал (торсион) бурчаклар $2,4^\circ$ дан то $32,8^\circ$ гача қиймат қабул қилади. Бу бурчакнинг қийматига гетерометалл М ва карбоксил гуруҳи R нинг табиати таъсир этади. Шунингдек таъкидлаш жоизки, комплекс симметриясининг янада пасайишига координацияланган сув молекулалари водородларининг ўзларига яқин турган карбоксил гуруҳи кислородлари билан водород боғланиш ҳосил қилиши ҳам сабаб бўлиши аниқланди.

Таъкидлаб ўтамузми, шу пайтгача, гетеробиметаллик μ_3 -оксо-карбоксилатлар экспериментал рентген структур тадқиқотларида юқорида кўрсатиб ўтилган марказий ва карбоксил гуруҳи кислород атом орбиталларининг sp^3 -гибридланиши ҳисобига, шунингдек гетерометалл М табиати ва ички молекуляр водород боғланишлар туфайли молекула симметриясининг пасайишига жиддий эътибор қаратилмаган. Ваҳоланки, мазкур моддаларнинг ИК спектрларидаги тавсифий (характеристик) ютиш соҳаларининг кўплаб чизикларга ажралиши сабабли сезиларли кенгайишини (20-бетга қаранг) ўрганилаётган бирикмалар молекулаларнинг симметрияси C_{2v} дан паст эканлигини ҳисобга олмасдан тушунтириш қийин.

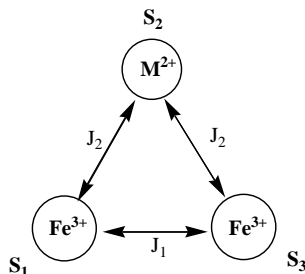
Олинган гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатларни магнетохимёвий методидида тадқиқ этиш. Синтез қилинган барча темир асосидаги гетерометаллик оксо-карбоксилатлар аномал магнит хоссаларга эга бўлиб, бирикмаларнинг бир парамагнит атомга ҳисобланган эффектив магнит моментлари хона ҳароратида «фақат спинли» қийматидан анча кичик ва температура (азотни айрим ҳолларда гелийни қайнаш температурасигача) пасайтирилганда, эффектив магнит момент янада кичиклашиб боради. Бу ҳолатни молекуладаги парамагнит металл ионлари орасида юзага келган антиферромагнетик алмашинув ўзаро таъсир билан тушунтирилди ва ушбу ўзаро таъсир энергиялари қийматини аниқлашда Гейзенберг-Дирак-Ван Флек (ГДВФ) моделидан фойдаланилди.

ГДВФ моделига кўра уч ядроли гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилат кластерлар учун ўзаро электрон алмашинув таъсирида бўлган $\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}$ системанинг (3-расм) спин-гамильтониани (алмашинув гамильтониани) қуйидагича ифодаланади:

$$\hat{H}_{ij} = -2J_1 \hat{S}_1 \hat{S}_3 - 2J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \hat{S}_3) \quad (1).$$

Бу ерда J_1 $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ ионлари орасидаги алмашинув таъсирини ифодаловчи алмашинув параметри, J_2 эса $\text{Fe}^{3+} - \text{M}^{2+}$ орасидаги параметр. S – парамагнит ионнинг спини.

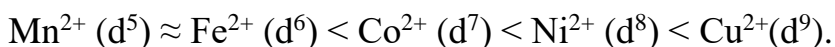
Тадқиқотларимизда спин-гамильтониан (1) параметрлари J_1 ва J_2 ларни қийматларини топиш алгоритмик дастури ҳар бир температурада моляр магнит қабулчанликнинг тажрибада ўлчанган ($\chi_M^{\text{эксп}}$) ва назарий ҳисобланган ($\chi_M^{\text{наз}}$) қийматлари орасидаги хатоликни минималлаштириш функционалини қўллашга асосланди.



3-Расм. $\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}$ триадасидаги алмашинув параметрлари J_1 ва J_2 нинг белгиланиши.

$\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ ва $\text{Fe}^{3+} - \text{M}^{2+}$ орасидаги аниқланган алмашиниш параметрлари J_1 ва J_2 қийматларининг таҳлили карбон кислота аниони ўринбосари R ва лиганд L табиати гетерометаллик оксо-марказлашган комплекслардаги алмашинув ўзаро таъсирга бир оз таъсир этишини кўрсатади. Аммо, лигандлар хоссалари (масалан, карбон кислота pK_a ёки нейтрал лиганд pK_b қийматлари) ва алмашинув параметрлари орасида аниқ корреляция кузатилмади.

Алмашинув параметрларига гетерометалл иони M табиати барча омилларга кўра кучлироқ таъсир кўрсатиши кузатилди. $\text{Fe}^{3+} - \text{M}^{2+}$ орасидаги алмашинув ўзаро таъсирини ифодаловчи параметр J_2 куйидаги тартибда ортиб боради:



Демак, гетерометаллик μ_3 -оксо-карбоксилатларни идентификация қилишда алмашиниш параметри J_2 қийматини аниқлаш муҳим аҳамиятга эга.

Гетерометаллик оксо-карбоксилатларда электрон парамагнит резонанс. Тадқиқ этилаётган моддаларнинг ЭПР спектрлари хона ҳароратида кенг сигналдан иборат. Ҳарорат пасайган сари спектр шакли анча соддалашиб бориб, 4,2 К температурада битта озроқ асимметрик сигналга айланади. Спектр шаклининг ҳароратга кучли боғлиқлиги уч ядроли оксо-марказлашган кластерлардаги металл ионлари орасидаги ички молекуляр алмашинув ўзаро таъсир билан изоҳланади. ГДВФ моделига мувофиқ алмашинув ўзаро таъсири кўп сонли спин поғоналарни бир-биридан энергия жиҳатдан яқин бўлган поғоначаларга ажратиб юборади. Юқори ҳароратда молекулаларнинг кўпчилиги кўзғолган ҳолатларга ўтганлиги сабабли ЭПР спектр мураккаб тузилишга эга бўлиб, ҳарорат пасайган сари кўзғолган ҳолатларнинг спектрдаги улуши камайиб боради. 4,2 К да асосан энергия жиҳатдан энг пастки - асосий ҳолатга боғлиқ бўлган ЭПР-сигнал намоён бўлади. Гетерометаллик оксо-карбоксилатлар ЭПР спектрларида аниқланган g-факторлари қийматларини назарий таҳлил қилиш асосида уч ядроли

комплексларнинг асосий дублети спинлари қийматлари аниқланди. Шу асосда алмашиниш параметрлари J_1 ва J_2 қийматларининг нисбати баҳоланди.

Темир(III) асосидаги гетерометаллик карбоксилатларнинг ядро гамма резонанс спектрлари. Синтез қилинган гетерометаллик комплекслар таркибида мессбауэрли ядро – темир борлиги сабабли, уларнинг ЯГР спектрлари битта дублетдан иборат бўлиб, темир ядросининг кўзгалган ҳолатига хос квадрупол ажралиш (к.а.) қийматига эга. Дублетнинг изомер силжиш қиймати темир(III) ионларининг юқори спинли электрон ҳолатда эканлиғни кўрсатди. Спектрда бошқа ютиш чўққиларининг йўқлиги комплексдаги темир(III) ионларининг физик ва геометрик жиҳатдан эквивалент ҳолатда эканлигидан далолат беради ҳамда моддаларда бошқа темир тутувчи бирикмалар қўшилмалари йўқ эканлигини тасдиқлайди (гамма-резонанс спектрни ўлчаш методикаси 5 % дан кўп бўлган темирли қўшилма миқдорини аниқлаш имконини беради).

Температура 80 К гача пасайтирилганда фақат гомометаллик, арлаш окидланиш даражага эга $Fe_2^{3+}Fe^{2+}$ триадали бирикмаларнинг ЯГР спектрлари жиддий ўзгаришга учрайди. Бундай комплексларнинг азотнинг қайнаш температурасидаги ЯГР спектри иккита, дублетларнинг суперпозициясидан ҳосил бўлганлиги аниқланди.

Темирнинг аралаш окидланиш даражали оксо-карбоксилатлари ЯГР-спектридаги температурага боғлиқ бундай қайтар ўзгариш, аввал таъкидлаб ўтилганидек, гомометаллик $Fe_2^{3+}Fe^{2+}$ триадали бирикмаларда, гетерометаллик моддалардан фарқли ҳолда, Fe^{2+} (d^6) ионининг олтинчи d электрони учала темир d^5 - d^5 - d^6 триадасида вақтли-фазоли делокализация бўлиш ҳодисаси асосида изоҳланади.

Комплекс таркибидаги гетерометаллнинг, карбон кислота анионининг ва нейтрал электронодонор лиганднинг табиати изомер силжиш (и.с.) нинг қийматига деярли таъсир этмаслиги кузатилди. Атом орбиталлар электрон булути зичлигининг ўзгаришига ЯГР спектрнинг бошқа параметри, яъни квадрупол ажралиш (к.а.) кўпроқ боғлиқ бўлгани учун квадрупол ажралиш қийматининг гетерометалл ўзгартирилганда сезиларли даражада ўзгариши кузатилди. ЯГР спектрнинг кадрупол ажралиши (к.а.) қиймати ва $M-O_{\text{марк}}$ боғланишнинг ионлилик даражаси орасида кузатилган тесқари пропорционал боғлиқлик $Fe_2^{3+}M^{2+}$ триададаги M^{2+} алмаштирилганда темир(III) ионларининг электрон қобиғи асимметрияси ўзгариши билан тушунтирилади.

Бир хил гетерометалли оксо-марказлашган комплексларда к.а. параметрининг $RCOO^-$ анион табиатига кўра ортиб бориш тартиби қуйидаги қаторга мос келди:

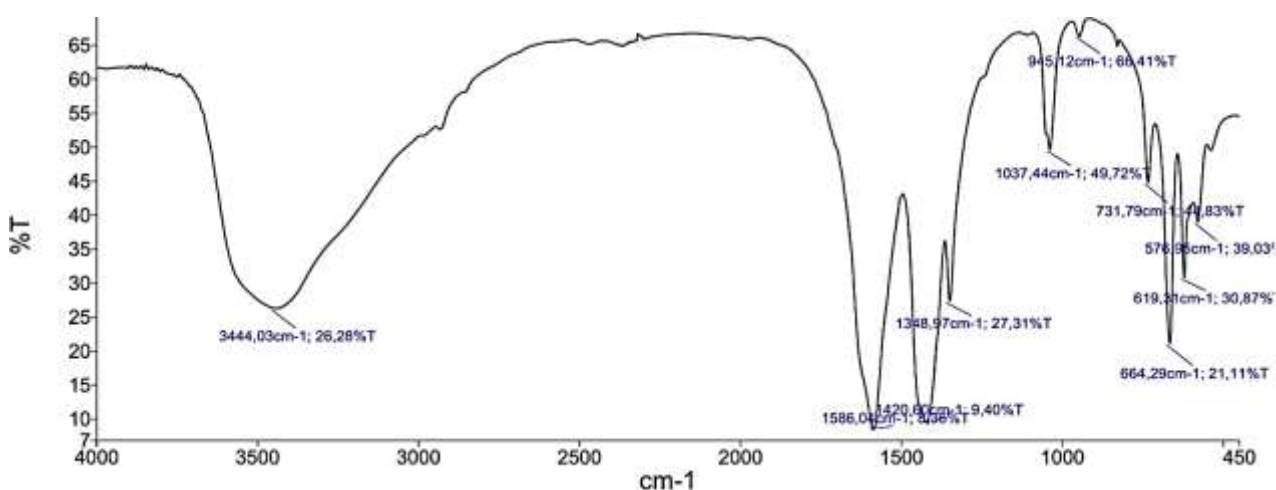


Бу қатор карбон кислота қолдиғи CH_2XCOO^- даги C-X боғланишнинг ионлилик даражасини ўзгаришига мос келади (X – водород ёки галоген атоми).

Уч ядроли оксо-марказлашган карбоксилатларнинг инфрақизил спектрлари. Синтез қилинган гетерометаллик карбоксилатларнинг ИҚ

спектрлари 450-4000 cm^{-1} интервалида ўлчанган³. Спектрларнинг кўриниши асосан $[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$ комплексдаги карбоксил лиганд RCOO^- ва нейтрал электрон донор лиганд L табиатига боғлиқ. 4-расмда $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг 450-4000 cm^{-1} интервалда ўлчанган ИҚ спектри кўрсатилган.

Бир хил лигандли комплекслар ИҚ спектрларининг бир-бирига ўхшашлиги бирикмаларнинг изоструктур эканлигини кўрсатади. 1720-1760 cm^{-1} соҳада "кислороди боғланмаган" карбонил гуруҳи $>\text{C}=\text{O}$ валент тебранишига хос ютиш чўққисининг йўқлиги ва унинг ўрнига бироз кичик тўлқин сонлар томонда карбоксил гуруҳ $-\text{COO}^-$ нинг симметрик ва ассиметрик валент тебранишларига мос келадиган, интенсивлиги кучли чўққиларнинг 1400 ва 1560 cm^{-1} атрофида намоён бўлиши гетерометаллик оксо-ацетатларнинг μ_3 -оксо-кластер тузилишга эга эканлигини тасдиқлайди.



4-Расм. $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг ИҚ спектри.

Молекуладаги гетерометалл M иштирокидаги тебранишлар ИҚ спектрнинг умумий кўринишига жуда кучсиз таъсир қилади ва буни, ҳатто, изотоп силжиш методидан фойдаланиб ҳам илғаб олиш қийин. Бу муаммони ҳал этиш учун биз синтез қилинган гетерометаллик карбоксилат комплексларнинг тебраниш спектрларини квант-кимёвий ҳисоблаш методи ёрдамида ҳисоблаб чиқарилди ва экспериментал ўлчанган спектрларга таққосланди. Ҳисоблашлар “Gaussian 09W” дастурий тўпламидаги зичлик функционал назариясининг DFT/B3LYP гибрид методи ёрдамида 3-21G базисини қўллаган ҳолда амалга оширилди.

Тадқиқ этилган моддаларнинг назарий ҳисобланган ва экспериментал ўлчанган ИҚ спектрлари натижаларларини таҳлили уларнинг бир-бирига деярли мос келишини кўрсатди.

Бирикмаларнинг индивидуаллигини аниқлашда, масалан товар сифатида сертификатлашда $\omega(\text{Fe}_2\text{MO})$, $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{карб}})$, $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{марк}})$ ва $\nu_{\text{ас}}(\text{Fe}_2\text{MO})$ тебранишларига мос келадиган ютилиш диапазонлари муҳим аҳамиятга эга.

³ Муаллиф бирикмаларнинг ИҚ спектрларини ўлчашда яқиндан ёрдам бергани учун Ўзбекистон Республикаси Давлат божхона кўмитаси марказий илмий лабораторияси бошлиғи, кимё фанлари номзоди, доцент Б.Й.Абдуғаниевга самимий миннатдорлик билдиради.

Масалан, никель сақлаган $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_2\text{XCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, бу ерда $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ёки Br бўлган оксо-карбоксилатлар учун $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{марк}})$ тебраниши мос равишда 664, 678 ва 680 см^{-1} да кузатилади. Ҳисобланган спектрдаги кўрсатилган ютиш соҳаларининг максимумлари мос равишда 647, 661 ва 671 см^{-1} да жойлашган.

Назарий ҳисоблашларнинг кўрсатишича, кўприкча вазифасини бажарувчи карбоксил гуруҳларининг $\nu_s(\text{COO})$ симметрик тебранишига мос келадиган чўққининг молекула симметриясининг пасайиши ҳисобига парчаланиши ацетат комплекслар ҳолатида кучлироқ кузатилади. Шунинг учун оксо-ацетатларнинг экспериментал ўлчанган ва ҳисоблаган спектрида, галогенацетатлардан фарқли ўлароқ, 1348-1460 см^{-1} оралиғида олти ацетат лигандларнинг ҳар бирининг алоҳида $\nu_s(\text{COO})$ тебранишларига тегишли интенсивлиги юқори бўлган ўзаро яқин бир неча максимумлари кузатилди.

Экстинкцияси энг юқори чўққилар учун $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$ ацетатлар, хлороацетатлар ва бромоеацетатлардаги фарқ мос равишда 163, 206 ва 201 см^{-1} ни ташкил қилади. Экспериментал ўлчанган спектрлар учун бу фарқ мос равишда 144, 207 ва 205 см^{-1} га тенг.

Шундай қилиб, квант-кимёвий ҳисоблашлар гетерометаллик оксо-карбоксилатларнинг ИҚ спектрларида кузатилган барча ютилиш соҳаларини бирма-бир изоҳлашга имкон берди ва ўрганилаётган гетеробиметаллик карбоксилат комплекслари μ_3 -оксокластер тузилишига эга эканлигини тасдиқлайди.

Темир(III) асосидаги гетеробиметаллик μ_3 -оксо-карбоксилатларнинг дериватографик анализи. Темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-карбоксилат комплексларнинг таркибини, термодинамик барқарорлигини ва кинетик лабиллигини ўрганиш мақсадида олинган бирикмалар динамик ва квазиизотермик дериватография методларидан фойдаланиб тадқиқ этилган.

Барча гетероядроли комплексларнинг термолизи 90 - 350 °С температура оралиғида содир бўлиб, бир неча босқичдан иборат. Биринчи босқичда комплекс бирикмадан ташқи сферадаги кристаллизацион молекулалар ажралиб чиқади. Бу босқичнинг термодинамик ва кинетик параметрларига гетерометалл М нинг табиати деярли таъсир этмаслиги аниқланди. Гетерометалл М нинг табиати кутилгандек комплекс термик парчаланишнинг иккинчи босқичи параметрларига сезиларли даражада таъсир этиши кузатилди.

Аква-ацетат комплекслар термолизининг иккинчи босқичи (110-170 °С) маҳсулотларининг кимёвий ва масс-спектрометрик анализи натижаларига кўра, куйидаги реакция тенгламаси билан ифодаланиши аниқланди:



4-жадвалда гетероядроли ацетатларнинг бу босқичда термик парчаланиш кинетикаси кўрсаткичлари келтирилган.

Жадвалда келтирилган фаолланиш энергиясининг E_a ва экспоненциал олди кўпайтувчиси А қийматларини таҳлили тадқиқ этилган аква-ацетат комплексларни кинетик барқарорлиги бўйича $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} \approx \text{Fe}$ қаторига жойлашишини кўрсатади.

4-Жадвал. $[\text{Fe}_2^{+3}\text{M}^{+2}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибли гетероядроли аква-ацетатларнинг иккинчи босқич термолизининг кичраювчи сфера механизми тенгламаси бўйича кинетик параметрлари.

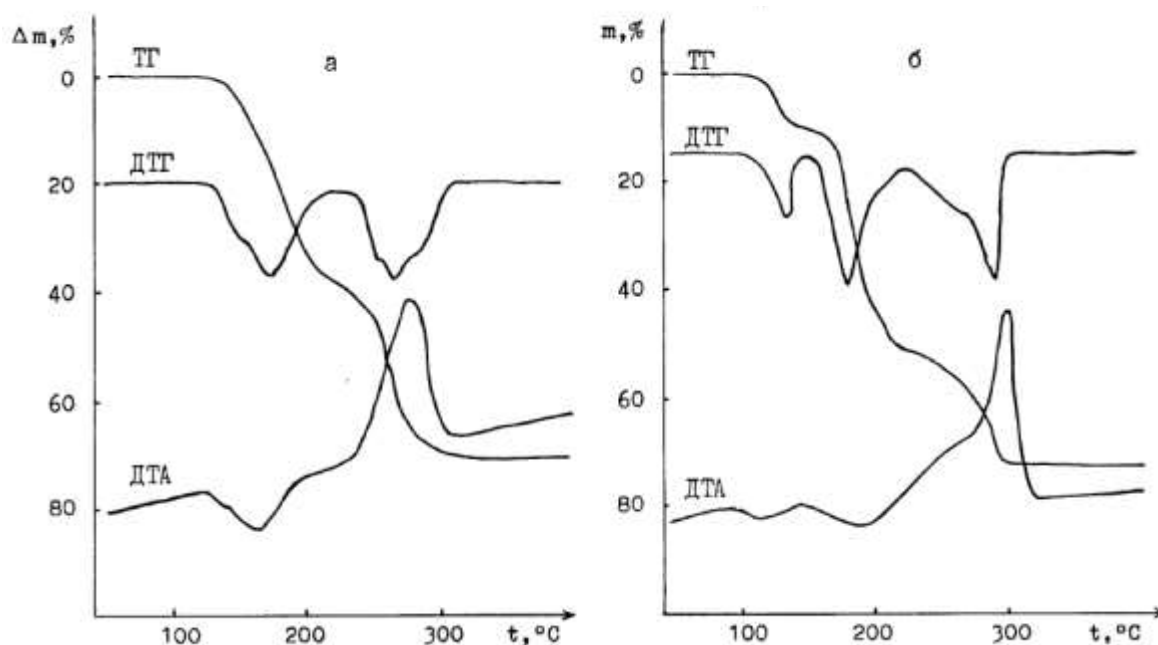
№	M	E_a , кЖ/моль	$\lg A$	Парчаланиш даражаси интервали α , %
1	Ni	$42,4 \pm 2,4$	$19,8 \pm 1,0$	8 - 81
2	Co	$40,0 \pm 0,4$	$18,9 \pm 0,5$	5 - 53
3	Mn	$31,3 \pm 2,2$	$14,2 \pm 1,0$	16 - 90
4	Fe	$30,8 \pm 0,4$	$13,9 \pm 0,4$	9 - 86

Q-дериватограф квазиизотермик режимда гетерометаллик аква-оксо-ацетатларнинг квази-режимдаги иккинчи босқич термик парчаланиш жараёни температураси қийматига кўра аниқланган термодинамик барқарорлиги ҳам гетерометалл табиатига боғлиқ бўлиши ва кинетик барқарорлик қаторига мос келиши кузатилди. Таъкидлаш жоизки, аниқланган бу қаторлар юқорида баён қилинган магнетохимий ва ЯГР спектроскопик тадқиқотларда кузатилган гетерометалл M таъсирида алмашиниш параметри J_2 ва квадрупол ажралиш к.а. қийматларининг ўзгариш қатори билан мос келади.

Кимёвий анализ натижаларига кўра синтез қилинган моддалар айримларининг ташқи сфераларида кристаллизацион молекулалари бўлиши керак деб фараз қилинган. Дериватографик тадқиқотлар бу тахминни тўғри ёки нотўғрилигини узил-кесил аниқлашга имкон берди. Ҳақиқатдан ҳам таркибида кристаллизацион молекулалари бор деб фараз қилинган моддаларнинг термик парчаланиши бошқа бирикмаларга нисбатан пастроқ (100°C) ҳароратда бошланиб унча юқори бўлмаган ҳароратда (140°C) тугайди ва ташқи сфера молекулаларини комплексдан ажралиб чиқишини ифодалайди.

6-расмда, мисол сифатида, комплекс ташқи сферасида кристаллизацион молекуласи бўлмаган ва бўлган гетерометаллик пиридин ацетат комплекслар дериватограммалари кўрсатилган.

Гетерометаллик карбоксилат комплексларнинг ҳаво атмосферасидаги термик парчаланишининг якуний босқичи экзотермик бўлиб, ўзаро бир-бирига қопланган қатор мураккаб жараёнлардан иборат эканлиги кузатилди. Дифракцион рентгенография, ЯГР-спектроскопия ва магнетометрия усулларини қўллаган ҳолда, гетерометаллик карбоксилат комплекс бирикмаларининг термик парчаланишининг охири ($T_{\text{охир.}} = 350^\circ\text{C}$) қаттиқ маҳсулотлари темир(III) ва M(II) оксидларнинг механик аралашмаси емас, балки юқори частотали техникада магнитли диэлектриклар ва ахборот ташувчи материаллар сифатида кенг қўлланилувчи, юқори сифатли монодисперс, Fe_2MO_4 таркибли шпинелсимон ферритлар эканлиги аниқланди. Шу асосда шпинел типидagi ферритлар ишлаб чиқаришнинг юқори самарали паст ҳароратли усули яратилди.



6-Расм. $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ таркибли комплексларнинг дериватограммалари: а – $\text{M}=\text{Mn}$, $n=0$; б – $\text{M}=\text{Ni}$, $n=1$. Очиқ керамик тигель; $m=100$ мг; 2,5 град/мин.

Уч ядроли оксо-карбоксилатлар эритмаларининг электр ўтказувчанлиги. 3d металллар μ_3 -оксо-карбоксилат комплексларининг пиридин, хинолин, лутидин, диметилформаид ва сув эритувчиларидаги электр ўтказувчанлигини аниқлаш мазкур бирикмаларни икки гуруҳга бўлиш мумкинлигини кўрсатди. Биринчи гуруҳни гетерометаллик ацетат, монохлорацетат ва трихлорацетатлар ташкил қилиб, улар кўрсатиб ўтилган органик эритувчилардаги эритмалари электр токини ўтказмаслиги кузатилди. Бу гуруҳ комплекс бирикмаларнинг турли хил органик эритувчилардаги моляр ўтказувчанлик қиймати $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ мол/л концентрация диапазонида $2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$ катта эмаслиги аниқланди. Гетероядроли ацетатлар моляр ўтказувчанлигининг бундай паст қийматга эга эканлиги, уларнинг электролитмаслигини ва етарлича тоза эканлигини билдиради ва ўлчанган кўрсаткичлар мазкур бирикмаларни сертификатлашда қўллаш тавсия этилади.

Иккинчи гуруҳга монобромацетатли $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_2\text{BrCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ва моноиодацетатли $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_2\text{IOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ ва барча аминокислотали комплекс бирикмалар (бу ерда: $\text{M}=\text{Mn}$, Fe , Co , Ni , Cu ёки Zn) киради. Ушбу бирикмаларнинг пиридинли ва хинолинли эритмалари аномал юқори электр ўтказувчанлик намоён қилади. Гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатлар учун кутилмаган, бундай юқори электр ўтказувчанлик комплексдаги нафақат металл ионларининг балки монобромацетат- (ёки моноиодацетат-) лигандлар галоген алкил гуруҳларининг азотли гетероцикл билан реакцияга киришиши ва ҳосил бўлган маҳсулотнинг диссоцияланиши билан изоҳланди.

Шундай қилиб, олиб борилган кондуктометриқ тадқиқотлар, барча ўрганилган уч ядроли гетеробиметаллик карбоксилат комплекс бирикмалар эритма ҳолатида етарлича барқарор деган хулосага келишга имкон берди.

«Синтез қилинган карбоксилатларни амалиётда қўллаш имкониятларини тадқиқ этиш, уларни товар сифатида ишлаб чиқиш ва синфлаш» деб номланган III бобда темир(III) асосидаги гетерометаллик μ_3 -оксо-карбоксилатларнинг электротехникада кенг қўлланилувчи шпинельсимон ферритлар ишлаб чиқаришда бошланғич моддалар эканлигини, қишлоқ хўжалиги экинлари жумладан ғўзани ўстирувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи ҳамда ғўштдор жўжаларни боқишда биостимуляторлар сифатида қўлланилишини кўрсатиб берувчи, шунингдек уларни товар сифатида ТИФ ТН қоидаларига биноан синфлаш борасидаги тадқиқотлар натижалари баён қилинган.

Темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-ацетатлар юқори сифатли шпинельсимон ферритлар ишлаб чиқаришнинг хом ашёси эканлиги. Термик анализ, рентген дифрактография, ЯГР-спектроскопия ва магнетометрия методлари билан олиб борилган тадқиқотлар синтез қилинган барча темир(III) асосидаги гетерометаллик μ_3 -оксо-карбоксилатлар орасида $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибли аква-ацетат комплекслар ферритлар олиш учун энг қулай ва арзон хом ашё эканлигини кўрсатди. Ферритларни синтез қилишнинг мақбул шароитларини аниқлаш учун ҳар хил ҳарорат ва вақтларда гетерометаллик аква-ацетат комплексларининг термолизи ўрганилди. Олинган кукунларнинг магнит хусусиятларини (H_c ва σ) ўлчаш бирикмаларни 400-450 °С да 20-90 минут давомида термик ишлов бериш такрорланувчан хусусиятларга эга, кераксиз ва халақит берувчи қўшилмалардан холи, монодисперс шпинельсимон феррит кукунларининг ҳосил бўлишини кўрсатди. Шу асосда ферритларни ишлаб чиқаришнинг паст ҳароратли, самарадор усули ишлаб чиқилди (А. с. СССР № 1352761 15.07.1987).

Гетерометаллик оксо-карбоксилатларни қишлоқ хўжалиги экинларига биостимуляторлик таъсири. Дастлаб, барча синтез қилинган сувда эрувчан темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-карбоксилатларнинг лаборатория шароитида экинлар уруғларининг, жумладан чигитнинг униш энергияси ва унувчанлигига таъсири ўрганилди. Бу моддалар орасида энг яхши биостимуляторлик хоссасини намоён этган, шартли товар номи «Асфер-Н» бўлган $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва «Асглифер-РН» деб номланган $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{GLy})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ билан $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Zn}^{2+}\text{O}(\text{GLy})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ комплексларнинг эквимоляр миқдордаги аралашмасининг 0,01 %-ли сувли эритмалари ғўзани ўсиши, ривожланиши ва ҳосилдорлигига таъсири ўрганилди. Шу мақсадда, аввал (2017-2019 йилларда) Ўзбекистон пахтачилик селекцияси, уруғчилиги ва етиштириш агротехнологиялари илмий-тадқиқот институти (ПСУЕАИТИ) Фарғона филиали синов майдончаларида, кейинчалик (2018-2020 йилларда) Андижон вилояти Марҳамат туманидаги “Муҳаммадусмон орзуси”, “Рўзматали Ҳамраев ерлари”, Жалакудук туманидаги “Ҳумо”, “Тўрамқўрғони издошлари”, “Қорапўлат тонги”, “Қашқаробод даласи”, “Мўжиза сарчашмаси” фермер хўжаликларининг жами 543,3 гектар пахта майдонида дала синов тажрибалари ўтказилди.

Ғўзага шоналаш даврида «Асфер-Н» ва «Асглифер-РН» препаратларининг 0.01%-ли сувли эритмаси 100 л/га миқдорида пуркалиб ишлов берилганда ҳар иккала препаратлар турли йилларда ғўзанинг ривожланишига деярли бир хил таъсир этиб, уларнинг ўртача бўйи назоратга (сув) нисбатан 5,5-6,3 см (2,6-3,7 %) га ўсиши, ғўза ҳосил шохининг ўзгариши 19-23 % га, ҳосил элементлари сони 19.1-23,1 % га, етилган кўсақлар сони 5.2-13.5% га юқори натижа намоён қилган.

Текширилаётган препаратларнинг ҳосилдорликга таъсирини таҳлил қилинганда битта очилган кўсақдаги етилган пахтанинг ўртача вазни назоратда 4.4-4,8 г ни, «Асфер-Н» ва «Асглифер-РН» препарати билан ишлов берилган вариантларда 4,7-5,1 г ни ташкил қилиши аниқланган ва назорат-сувга нисбатан ҳосилдорликни гектаридан 4.9 дан 5.1 центнергача ошириб, умумий ҳосил ер унумдорлигига кўра 35.9 - 40.6 ц/га ни ташкил қилган.

Таъкидлаш жоизки, амалиётда қўлланилиш учун таклиф этилаётган янги «Асфер-Н» ва «Асглифер-РН» биостимуляторлари сувли муҳитда биоген металллар – темир, никель, рухнинг тузлари билан натрий ацетати ёки глицинати (аминоацетати) билан реакцияси натижасида, деярли бир босқичда осон синтез қилинадиган захарсиз, экологик зарарсиз таннархи арзон комплекс бирикмалардир. Дастлабки ҳисоб-китобларга кўра 1 кг «Асфер-Н» стимуляторининг таннархи ўртача 60000 сўмни ташкил этса, «Асглифер-РН» шунча миқдорини олиш учун (натрий глицинат ацетатга нисбатан нархи юқори) 100000 сўм атрофида сарфланади. Аммо, «Асглифер-РН» препаратини реакцион аралашмадан «Асфер-Н» каби, қаттиқ ҳолатда ажратиб олиш талаб этилмайди. Бу унинг амалиётда қўлланилиш технологиясини осонлаштиради.

Бундан ташқари, синалувчи «Асфер-Н» ва «Асглифер-РН» препаратлари қўлланилган вариантда таркибида темир сақлаган энг самарали биостимулятор “МАКСИТ-1” билан ишлов берилган вариантга нисбатан 2,8-3,2 ц/га қўшимча ҳосил олиниб, юқорида номлари келтирилган фермер хўжалиқларининг жами 540.3 га пахта майдонидан 1010,5 млн сўм иқтисодий самарадорликка эришилган ҳамда рентабеллик даражаси 18-20 фоизга тенг бўлди.

Гетерометаллик оксо-карбоксилатларни гўштдор жўжаларни боқишда стимулятор сифатида қўллаш. биологик фаоллиги юқори бўлган айрим гетерометаллик оксо-карбоксилатларнинг жўжаларнинг тирик вазнини ортишига таъсирини ўрганилди. Синов-тажрибалари Фарғона вилояти Фарғона туманидаги “Аввал насли парранда” ва шу вилоят Қувасой шаҳридаги “Дўстлик” номли паррандачилик фермер хўжалиқларида амалга оширилди.

Тирик вазни деярли бир хил бўлган янги очилган бройлер жўжалар ҳар бири 10 та жўжадан иборат 13 гуруҳга ажратилди. Биринчи гуруҳ жўжалари (назорат гуруҳи) омухта ем аралашмаси (комбикорм) билан 6 ҳафта давомида озиклантирилди. Иккинчи гуруҳ жўжалари (эталон гуруҳи) омухта емини 1 килограммига 1 мл “Бутамин-О” биостимулятори қўшиб берилди. Қолган 11 та гуруҳ жўжалари шу мудатда, параллел равишда омухта ем

аралашмасининиг ҳар бир килограммига 0.01-0.10 миллимоль ҳисобида комплекс бирикмалар қўшилган ем билан боқилди.

Иккала паррандачилик фермер хўжаликларида ўтказилган тажрибаларидан олинган натижалар таҳлили синалувчи комплекс бирикмаларнинг барчаси назоратга (сув) ва эталонга (бутамин-О) нисбатан паррандалар тирик вазнини оширишда юқори стимуляторлик таъсир этишини кўрсатди. Комплекс бирикма $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Mn}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мисолида, янги биостимуляторларнинг 1 кг омухта емга қўшиладиган миқдори 0,01 ммолдан (6,27 мг) 0,10 ммолгача (62.7 мг) қўшилиб ўтказилган тажрибалар жўжалар омухта емига қўшилиши керак бўлган комплекс бирикманинг оптимал миқдори 0.05 ммоль (31,35 мг) эканлиги аниқланди. Янги биостимулятор шу миқдордан кам қўшилганда жўжалар тирик вазнини ортиши камайди, ундан юқорида эса – деярли ўзгармади.

Иккала паррандачилик фермер хўжаликларида синалган 8 та темир(III) асосидаги гетерометаллик ацетат ва глицинат комплекс бирикмалар орасида таркибида марганец ва рух сақлаган «Асфер-М», «Асглифер-М» ва «Асглифер-Р» моддалар жўжалар тирик вазнини оширишга энг кучли таъсир этиши аниқланди. Янги «Асфер-М», «Асглифер-М» ва «Асглифер-Р» биостимуляторлари жўжалар тирик вазнини назоратга нисбатан, мос равишда 9,1-10,2 %, 9,6-10,9 % ва 8,7-9,2 %-га оширса, эталонга нисбатан 4.8-6,0 %, 5.3-6,3 % ва 4,4-4,7 %-га кўпайтириши аниқланди.

Олиб борилган тадқиқотларимиз давомида эришган илмий-амалий натижаларини паррандачиликда қўллаш соҳанинг самарадорлигини сезиларли даражада ортишига олиб келишини Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги Вазирлиги томонидан Вазирликнинг 2021 йил 17-мартдаги 04/032-1149 сонли Маълумотномасида тасдиқланди.

Темир(III) асосидаги гетеробиметаллик оксо-марказлашган карбоксилатларни синфлаш. Гетеробиметаллик оксо-марказлашган комплексларнинг биологик фаоллиги нафақат ғўза ўсимлиги, балки, бошқа ўсимликларнинг ўсишига, ҳосилдорлигини ортишига ижобий таъсир этиши исботланди. Бундан ташқари, бу бирикмалар қўшилган озуқа билан боқилган жўжаларнинг тирик вазнини ортиши аниқланган. Шунингдек, синтез қилинган карбоксилатларнинг айримлари ахборот сақловчи ва юқори частотада ишловчи техникада қўлланилувчи магнит материаллар, яъни ферритлар ишлаб чиқаришда самарали хом ашё сифатида фойдаланилади. Бундан ташқари бу бирикмалар газлар ва органик моддаларнинг кучли адсорбентлари ҳамда сақловчилари, истиқболли катализаторлар ишлаб чиқаришнинг хом-ашёси бўлиши исботланган. Шунинг учун гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатларни фақатгина биостимулятор сифатида Ташқи иқтисодий фаолият Товарлар номенклатураси (ТИФ ТН) бўйича синфлаш уларнинг бошқа товар хусусиятларини инкор қилинишига олиб келади.

Шуларни иноботга олиб синтез қилинган оксомарказлашган карбоксилат комплекслар кимёвий таркиби асосида синфланиб, уларга ташқи иқтисодий

фаолият товарлар номенклатураси бўйича қуйидаги товар код рақамлари таклиф этилди:

- монометаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 2;

- гетеробиметаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 3;

- гетеротриметаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 4;

- тўрт ва ундан кўп ядроли ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 5.

Таклиф этилган код рақамлари Ўзбекистон Республикаси Давлат божхона қўмитаси, Божхона экспертизаси ва ташқи иқтисодий фаолият товар номенклатурасини юритиш бошқармаси томонидан амалиётга жорий этилди ва Ўзбекистон Республикаси Давлат Божхона қўмитасининг 2021 йил 29 январдаги 1/16-038-сон маълумотномаси олинган.

Диссертациянинг «Экспериментал қисм» деб номланган IV бобида гетеробиметаллик оксо-марказлашган карбоксилатларни синтез қилиш учун зарур бўлган реактивлар тавсифланиб, моддаларнинг синтез қилиш методикалари баён қилинган. Ҳар бир олинган бирикманинг таркибий ва спектроскопик тавсифлари келтирилган. Синтез қилинган комплекс бирикмаларни тадқиқ этиш усуллари ва методикалари ёритилган.

ХУЛОСА

Диссертация мавзуси бўйича ўтказилган тадқиқотлар натижалари асосида қуйидагича умумий хулосалар шакллантирилган:

1. Аралаш оксидланиш даражали гетерометаллик уч ядроли карбоксилат комплекслар синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилиб уларни ажратиб олишнинг оптимал шароитлари аниқланди.

2. Умумий формуласи $[Fe^{+3}_2M^{2+}O(RCOO)_6L_3] \cdot nL$ бўлган 59 та оксо-марказлашган карбоксилатлар синтез қилиниб, илк бор янги полиядроли комплекс бирикмалар - темир(III) асосидаги уч ядроли аралаш оксидланиш даражали гетерометаллик оксо-марказлашган карбоксилатлар синфига асос солинди.

3. Синтез қилинган гетерометаллик оксо-карбоксилатларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари кимёвий анализ, атом-абсорбцион спектрофотометрия РСА, магнетокимё, ЭПР-, ЯГР-, ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия, дериватография, кондуктометрия усулларида тадқиқ этилиши натижасида уларнинг μ_3 -оксокластер тузилишга эга эканлигини тасдиқлади.

4. Гетерометаллик μ_3 -оксо-карбоксилатларнинг молекуляр тузилиш параметрлари квант-кимёвий ҳисобланиб, ўлчанган РСА натижаларга таққослаш уларнинг бир-бирига деярли мос келишини кўрсатди.

5. Олинган оксо-карбоксилатларнинг магнит қабулчанлигини 78-300 К (айрим ҳолларда 1.27-300 К) температура оралиғида ўлчаш ва натижаларни ГДВФ методини қўллаб назарий таҳлил қилиш комплекс бирикмадаги

парамагнит ионлар орасида ички молекуляр антиферромагнит алмашилиш таъсирлашувлар мавжудлиги кўрсатди ва моддаларинг μ_3 -оксокластер тузилишга эга эканлигини тасдиқлади. Антиферромагнетик алмашилиш параметрлари қийматига лигандлар RCOO^- ва L табиатига нисбатан гетерометалл M табиати кучли таъсир этиши аниқланди.

6. Гетерометаллик оксо-карбоксилатларнинг 4,2-300 К оралиғида ўлчанган ЭПР спектрлари шаклининг температурага кучли боғлиқлиги ва мураккаблиги комплекс бирикма парамагнит ионлари орасидаги ичкимолекуляр алмашилиш ўзаро таъсири мавжудлиги билан изоҳланди.

7. ЯГР спектроскопик тадқиқотлар асосида гетерометаллик μ_3 -оксо-карбоксилатлардаги Fe^{3+} ионлари октаэдрик ўрамда, юқори спинли ҳолатда эканлиги кўрсатилди. Квадруполь ажралиш қийматига гетерометалл ва лигандлар табатининг таъсир этиш механизми изоҳланди. $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}$ триадали карбоксилатларда Fe^{2+} ионининг олтинчи d электрони учала темир $d^5-d^5-d^6$ триадасида делокализацияланиши аниқланди.

8. Синтез қилинган гетерометаллик карбоксилатларнинг ИҚ спектрлари илк бор тебраниш спектрларни квант-кимёвий ҳисоблаш методини қўллаб тўлиқ изоҳлаш асосида бирикмаларнинг изоструктурлиги ва μ_3 -оксокластер тузилишга эга эканлиги кўрсатилди.

9. Уч ядроли гетерометаллик оксо-карбоксилатларни дериваторафик ва кондуктометрик анализ усулларида тадқиқ этиш моддаларнинг каттик ҳолатда ва эритмада барқарорлигини кўрсатди; гетерометалл M табиатининг моддалар термодинамик барқарорлигига таъсир этиш қатори магнетокимёвий ва ЯГР спектроскопик тадқиқотларда аниқланган шундай қаторларга мос келиши аниқланди.

10. Темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-ацетатларини термик парчалашга асосланган юқори самарали шпинельсимон феррит олишнинг паст темературали усули ишлаб чиқилди.

11. Лаборатория шароитида сувда яхши эрувчан Fe(III) асосидаги гетерометаллик карбоксилатлар эритмаларининг чигитни униш энергияси ва унувчанлигига таъсири ўрганилди. Энг яхши биостимуляторлик таъсирга эга, шартли «Асфер-Н» ва «Асглифер-РН» деб номланган препаратлар ғўзани ўсишига ижобий таъсир этиши аниқланди ва Қишлоқ хўжалиги амалиётига тавсия этилди.

12. Гетерометаллик карбоксилатлар орасида таркибида темир билан биргаликда марганец ва рух сақлаган «Асфер-М», «Асглифер-М» ва «Асглифер-Р» моддаларнинг жўжалар озукасига қўшиб боқилганда уларнинг тирик вазнини 6 ҳафта давомида 8,7-10,9 % га ортиши кўрсатилди. Ушбу янги стимуляторларни паррандачиликда қўллаш соҳа рентабеллигини сезиларли ошириш мумкинлиги кўрсатилиб, паррандачилик хўжалигида амалиётга тадбиқ қилиш учун тавсия этилди.

13. Темир(III) асосидаги гетеробиметаллик карбоксилатлар товар сифатида ТИФ ТН қоидаларига биноан кимёвий таркибига кўра куйидагича синфланди ва товар кодлари ажратилди: монометаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун -

2915 90 000 2; гетеробиметаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 3; гетеротриметаллик уч ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 4; тўрт ва ундан кўп ядроли ядроли оксомарказлашган карбоксилат комплекслар ва уларнинг ҳосилалари учун - 2915 90 000 5. Таклиф этилган код рақамлари Давлат божхона кўмитасига амалиётда қўллаш учун тавсия этилди.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЁНОЙ
СТЕПЕНИ DSC.03/30.12.2019.К/Т.04.02. ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ
ИНСТИТУТЕ**

АНДИЖАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

АБДУЛЛОЕВ ШАХОБИДИН ХАСАНБОЕВИЧ

**НЕКОТОРЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ
АКТИВНЫЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА(III) И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ**

02.00.09 - Химия товаров

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент-2021

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована под номером B2021.1.DSc/K102 Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Диссертация выполнена в Андижанском Государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (tkti.uz) и Информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный консультант:	Аскарлов Иброҳим Рахмонович доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	Махсумов Абдухамид Гафурович доктор химических наук, профессор Умаров Бако Бафоевич доктор химических наук, профессор Зиядуллаев Одилжон Эгамбердиевич доктор химических наук, профессор
Ведущая организация:	Ташкентский государственный технический университет

Защита состоится «__» _____ 2021г. в «___» часов на заседании Разового Научного совета DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02 при Ташкентском химико-технологическом институте по Адресу: 100011, г. Ташкент, ул. Навоий дом. 32. Тел.: (+99871) 244-79-20; факс: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@tcti.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (регистрационный номер № ____). (по адресу 100011, г.Ташкент, ул. Навоий дом. 32. Тел.: (+99871) 244-79-20; факс: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@tcti.uz).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2021 года.
(протокол рассылки № ____ от ____ _____ 2021 г).

Х.Л. Пулатов

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

Ф.Б. Игитов

Ученый секретарь разового Научного совета
по присуждению учённых степеней, (PhD)
доктор философии по химическим наукам, доцент

К.М.Каримкулов

Заместитель председателя научного семинара
при разовом Научном совете по присуждению
учённых степеней, д.т.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. Быстрый рост численности населения в мире приводит к резкому увеличению спроса на продукты питания. Это требует создания новых экологически безопасных, безвредных для человеческого организма биологически активных веществ, повышающих продуктивность растений, живой массы скота, птицы и, их применения в области сельского хозяйства. В связи с этим синтез новых веществ, содержащие железо и другие биогенные ионы металлов, обладающие биостимулирующими свойствами и их внедрение, приобретает важное значение.

В мире ведутся научные исследования по получению биологически активных соединений на основе комплексных соединений, обеспечивающих сельское хозяйство высокоэффективными биостимуляторами. В связи с этим уделяется особое внимание разработке эффективных методов получения карбоксилатных комплексов, содержащих железо и другие микроэлементы, положительно влияющих на рост живых организмов; их классификацию на основе гармонизированной системы всемирной таможенной организации; обоснованию влияния природе металлов в этих комплексных соединениях, их строения и электронных переходов металл-металл на биологическую активность и физико-химические свойства этих веществ.

Применяются обширные меры по внедрению инновационных методов по синтезу биологически активных веществ, используемых в сельском хозяйстве страны. Достигнуты определенные научные и теоретические результаты по синтезу и практическому применению биологически активных веществ на основе ряда комплексных соединений. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы определены важные задачи, направленные на «... дальнейшее совершенствование осуществления экспортно-импортных операций, сокращение времени регистрации, количества необходимых документов и затрат»⁴. Поэтому, в этом направлении, в частности, проведение исследований по синтезу биологически активных препаратов, содержащих железо и другие биогенные металлы, на основе трехъядерных гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатных комплексов железа(III) с использованием местного сырья, классифицирование их по химическому составу является одной из актуальных проблем.

Данное диссертационное исследование в определенной степени послужит реализации задач, поставленных указом Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», от 12 апреля 2017 года «О мерах по совершенствованию структуры управления АО «Узкимёсаноат» № ПП-2884, 2018 г., постановлением Правительства Республики Узбекистан от

⁴ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

25 октября 2013 г. № ПП-3983 «О мерах по ускорению разработки. химической промышленности Республики Узбекистан» и другими нормативными актами.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование проводилось в соответствии с VII приоритетным направлением развития науки и технологий республики «Химическая технология и нанотехнологии».

Обзор иностранных научных исследований по теме диссертации⁵. Научные исследования, направленные синтезу и изучению гетерометаллических карбоксилатных комплексов на основе железа(III) проводятся в ведущих мировых научно-исследовательских центрах и высших учебных заведениях, в том числе в Department of Chemistry, University of Vermont, Department of Chemistry, University of Texas, Department of Chemistry and the Molecular Structure Center, Indiana University (США), Department of Chemistry, The University of Hull, School of Chemical Sciences, University of East Anglia (Великобритания), Technische universität Dresden, Sektion Chemic (Германия), The Institute of Physical and Chemical Research (Япония), Departamento de Química Inorgánica, Universidad Auto'noma de Madrid (Испания), Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University (Китай), Research Institute for Solid State Physics and Optics (Венгрия), Institute for Atomic Physics (Румыния), Институт общей и неорганической химии РАН, Институт неорганической химии Сибирского отделения Академии наук РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Российская Федерация), Национальный физико-химический институт Национальной академии наук Украины, Институт химии Академии наук Республики Молдова, Национальный университет Таджикистана.

В результате проведенных исследований гетерометаллических карбоксилатов на основе железа(III) в мире дали ряд научных результатов, в том числе следующие: синтезированы представители оксо-центрированных комплексных соединений с общей формулой $[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]\cdot n\text{L}$ (Department of Chemistry, The University of Hull, School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Великобритания); определены молекулярные и кристаллические структуры некоторых из оксо-центрированных карбоксилатов (Department of Chemistry, University of Vermont, Department of Chemistry, University of Texas, Department of Chemistry and the Molecular Structure Center, Indiana University, США), Institute for Atomic Physics (Румыния), Институт общей и неорганической химии Российской АН); магнитохимическое исследование некоторых синтезированных оксо-карбоксилатов показало наличие в них антиферромагнитных взаимодействий; (Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской АН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт

⁵ Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <http://centralasianstudies.org>; <https://stankiexpert.ru>; <https://www.rfbr.ru>; <http://www.igic.ras.ru>; <https://ssau.ru>; <https://www.mdpi.com>; <https://digibuo.uniovi.es>; <https://www.infona.pl>; <https://www.osti.gov>; <https://istina.msu.ru> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

(Российская Федерация), Институт физической химии Национальной АН Украины); в результате ЯГР-спектроскопического анализа оксокарбоксилатов железа со смешанной степени окисления показал, что они имеют μ_3 -оксокластерную структуру. (The Institute of Physical and Chemical Research (Япония), Институт химии АН Республики Молдова, Таджикский национальный университет).

В мире ведется исследования по получению биологически активных гетерометаллических карбоксилатов на основе железа(III) и их практическому применению, в том числе по таким приоритетным направлениям, как по синтезу и исследованию физико-химических свойств трехъядерных оксокарбоксилатов; получению пористых металлоорганических координационных полимеров на основе синтезированных веществ, используемых при хранении газов, их селективном разделении, адресной доставке лекарств в нужную часть организма, в катализе, люминесценции; получение на основе термического разложения гетерометаллических карбоксилатов диэлектрических магнитных материалов - ферритов, применяемых в электротехнике магнетомеханике.

Степень изученности проблемы. Научные исследования по синтезу и изучению свойств трехъядерных гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатных комплексов на основе железа проводили R. Weinland в Германии, A. Chretien во Франции, A. Blake в Великобритании, R. Cannon в США, T. Sato в Японии, F. Ambe, D. Lupu в Румынии, Z. Zhong, H. Wang в Китае, M. Yazdanbakhsh в Иране, В.В. Зеленцов, Ю.В. Яблоков, Ю.В. Ракитин, В.В. Новоторцев, И.Л. Ерёменко в Российской Федерации, К.С. Гавриленко в Украине, К.И. Турте в Молдове, Х.М. Якубов, Т.А. Насонова в Таджикистане, А.Г.Махсумов, И.Р. Аскарлов и другие ученые в Узбекистане.

Исследования по получению гетерометаллических карбоксилатов на основе железа(III) и изучению их физико-химических свойств и биологической активности во всем мире дали ряд научных результатов, в том числе следующие: были синтезированы представители оксо-центрированных комплексных соединений общей формулы $[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]\cdot n\text{L}$ (где М = 3d-металл; RCOO^- - анион карбоновой кислоты или ее производное; L - нейтральный электронодонорный лиганд, такой как вода, пиридин), и для некоторых из них были определены молекулярные и кристаллические структуры; для определения индивидуальности веществ использовались методы магнетохимии, ядерного гамма-резонанса (ЯГР), инфракрасной (ИК) спектроскопии, электронной абсорбционной спектроскопии, однако систематически не изучены влияние природы гетерометалла М, карбоксильных и нейтральных лигандов на общие свойства комплекса. Биологическая активность гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов на основе железа(III) систематически не изучалась должным образом, и эти вещества не разрабатывались как товары массового потребления.

Данная диссертационная работа посвящена синтезу гетерометаллических комплексов некоторых карбоновых и аминокарбоновых кислот на основе железа (III), изучению состава, структуры и биостимулирующих свойств

полученных веществ, классификации по химическому составу, разделению соответствующие новые коды продуктов, направленные на решение таких проблем, как их внедрение.

Связь диссертационного исследования с тематическими планами научно-исследовательских работ. Диссертационное исследование проводилось в рамках плана научных исследований Андиганского государственного университета по направлению «Биологически активные вещества, содержащие железо, их классификация по химическому составу».

Целью исследования является разработка способов синтеза, выделение, определение свойств гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов на основе железа(III) и создание на их основе новых биостимуляторов, содержащих биогенные металлы а также их классификация по ТН ВЭД.

Задачи исследования:

разработка методов синтеза трехъядерных гетерометаллических оксо-центрированных комплексных соединений на основе железа(III) с карбоновыми, аминокарбоновыми и ферроценкарбоновыми кислотами;

определение состава, структуры и изучение свойств выделенных веществ методами химического анализа, хроматографии, атомно-абсорбционной спектрофотометрии, рентгеноструктурного анализа (РСА), магнетохимии, ЭПР-, ЯГР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, дериватографии и кондуктометрии;

разработка неэнергоемкого способа получения высококачественных шпинельных ферритов на основе термического разложения синтезированных гетерометаллических карбоксилатов;

испытание биостимулирующего действия полученных гетерометаллических соединений на сельскохозяйственные культуры в лабораторных и полевых условиях и разработка рекомендаций к практическому применению стимуляторов с высокой активностью;

изучение влияния стимулирующей активности синтезированных комплексных соединений на повышение живой массы бройлерных цыплят и разработка рекомендаций к применению высокоэффективных биостимуляторов для использования в птицеводческой практике;

классификация и разработка товарных кодов для гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатных комплексов на основе железа(III) согласно правилам ТН ВЭД;

Объектом исследования являются трехъядерные гетерометаллические оксо-центрированные карбоксилатные комплексные соединения на основе железа (III), их биостимулирующее действие на хлопчатник и влияние на изменение живой массы цыплят.

Предметом исследования составляет разработка новых и совершенствование существующих методов синтеза трехъядерных гетерометаллических комплексных соединений на основе железа(III) с карбоновыми, аминокарбоновыми и ферроценкарбоновыми кислотами,

изучение состава, структуры, биологической активности полученных веществ и их классификация в соответствии с правилами ТН ВЭД.

Методы исследования. Диссертационной работе использованы методы химического анализа, тонкослойной и колоночной хроматографии, атомно-абсорбционной спектрофотометрии, рентгеноструктурного анализа (РСА), магнетохимии, ЭПР-, ЯГР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, дериватографии, кондуктометрии, квантово-химического вычисления структуры и свойств веществ, а также правила классификации товаров по ТН ВЭД.

Научная новизна исследования:

впервые разработаны методы синтеза гетерометаллических трехъядерных карбоксилатных комплексов со смешанной степенью окисления;

синтезированы 59 гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатных комплексов на основе железа(III) общей формулы $[\text{Fe}^{+3}\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]\cdot n\text{L}$ (где $\text{M} = \text{VO}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ или Zn ; $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{CH}_2\text{Br}, -\text{CH}_2\text{I}, -\text{CCl}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2-, -\text{CH}_2(\text{NH}_2), \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)-, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)-, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-, n\text{-Fc}(\text{CSNH}_2)\text{-C}_6\text{H}_4-$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$) и впервые основан новый класс полиядерных комплексных соединений;

осуществлен квантово-химический расчет геометрических параметров молекулярных структур синтезированных гетерометаллических μ_3 -оксо-карбоксилатов; установлено, что рассчитанные данные удовлетворительно согласуются с экспериментально измеренными методом РСА;

на основе измерения спектров ЭПР и магнитной восприимчивости полученных оксо-карбоксилатов в широком диапазоне температур обоснованы наличие внутримолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий и μ_3 -оксокластерная структура веществ;

на основе ЯГР спектроскопических исследований гетерометаллических μ_3 -оксо-карбоксилатов установлен, что ионы Fe^{3+} находятся в октаэдрическом окружении в высокоспиновом состоянии, выявлен механизм влияния природы гетерометаллов и лигандов на величину квадрупольного расщепления;

впервые применением квантово-химического расчета ИК спектров синтезированных карбоксилатов, показана их изоструктурность и μ_3 -оксокластерное строение;

на основе дериватографического и кондуктометрического анализа был определен ряд влияния природы гетерометалла M на устойчивость трехъядерных гетерометаллических оксо-карбоксилатов в твердом состоянии и в растворе.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан низкотемпературный, высокоэффективный способ получения шпинельных ферритов из гетерометаллических оксо-карбоксилатов на основе железа(III);

на основе гетерометаллических карбоксилатов железа(III) созданы новые биостимуляторы под названием «Асфер-Н» и «Асглифер-РН», положительно влияющие на рост и урожайность хлопка;

созданы биостимуляторы «Асфер-М», «Асглифер-М» и «Асглифер-Р» на основе гетерометаллических карбоксилатов, содержащих железо, марганец и цинк, увеличивающие живой массы птиц;

многоядерные оксо-центрированные карбоксилатные комплексы классифицированы в соответствии с их химическим составом, для которых разработаны 4 новых товарных кодов согласно ТН ВЭД.

Достоверность полученных результатов обоснована контролем чистоты синтезированных веществ методом хроматографии, измерением результатов химического состава и структуры соединений с использованием современных приборов и оборудования, такими как атомно-абсорбционный спектрофотометрический анализ, ИК-, ЭПР-, ЯГР-спектроскопии, масс-спектрометрии, соответствием экспериментально полученных результатов с вычисленными, передовыми квантово-химическими методами. математической обработкой всех измеренных результатов, опубликованием результатов исследований в научных журналах. Практические результаты одобрены компетентными государственными структурами.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования поясняется в разработке методов синтеза и разделения гетерометаллических карбоксилатных комплексов на основе железа(III), в определении состава, установлении структуры и изучении свойств всех полученных веществ методами хроматографии, химического анализа, атомно-абсорбционной спектрофотометрии, дифракционной рентгенографии, магнетохимии, ЭПР-, ЯГР- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, дериватографии, кондуктометрии, а также изучением структуры молекул методами квантово-химического вычисления.

Практическое значение исследования заключается в установлении того, что синтезированные гетерометаллические карбоксилатные комплексы железа(III) могут быть применены в качестве биостимуляторов хлопчатника и при увеличении живой массы бройлерных цыплят, а также классификации железосодержащих гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов по химическому составу с последующим выделением для них товарных кодов согласно ТН ВЭД, что послужит подъему экономики страны.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по синтезу и изучения некоторых гетерометаллических биологически активных карбоксилатных комплексных соединений на основе железа(III) и по их классификации:

биостимуляторы «Асфер-Н» и «Асглифер-РН», созданные на основе гетерометаллических комплексов, повышающие урожайность хлопка, испытаны на 543,3 га хлопковых полей фермерских хозяйств Андижанской области и Ферганской научно-опытной станции НИИ селекции,

семеноводство и агротехнологии хлопководства (Справка Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан № 04/032-268 от 24 апреля 2021 г.). В результате удалось получить дополнительный урожай 4,9-5,1 ц/га и достичь экономический эффект;

созданные биостимуляторы «Асфер-М», «Асглифер-М» и «Асглифер-Р» на основе ацетатных и глицинатных комплексов, содержащих железо, марганец и цинк, увеличивающие живую массу цыплят, были внедрены в практику птицеводства Ферганской области (Справка Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан № 04/032-1149 от 17 марта 2021 г.). В результате живая масса цыплят дополнительно увеличилась на 8,7-10,9%;

разработанные товарные коды по товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности на монометаллические трехъядерные оксо-центрированные комплексы и их производные - 2915900002, на гетеробиметаллические трехъядерные оксо-центрированные карбоксилатные комплексы и их производные - 2915900003, на гетеротриметаллические трехъядерные оксо-центрированные комплексы - 2915900004, для четырех и более ядерных оксо-центрированных карбоксилатных комплексов и их производных - товарные коды 2915900005 внедрены в Государственную таможенную практику (Справка Государственного таможенного комитета Республики Узбекистан от 29 января 2021 г. № 1/16-038). В результате были классифицированы некоторые монометаллические, гетеробиметаллические, гетеротриметаллические трех-, четырех- и более-ядерные оксо-центрированные карбоксилатные комплексы и их производные;

Апробация результатов исследования. Результаты исследования обсуждались на 36, в том числе 15 международных и 21 республиканских научных конференциях,

Опубликование результатов. Всего по теме диссертации опубликовано 62 научных работ, в том числе 11 статей в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов докторских диссертаций ВАК Республики Узбекистан, в том числе 6 в национальных и 5 в международных журналах. Получено 2 авторских свидетельства и опубликована 1 монография.

Структура и объем диссертации. Содержание диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

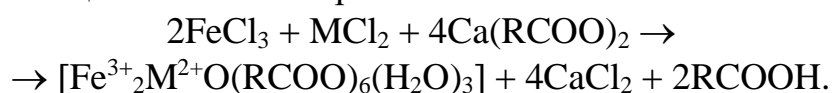
Во введении обоснована актуальность и востребованность работы, характеризуются цель и задачи исследования, объект и предмет исследования, изложено соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость

полученных результатов, сведения по внедрению результатов исследования в практику, опубликованным работам и структуре диссертации.

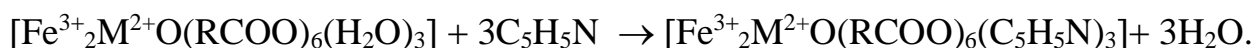
Первая глава, озаглавленная **«Исследование и классификация гетерометаллических карбоксилатов на основе железа(III)»**, представляет собой обзор литературы, где обсуждается синтез изучение состава, структуры, физико-химических свойств и возможностей практического применения карбоксилатных комплексов на основе железа(III). Обсуждаются случаи, когда внутримолекулярные косвенные спиновые взаимодействия между парамагнитными ионами в гетерометаллических полиядерных комплексах обеспечивают им термодинамическую стабильность, кинетическую лабильность, уникальную каталитическую и биологическую активность. На основании анализа научной литературы был сделан вывод о том, что к настоящему времени получено и детально изучено около 100 трехядерных гетерометаллических оксо-карбоксилатных комплексов и на основе этих веществ получены материалы, имеющие перспективное практическое значение, отвечающие современным требованиям материаловедения. Несмотря на это, до настоящего время биологическая активность гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов систематически не изучена и не разработаны как товары.

Во второй главе диссертации под названием **«Синтез, исследование структуры и свойств гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов на основе железа(III) (обсуждение результатов)»**, обсуждены полученные результаты по способам синтеза и изучению состава, структуры и физико-химических свойств выделенных в твердом состоянии 59 гетерометаллических комплексов общей формулы $[Fe^{+3}_2M^{2+}O(RCOO)_6L_3] \cdot nL$ (здесь $M = VO, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$, или Zn ; $R = -CH_3, -C_2H_5, -CH_2Cl, -CH_2Br, -CH_2J, -CCl_3, C_5H_5NCH_2-, CH_2(NH_2)-, CH_3CH(NH_2)-, (CH_3)_2CHCH(NH_2)-, (CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)$ или $n-Fc(CSNH_2)-C_6H_4-$; $L = H_2O, C_5H_5N, C_7H_9N$, или C_9H_7N).

Синтез и определение состава гетерогенных оксоконцентрированных карбоксилатов на основе железа (III). Наиболее часто применяемым методом синтеза гетеробиметаллических оксо-центрированных карбоксилатов является разработанный нами способ, основанный на взаимодействии хлоридов ионов железа(III) и $M(II)$, полученных в соответствующих количествах, с кальциевой солью карбоновых кислот:



Три молекулы воды оксо-центрированных карбоксилатов, координированные с ионами металлов, могут быть замещены на другие электронодонорные лиганды:



Чистота твердых веществ проверялась тонкослойной хроматографией, количественное содержание элементов или ионов определялись методами: углерод и водород – усовершенствованным Преглем метода микроанализа

Либиха, азот - Дюмы, галогены - аргентометрическим титрованием, перхлорат-ион - осаждением нитроном, железо(III) ионы железа (II), кобальта (II), марганца (II), никеля (II) и цинка - комплексометрическим и аскорбинометрическим титрованием и атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Состав полученных веществ хорошо согласуется с их вычисленными по химической формуле.

Молекулярная структура синтезированных гетеробиметаллических карбоксилатов. Монокристаллы некоторых из полученных оксоцентрированных карбоксилатов были выращены и исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Параметры кристаллической ячейки комплекса, состава $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$, оказались очень близкими к параметрам, ранее изученного соединения $[\text{Mn}^{3+}_2\text{Mn}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ имеющие строения μ_3 -оксокластерапредставлены в табл.1.

Таблица 1. Сравнение кристаллографических параметров пиридин- μ_3 -оксоацетатов.

Кристаллографические параметры	Соединение	
	$[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$	$[\text{Mn}^{3+}_2\text{Mn}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$
Тип решетки	Ромбоэдрическое	Ромбоэдрическое
Пространственная группа	<i>R</i> 32	<i>R</i> 32
<i>Z</i>	3	3
<i>a</i>	10.780(5) Å	10.794(4) Å
<i>b</i>	10.780(4) Å	10.794(4) Å
<i>c</i>	10.780(4) Å	10.794(4) Å
α	109.00(3) °	108.94(5) °
β	108.90(3) °	108.94(5) °
γ	108.88(3) °	108.94(5) °

Структура комплекса $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$, определенная с помощью рентгеноструктурного анализа, показана на рис. 1. В молекуле соединения два иона Fe^{3+} и Co^{2+} образуют почти равносторонний треугольник. Центральный ион оксида в центре и в плоскости треугольника действует как μ_3 -мостик, соединяющий три иона металлов комплексообразователей. Три иона металла также связаны друг с другом карбоксильными группами шести ацетат-ионов. Ближайшим координационным окружением иона металлов является октаэдр, в котором кислород карбоксильной группы занимает экваториальные позиции. На противоположной стороне от центрального оксид-иона каждого октаэдра координирован нейтральный электронодонорный атом лиганда (атом азота пиридина в данном соединении). Ионы металлов смещены из плоскости экваториальных кислородов в сторону центрального кислорода O13. По рентгенографическим данным трудно отличить гетерометалл - кобальт от двух атомов железа, поскольку для $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$ расстояния между Fe^{3+} - Fe^{3+} и разными ионами металла составляют 3,358 и 3,355 Å соответственно. Длины

связей, образованных атомами Fe1, Fe2 и Co1 с кислородом в их непосредственной близости, также почти одинаковы, т.е. ионы железа и кобальта в молекуле комплекса кристаллографически эквивалентны.

По видимому это связано с тем, что во первых, значения радиусов сравниваемых ионов близки друг к другу, а во вторых, три молекулы в элементарной ячейке расположены так, что атом гетерометалла - кобальта равномерно статистически распределен по трем позициям триады Fe₂Co. В результате в дифракционной карте вместо индивидуальных ионов появляется усредненное изображение трех ионов. Таким образом, рентгеноструктурный анализ не может полностью продемонстрировать индивидуальность трехъядерных гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов на основе железа(III). Поэтому при изучении этих соединений необходимо использовать такие методы, как магнетохимия, ЭПР-, ЯГР-, ИК-спектроскопия.

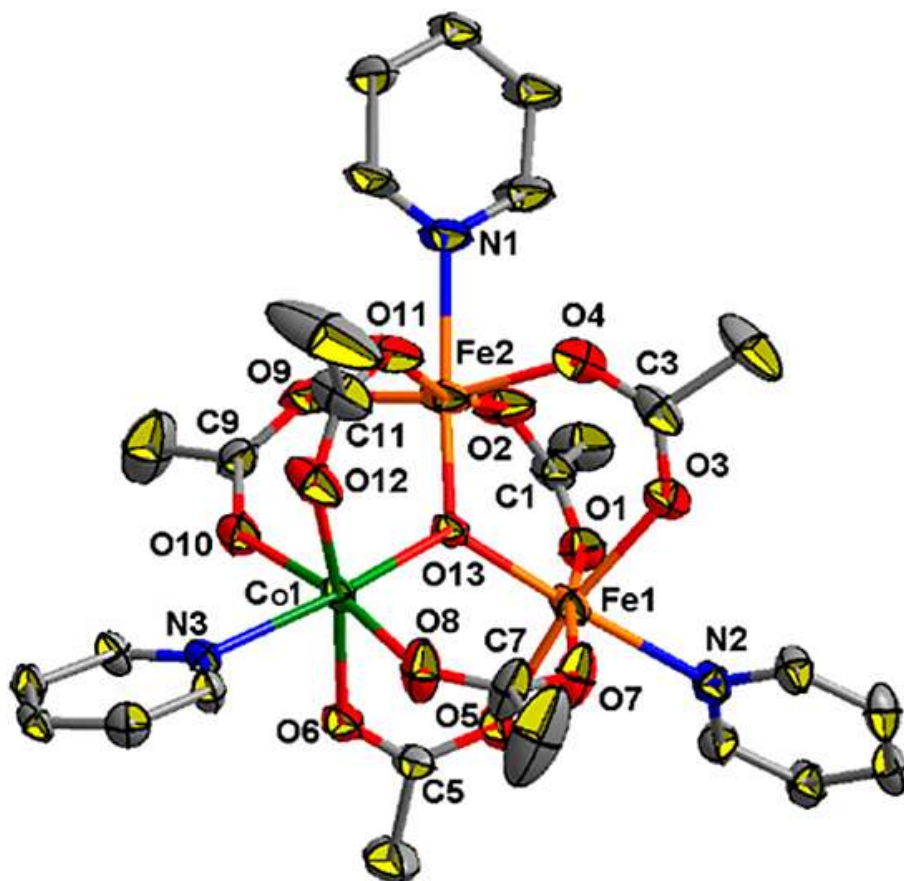


Рис. 1. Строение молекулы $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Co}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]$, определенное рентгеноструктурным анализом. Для упрощения атомы водородов не показаны.

Для анализа влияния природы гетерометалла М и радикала R на свойства оксо-центрированных гетерометаллических карбоксилатов общей формулы $[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O}_3)]$ квантово-химическим методом были рассчитаны геометрические параметры молекулярной структуры синтезированных комплексов. В качестве примера на рис. 2 показана теоретически рассчитанная молекулярная структура комплекса $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O}_3)]$.

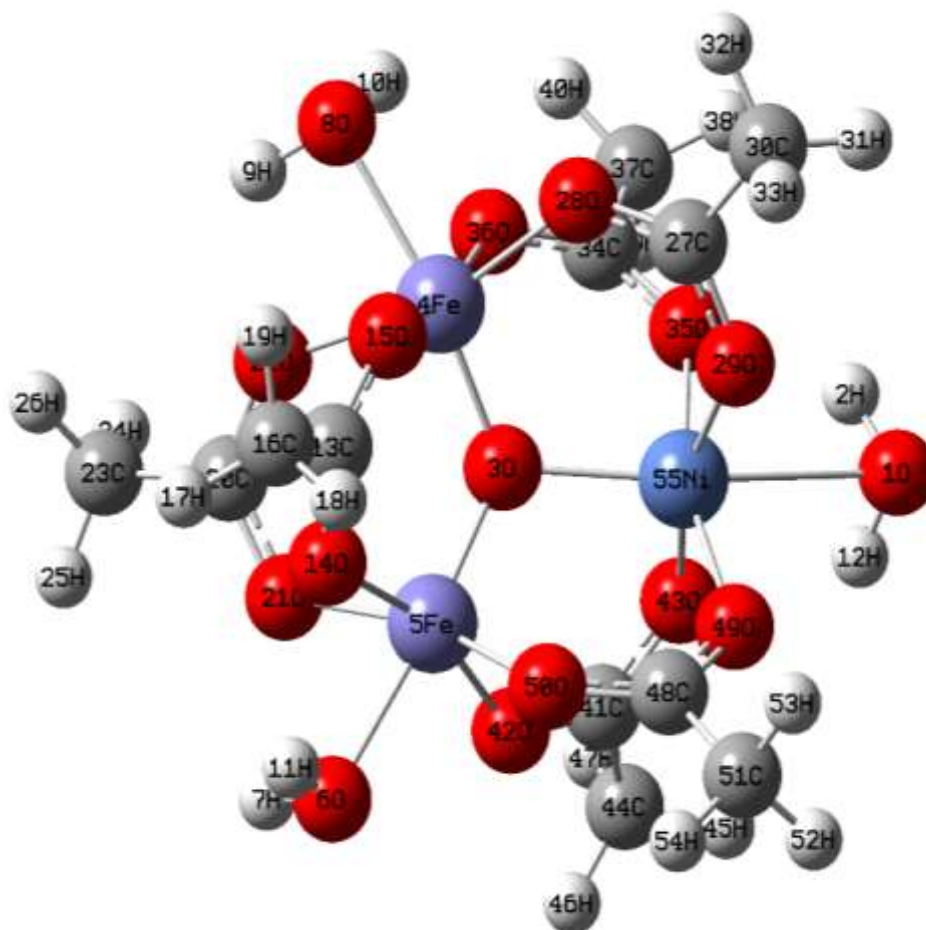


Рис.2. Квантово-химически рассчитанная молекулярная структура комплекса $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Анализ расчетных структурных параметров карбоксилатов общей формулы $[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ показал, что они мало отличаются от экспериментально измеренных величин.

Следует отметить, что рассчитанные структурные параметры гомометаллического оксо-центрированного ацетата триады $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}$ имеет некоторое различие от таковых для гетерометаллических комплексов с $\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}$, но позволяющее сделать существенные выводы. Во-первых, в гомометаллическом соединении с триадой $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}$, в отличие от гетерометаллических комплексов, межъядерное расстояние $\text{Fe}-\text{O}_{\text{цент}}$ практически одинаково для всех трех положений и составляет $\sim 1,75 \text{ \AA}$, т. е. два иона Fe^{3+} в соединении не отличаются от третьего иона Fe^{2+} . В гетерометаллических соединениях длины связей $\text{Fe}-\text{O}_{\text{цент}}$ и $\text{M}-\text{O}_{\text{цент}}$ составляют 1,76 и 1,95 \AA соответственно. Во-вторых, в системе $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}$ центральный атом кислорода лежит почти в треугольной плоскости, образованной триадой ионов металлов. торсионный угол между треугольной плоскостью, образованной ионами железа в триаде $\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}$, и центральным атомом кислорода $\text{Fe}(4)\text{-Fe}(5)\text{-M-O}_{\text{цент}}$ составляет 1,6 градуса, а для других гетерометаллических соединений данный угол принимает значения от 9,1 до 18,0 градусов.

Эти различия в теоретической структуре гомо- и гетерометаллических оксо-концентрированных карбоксилатов соответствуют данным, наблюдаемым в магнетохимических, ЯГР-спектроскопических, дериватографических исследованиях соединений, и теоретически подтверждают их физико-химические свойства.

Можно предположить, что снижение симметрии C_{2v} системы Fe_2MO до искаженной тригональной пирамиды связано с влиянием четвертой sp^3 -гибридной орбиталью неподеленной электронной пары центрального кислорода, которая не участвует в образовании химической связи. Согласно результатам теоретических расчетов, дальнейшее снижение симметрии молекулы оксо-центрированного карбоксилата, связано также с тем, что атомы кислорода карбоксильных групп действуют как мостики. В оксо-центрированных комплексах разного состава диэдральные (торсионные) углы в присутствии кислорода карбоксильной группы принимают значения от $2,4^\circ$ до $32,8^\circ$. На величину этого угла влияет природа гетерометалла M и карбоксильной группы R . Следует также отметить, что дальнейшее снижение симметрии комплекса вызвано образованием водородных связей водородом координированных молекул воды с близкой к ним кислородом карбоксильной группы.

До настоящего времени в экспериментальных рентгеноструктурных исследованиях гетерометаллических μ_3 -оксокарбоксилатов не отмечено упомянутые выше понижение симметрии молекулы комплекса за счет гибридизации атомных орбиталей центрального кислорода и кислородов карбоксильных групп и влиянии природы гетерометалла M а также образованием внутримолекулярных водородных связей. В то время как, в ИК-спектрах этих веществ наблюдается значительное расширение характеристических полос поглощений за счет их расщепления на несколько близлежащих линий, что невозможно объяснить без учета понижении симметрии молекулы от C_{2v} (см. стр. 20).

Исследование полученных гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов магнетохимическим методом. Все синтезированные гетерометаллические оксо-карбоксилаты на основе железа обладают аномальными магнитными свойствами: эффективные магнитные моменты рассчитанные на один парамагнитный атом намного меньше, чем «только спиновой» величины при комнатной температуре и эффективный магнитный момент уменьшается еще дальше при понижении температуры (до температуры кипения азота, а в некоторых случаях, до кипения гелия и ниже). Эта ситуация объясняется наличием внутримолекулярных антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными ионами металлов. Вычисления энергетических параметров обменных взаимодействий осуществлен используя модель Гейзенберга-Дирака-Ван Флека (ГДВФ).

Согласно модели ГДВФ, для трехъядерных гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатных кластеров спин-гамильтониан (обменный гамильтониан) системы $Fe^{3+}_2M^{2+}$ (рис.3) выражается следующим образом:

$$\hat{H}_{ij} = -2J_1 \hat{S}_1 \hat{S}_3 - 2J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \hat{S}_3) \quad (1)$$

Здесь J_1 параметр обмена, представляющий обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} - Fe^{3+} , а J_2 такой же параметр между Fe^{3+} - M^{2+} . S – спин иона.

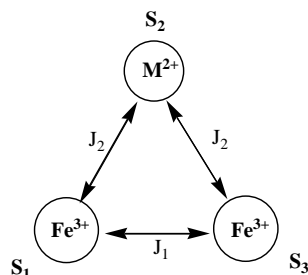
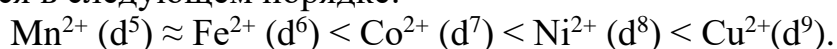


Рис. 3. Обозначения обменных параметров J_1 и J_2 в триаде $\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}$.

В нашем случае исследований алгоритмическая программа нахождения значений параметров спин-гамильтонова (1) J_1 и J_2 основана на применении функции минимизации ошибок между экспериментально измеренными ($\chi_M^{\text{эксп}}$) и теоретически рассчитанными ($\chi_M^{\text{теор}}$) значения молярной магнитной восприимчивости при каждой температуре.

Анализ определенных параметров обмена J_1 и J_2 между Fe^{3+} - Fe^{3+} и Fe^{3+} - M^{2+} показывает, что природа карбоксильного анионного заместителя R и лиганда L незначительно влияет на обменное взаимодействие в гетерометаллических оксо-центрированных комплексах, что не позволяет обнаруживать четкой корреляции между свойствами лигандов (например, значениями pK_a карбоновой кислоты или pK_b нейтрального лиганда) и параметрами обмена. Однако, природа гетерометаллического иона M оказывает более сильное влияние на параметры обмена. Обнаружено, что параметр J_2 , представляющий обменное взаимодействие между Fe^{3+} - M^{2+} , увеличивается в следующем порядке:



Следовательно, при идентификации сертификации гетерометаллических μ_3 -оксокарбоксилатов важно определить значение параметра обмена J_2 .

Электронный парамагнитный резонанс в гетеробиметаллических оксокарбоксилатах. Спектры ЭПР исследуемых веществ представляют собой широкий сигнал при комнатной температуре. С понижением температуры форма спектра значительно упрощается, переходя в слегка асимметричный сигнал при 4,2 К. Сильная температурная зависимость формы спектра объясняется внутримолекулярным обменным взаимодействием ионов металлов в трехъядерных оксо-центрированных кластерах. Согласно модели ГДВФ, обменное взаимодействие способствует возникновению многочисленных спиновых уровней, энергетически близких друг к другу. Поскольку при высоких температурах большинство молекул находятся в возбужденных спиновых уровнях, спектр ЭПР имеет сложную структуру, и с понижением температуры доля возбужденных состояний в спектре уменьшается. При 4,2 К отображается сигнал ЭПР, который в основном характеризуется основным состоянием. На основании теоретического анализа

значений g-факторов, обнаруженных в спектрах ЭПР гетерометаллических оксо-карбоксилатов, определены основные спиновые дублетные состояния трехъядерных комплексов. На основании этого было оценено соотношение значений обменных параметров J_1 и J_2 .

Спектры ядерного гамма-резонанса гетерометаллических карбоксилатов на основе железа(III). Из-за наличия в синтезированных гетерометаллических комплексах мессбауэровского ядра - железа, их ЯГР-спектры состоят из одного дублета и имеют квадрупольное расщепление (к.р.), характерный для возбужденного состояния ядра железа. Величина изомерного сдвига дублета показала, что ионы железа(III) находятся в высокоспиновом электронном состоянии. Отсутствие других пиков поглощения в спектре указывает на то, что ионы железа (III) в комплексе физически и геометрически эквивалентны, и подтверждает отсутствие в веществе других железосодержащих примесей (метод измерения спектра гамма-резонанса позволяет определить количество примеси железа более 5 %).

При понижении температуры до 80 К существенно изменяются только спектры ЯГР гомометаллических комплексов железа со смешанной степенью окисления с триадой $Fe^{3+}Fe^{2+}$. Было обнаружено, что спектр ЯГР таких комплексов при температуре кипения азота образован суперпозицией двух дублетов. Такое температурно зависимое изменение ЯГР спектров гомометаллических оксо-карбоксилатов железа со смешанной степенью окисления в отличие от гетерометаллических комплексов, как отмечалось ранее, объясняется на основании явления протрансценно-временной делокализации шестого d-электрон иона Fe^{2+} в системе $d^5-d^5-d^6$ триады железа

Было обнаружено, что природа гетерометалла, карбоксильного аниона и нейтрального электронодонорного лиганда в комплексе почти не влияет на величину изомерного сдвига (и.с.). Поскольку другой параметр спектра ЯГР - квадрупольное расщепление (к.р.), в большей степени зависит от изменения плотности электронного облака атомных орбиталей, то при замене гетерометалла наблюдается значительное изменение величины к.р. Наблюдаемая обратно пропорциональная зависимость между величиной к.р. ЯГР спектров и степенью ионности связи $M - O_{\text{цент}}$ объясняется изменением асимметрии электронной оболочки ионов железа(III) при замене M в триаде $Fe^{3+}_2M^{2+}$.

В оксо-центрированных комплексах с одним и тем же гетерометаллом порядок возрастания параметра к.р. от природе $RCOO^-$ -аниона соответствует следующему порядку:



что коррелирует с изменением степени ионности связи C-X в остатке карбоновой кислоты CH_2XCOO^- (X - атом водорода или галогена).

Инфракрасные спектры трехъядерных оксо-центрированных карбоксилатов. Внешний вид ИК-спектров зависит в основном от природы карбоксильного лиганда $RCOO^-$ и нейтрального электронодонорного лиганда

L в комплексе $[\text{Fe}^{3+}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$. На рис. 4 показан ИК-спектр $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, измеренный⁶ в интервале $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$.

Сходство ИК-спектров комплексов с одними и теми же лигандами указывает на их изоструктурность. Отсутствие пика в области $1720\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, характерный для валентного колебания карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$ «с несвязанным кислородом» и проявление в его место двух сильно интенсивных полос поглощений в области около 1400 и 1560 см^{-1} , соответствующие симметричному и асимметричному валентным колебаниям карбоксильной группы указывает на мостиковую природу карбоксилатного лиганда и подтверждает, что гетерометаллические оксокарбоксилаты имеют μ_3 -оксокластерную структуру.

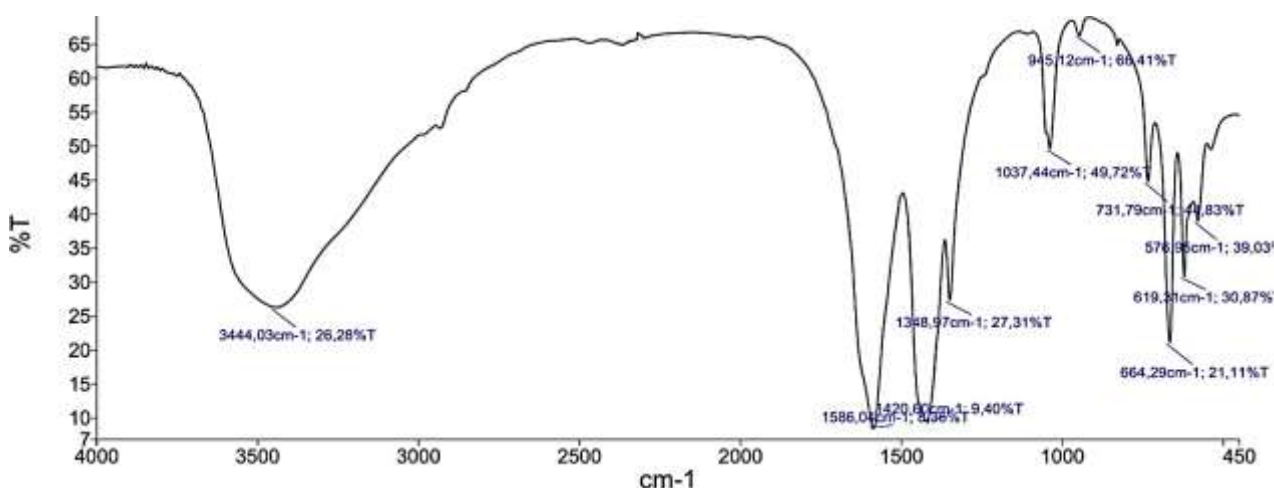


Рис. 4. ИК-спектр $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установлено, что колебания связей или групп с участием с разными гетерометаллами M очень слабо влияют на общий вид ИК-спектра исследуемых соединений. Это влияние трудно обнаружить, даже с помощью метода изотопного замещения. Для решения этой проблемы колебательные спектры синтезированных нами гетерометаллических карбоксилатных комплексов были рассчитаны с использованием метода квантово-химических вычислений и сопоставлены со спектрами, измеренными экспериментально. Расчеты проводились с использованием гибридного метода теории функционала плотности DFT/B3LYP в программном пакете Gaussian 09W с использованием базиса 3-21G.

Анализ результатов теоретически рассчитанных и экспериментально измеренных ИК-спектров исследуемых веществ показал, что они практически совместимы между собой.

Диапазоны поглощения, соответствующие колебаниям $\omega(\text{Fe}_2\text{MO})$, $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{карб}})$, $\nu(\text{M}-\text{O}_{\text{центр}})$ и $\nu_{\text{ас}}(\text{Fe}_2\text{MO})$ важны для определения индивидуальности соединений, например, при сертификации их как товары. Так, например для никельсодержащих оксокарбоксилатов $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_2\text{XCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ с $\text{X} =$

⁶ Автор выражает искреннюю благодарность начальнику Центральной научной лабораторией Государственного таможенного комитета Республики Узбекистан, кандидату химических наук, доценту Б.Я. Абдуганиеву за содействие в измерении ИК-спектров соединений.

H, Cl или Br колебание $\nu(\text{M-O}_{\text{центр.}})$ наблюдается при 664, 678 и 680 см^{-1} соответственно. Максимумы указанных полос поглощения в рассчитанном спектре расположены при 647, 661 и 671 см^{-1} , соответственно.

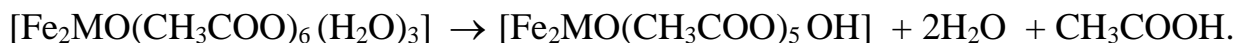
Теоретические расчеты показывают, что расщепление полосы поглощения соответствующей симметричному колебанию $\nu_s(\text{COO})$ мостиковых карбоксильных групп из-за снижения молекулярной симметрии более сильно наблюдается в случае ацетатных комплексов. Таким образом, в экспериментально измеренных и рассчитанных спектрах оксоацетатов, в отличие от галогенацетатов, имеется несколько высоко интенсивных близлежащих максимумов, соответствующие колебаниям $\nu_s(\text{COO})$ каждого из шести ацетатных лигандов в диапазоне 1348–1460 см^{-1} .

Для пиков с наиболее сильной экстинкции разница $\Delta\nu = \nu_{\text{ас}}(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$ в ацетатах, хлорацетатах и бромацетатах составляет 163, 206 и 201 см^{-1} , соответственно. В экспериментально измеренных спектрах эта разница составляет 144, 207 и 205 см^{-1} , соответственно.

Таким образом, квантово-химические расчеты позволили интерпретировать все полосы поглощения, наблюдаемые в ИК-спектрах гетерометаллических оксокарбоксилатов, и подтвердить, что исследованные гетеробиметаллические карбоксилатные комплексы имеют μ_3 -оксокластерную структуру.

Дериватографический анализ гетеробиметаллических μ_3 -оксокарбоксилатов на основе железа(III). С целью изучения состава, термодинамической устойчивости и кинетической лабильности полученные гетерометаллические оксокарбоксилатные комплексы на основе железа(III) исследованы методами динамической и квазиизотермической дериватографии.

Термолиз всех гетерометаллических комплексов происходит в интервале температур 90 - 350 °С и состоит из нескольких стадий. На первом этапе термолиза происходит удаление от комплексного соединения кристаллизационных молекул во внешней сфере. Установлено, что природа гетерометалла М практически не влияет на термодинамические и кинетические параметры этой стадии. Обнаружено, что природа гетерометалла М существенно влияет на параметры второй стадии термического разложения (110-170 °С), которая по результатам химического и масс-спектрометрического анализа твердых и газообразных продуктов, соответствует следующему уравнению реакции:



В таблице 4 приведены кинетические параметры второй стадии термического разложения гетерометаллических ацетатов.

Анализ значений энергии активации E_a и экспоненциального множителя А, приведенных в таблице 4, показывает, что исследуемые ацетатные комплексы по кинетической устойчивости располагаются в ряду $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} \approx \text{Fe}$.

Таблица 4. Кинетические параметры второй стадии термолиза по уравнению механизма сжимающейся сферы гетероциклических аква-ацетатов состава $[\text{Fe}_2^{+3}\text{M}^{+2}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

№	M	E_a , кЖ/моль	$\lg A$	Интервал степени превращения α , %
1	Ni	$42,4 \pm 2,4$	$19,8 \pm 1,0$	8 - 81
2	Co	$40,0 \pm 0,4$	$18,9 \pm 0,5$	5 - 53
3	Mn	$31,3 \pm 2,2$	$14,2 \pm 1,0$	16 - 90
4	Fe	$30,8 \pm 0,4$	$13,9 \pm 0,4$	9 - 86

Термолиз гетерометаллических аква-оксо-ацетатов в квазиизотермическом режиме показывает, что термодинамическая стабильность, определяемая значением температуры второй стадии квазиравновесного процесса термического разложения, также зависит от природы гетерометалла и соответствует ряду кинетической устойчивости. Следует отметить, что обнаруженные ряды устойчивости исследуемых соединений в зависимости от природы гетерометалла M хорошо согласуются с таковыми, наблюдаемыми в магнетохимических (ряд изменения параметра J_2) и ЯГР спектроскопических (ряд изменения параметра к.р.) исследованиях.

По результатам химического анализа предполагалось, что некоторые из синтезированных комплексных соединений могут иметь кристаллизационные молекулы во внешней сфере. Дериватографические исследования позволили однозначно ответить на этот вопрос. Установлено, что термическое разложение веществ, предположительно содержащих кристаллизационных молекул, начинается при более низкой ($100\text{ }^\circ\text{C}$) температуре, чем соединения без них, и по убыли массы соответствует удалению внешнесферных молекул от комплекса. Для примера на рис. 6 показаны дериватограммы гетерометаллических пиридин-ацетатных комплексов, с содержанием (а) и без содержания (б) кристаллизационной молекулы пиридина во внешней сфере.

Заключительная стадия термического разложения комплексов в воздушной атмосфере оказалась экзотермической и состояла из ряда взаимно перекрывающихся процессов. Конечными твердыми продуктами термического разложения гетерометаллических карбоксилатных комплексных соединений ($T_{\text{кон.}} = 350\text{ }^\circ\text{C}$) оказались не механическая смесь оксидов железа(III) и M(II), а высококачественные, монодисперсные шпинельные ферриты состава Fe_2MO_4 , которые широко применяются в качестве магнитных-диэлектриков и носителей информации высокочастотной техники.

Электропроводность растворов трехъядерных оксокарбоксилатных комплексов. Определение электропроводности μ_3 -оксокарбоксилатных комплексов 3d-металлов в пиридине, хинолине, лутидине, диметилформамиде и водных растворителях показало, что эти соединения можно разделить на две группы. Первая группа состояла из гетерометаллического ацетата,

монохлорацетата и трихлорацетата, и было замечено, что их растворы в указанных органических растворителях не проводят электричество.

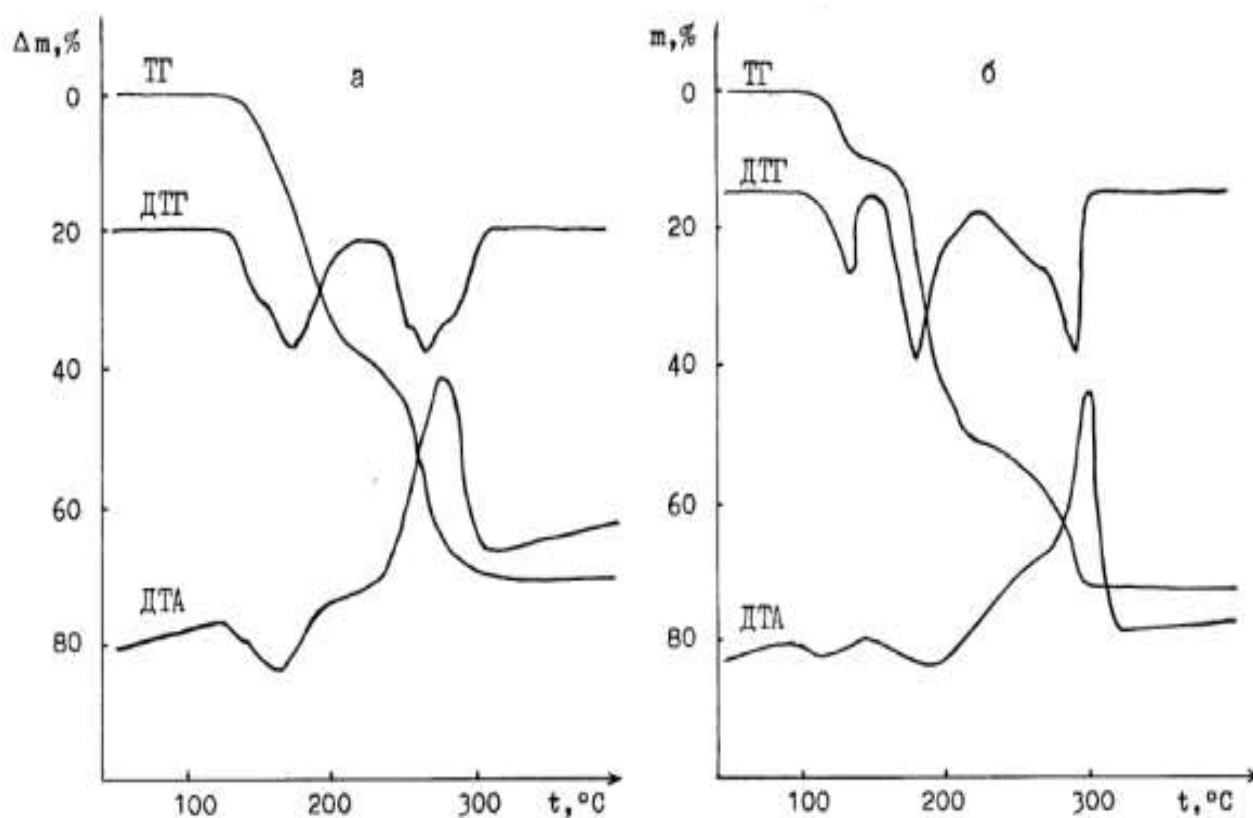


Рис. 6. Дериватограммы комплексов состава $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3] \cdot n\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$: а) $\text{M}=\text{Mn}$, $n = 0$; б) $\text{M}=\text{Ni}$, $n = 1$. Открытый керамический тигель; масса образца = 100 мг; скорость нагрева 2,5 град/мин.

Установлено, что молярная проницаемость этой группы комплексных соединений в различных органических растворителях не превышает $2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Тот факт, что гетерогенные ацетаты имеют такое низкое значение молярной проводимости, означает, что они не являются электролитическими и достаточно чистыми, а измеренные значения дает возможность использовать эти соединения при сертификации как товары.

Вторая группа включает монобромацетаты $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_2\text{BrCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ и монойодацетаты $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_2\text{ICOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$, а также все аминокислотные комплексы (где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ или Zn). Растворы этих соединений в пиридине и хинолине обладают аномально высокой электропроводностью. Неожиданно высокая электропроводность для гетерометаллических оксоцентрированных карбоксилатов объясняется реакцией не только ионами металлов, но и с галогенированными алкильными группами монобромацетатных (или монойодацетатных) лигандов в комплексе с азотным гетероциклом и дальнейшей диссоциацией полученного продукта.

Таким образом, проведенные кондуктометрические исследования позволили сделать вывод, что все изученные трехъядерные гетеробиметаллические карбоксилатные комплексные соединения достаточно стабильны в растворе.

В главе III, озаглавленной «**Изучение возможности практического применения синтезированных карбоксилатов, их разработка и классификация в качестве товаров**», описаны результаты исследований показывающие возможности применения гетерометаллических μ_3 -оксокарбоксилатов железа (III), являющиеся исходными материалами для производства ферритов шпинельного типа, которые широко используются в электротехнике, как стимуляторы роста и повышения урожайности хлопчатника, использования в качестве биостимуляторов при кормлении мясных цыплят, а также классификация данных соединений - как товары, согласно правилам ТН ВЭД.

Исследования методами термического анализа, рентгеновской дифракции, ЯГР-спектроскопии и магнитометрии показали, что гетерометаллические оксо-ацетатные комплексы на основе железа(III) состава $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются наиболее удобным и недорогим сырьем для производства шпинельных ферритов высокого качества среди синтезированных гетерометаллических μ_3 -оксокарбоксилатов. С целью установления оптимальных условий синтеза ферритов были изучены термолиз аква-ацетатных комплексов при различных температурах и времени. Измерения магнитных свойств (H_c и σ) полученных порошков показали, что термическая обработка соединений при 400–450 °С в течение 20–90 мин приводит к образованию монодисперсных порошков шпинельных ферритов с воспроизводимыми свойствами без мешающих примесей. На основе этого был разработан низкотемпературный и эффективный способ получения ферритов шпинельного типа (А.с. № 1352761 от 15.07.1987).

Биостимулирующее действие гетерометаллических оксо-карбоксилатов на сельскохозяйственные культуры. Первоначально, в лабораторных условиях было изучено влияние всех водорастворимых синтезированных гетерометаллических оксо-карбоксилатов на основе железа (III) на энергию прорастания и всхожесть семян сельскохозяйственных культур, в том числе хлопчатника. Из них ацетатный комплекс $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с условным товарным названием «Асфер-Н» и эквимольной смеси глицинатных комплексов $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{GLy})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ и $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Zn}^{2+}\text{O}(\text{GLy})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ с названием «Асглифер-РН» в виде 0,01% водных растворов показали наилучшую биостимулирующую активность. С целью изучения влияния указанных биостимуляторов на рост, развитие и урожайность хлопчатника, в первом этапе (2017-2019 гг.), на испытательных полях Ферганского филиала Научно-исследовательского института хлопководства, семеноводства и агротехнологии Узбекистана, а затем (2018-2020 гг.) на хлопковых полях с суммарной площадью 543,3 га в фермерских хозяйствах «Мухаммадусмон орзуси», «Рузматали Хамраев ерлари» «Хумо», «Турамкургони издошлари», «Корапулат тонги», «Кашкаробод даласи», «Мужиза сарчашмаси»

Мархаматского и Джалакудукского районов Андижанской области провели полевые испытания.

Установлено, что при опрыскивании хлопчатника 0,01%-ным водным раствором «Асфер-Н» и «Асглифер-РН» из расчета 100 л/га, оба препарата практически одинаково влияют на развитие хлопчатника в разные годы: относительный прирост средней высоты хлопчатника составляет 5,5-6,3 см (2,6-3,7 %) по сравнению с контролем (вода), повышение урожайности ростков на 19-23 %, количества урожайных элементов на 19,1-23,1 %, количества зрелых коробочек на 5.2-13.5 %.

При испытании исследуемых биостимуляторов на урожайность было установлено, что средняя масса в одном раскрытом коробочке составляла 4,4-4,8 г в контроле, 4,7-5,1 г в вариантах, обработанных препаратом «Асфер-Н» и «Асглифер-РН». Урожайность относительно контроля выросла до 4,9 - 5,1 ц/га, а валовая урожайность составила от 35,9 до 40,6 ц/га в зависимости от степени плодородия земли.

Следует отметить, что новые биостимуляторы «Асфер-Н» и «Асглифер-РН», предлагаемые для практического использования, являются недорогими экологически чистыми комплексными соединениями, которые синтезируются практически в одну стадию при взаимодействии ацетатов или глицинатов натрия в водной среде с солями биогенных металлов железа, никеля и цинка. По предварительным оценкам, средняя стоимость 1 кг стимулятора «Асфер-Н» составляет 60000 сумов, в то время как «Асглифер-РН» стоит около 100000 сумов (стоимость глицината натрия выше по сравнению с ацетатом). Однако нет необходимости отделять «Асглифер-РН» от реакционной смеси в твердом состоянии, что упрощает технологию его применения на практике.

Применение новых биостимуляторов «Асфер-Н» и «Асглифер-РН» приводят повышению урожайности хлопка сырца на 2,8-3,2 ц/га по сравнению с известным железосодержащим биостимулятором «МАКСИТ-1». На площади 540,3 га хлопковых полей вышеуказанных фермерских хозяйств достигнута экономический эффект на 1 миллиард 10,5 миллион сумов, что составляет повышение рентабельности на 18-20%.

Использование гетерометаллических оксокарбоксилатов в качестве стимуляторов при кормлении мясных цыплят. Опыты по изучению влияния гетерометаллических оксокарбоксилатов с высокой биологической активностью на увеличение живой массы цыплят проводились на птицефабриках «Аввал насли парранда» в Ферганском районе и «Дустлик» в городе Куvasой Ферганской области.

Вылупившиеся цыплята-бройлеры с почти одинаковой живой массой были разделены на 13 групп по 10 цыплят в каждой. Первую группу цыплят из контрольной группы кормили комбикормом в течение 6 недель. К корму цыплят второй группы (эталонная) добавляли 1 мл биостимулятора «бутамин-О» из расчета на 1 кг комбикорма. Остальные 11 групп цыплят в течение вышеуказанного периода проведения опытов, параллельно кормили с добавлением комплексных соединений из расчета 0,01-0,10 миллимоль на кг комбикорма.

Анализ результатов проведенных экспериментов на обеих птицефабриках показывает, что все испытанные комплексные соединения обладают сильным стимулирующим действием на увеличение живой массы цыплят по сравнению с контролем и эталоном. Результаты экспериментов, на примере комплекса $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Mn}^{2+}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с добавлением на 1 кг комбикорма от 0,01 ммоль (6,27 мг) до 0,10 ммоль (62,7 мг), показали, что оптимальное количество соединения для добавления в комбикорм цыплят составляет 0,05 ммоль (31,35 мг). При применении количества исследуемого биостимулятора менее 0,05 ммоль прирост живой массы цыплят уменьшился, а выше - практически не изменился.

Обобщение результатов экспериментов, проведенных на обеих птицеводческих фермерских хозяйствах, показало, что среди испытанных 8 гетерометаллических ацетатных и глицинатных комплексов на основе железа(III) наибольшее влияние на прирост живой массы цыплят оказали марганец и цинксодержащие вещества «Асфер-М», «Асглифер-М» и «Асглифер-Р». Новые биостимуляторы «Асфер-М», «Асглифер-М» и «Асглифер-Р» увеличивают живую массу цыплят на 9,1-10,2 %, 9,6-10,9 % и 8,7-9,2 % соответственно, а по сравнению с эталоном на 4,8-6,0 %, 5,3-6,3 % и 4,4-4,7 %.

Значительное повышение эффективности отрасли при применении научных и практических результатов, полученных в наших исследованиях в птицеводстве, подтверждается в справке Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан за № 04 / 032-1149 от 17 марта 2021 г.

Классификация гетеробиметаллических оксо-концентрированных карбоксилатов на основе железа(III). Доказано, что биологическая активность гетеробиметаллических оксо-центрированных комплексов положительно влияет не только на рост и урожайность хлопчатника, но и продуктивность других растений. Кроме того, было обнаружено, что эти соединения увеличивают живую массу цыплят. Кроме того, некоторые из синтезированных карбоксилатов используются в качестве исходного сырья при производстве магнитных материалов - ферритов, которые используются как носители информации и материалы высокочастотной техники. Также, эти соединения оказались начальными структурными блоками в производстве металлоорганических каркасных полимеров, которые оказались перспективными катализаторами и сильными адсорбентами некоторых газов и органических веществ, применяющихся при их хранении. Таким образом, отнесение гетерометаллических оксо-центрированных карбоксилатов только к биостимуляторам, согласно Товарной номенклатуре Внешне экономической деятельности (ТН ВЭД) приводит к отрицанию других их товарных свойств.

С учетом этого синтезированные оксокарбоксилированные карбоксилатные комплексы были классифицированы по химическому составу и им предложены следующие товарные коды по номенклатуре товаров ВЭД:

- для монометаллических трехъядерных оксо-центрированных карбоксилатных комплексов и их производных - 2915 90 000 2;

- для гетеробиметаллических трехъядерных оксо-центрированных карбоксилатных комплексов и их производных - 2915 90 000 3;
- для гетеротриметалльных трехъядерных оксо-центрированных карбоксилатных комплексов и их производных - 2915 90 000 4;
- для оксо-центрированных карбоксилатных комплексов с четырьмя и более ядрами и их производных - 2915 90 000 5.

Предложенные кодовые номера внедрены Государственным таможенным комитетом Республики Узбекистан, Департаментом таможенной экспертизы и товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности, а также справкой Государственного таможенного комитета Республики Узбекистан от 29 января 2021 года № 1/16-038.

Глава IV диссертации, озаглавленная как «**Экспериментальная часть**», описывает реагенты, необходимые для синтеза гетеробиметаллических оксоцентрированных карбоксилатов, и методы синтеза веществ. Приведены структурные и спектральные характеристики каждого полученного соединения. Описаны методы и приемы исследований синтезированных комплексных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований по теме диссертации сформированы следующие общие выводы:

1. Разработаны методы синтеза трехъядерных гетерометаллических карбоксилатных комплексов с смешанными степенями окисления и определены оптимальные условия их разделения.

2. Синтезированы 59 оксоцентрированных карбоксилатов общей формулы $[Fe^{+3}_2M^{2+}O(RCOO)_6L_3] \cdot nL$ и впервые заложена основа новому классу полиядерных комплексных соединений – трехъядерным смешанновалентным гетерометаллическим оксо-центрированным карбоксилатам на основе железа(III).

3. Результаты исследований состава, структур и свойств синтезированных гетерометаллических оксокарбоксилатов с применением методов химического анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии РСА, магнетохимии, ЭПР-, ЯГР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, дериватографии, кондуктометрии подтвердили их μ_3 -оксокластерное строение.

4. Квантово-химическое вычисление параметров молекулярной структуры гетерометаллических μ_3 -оксо-карбоксилатов и сопоставление их с экспериментальными результатами РСА показало, что они удовлетворительно согласуются друг с другом.

5. Измерение магнитной восприимчивости полученных оксокарбоксилатов в интервале температур 78-300 К (в некоторых случаях 1,27-300 К) и теоретический анализ результатов методом ГДФФ показали, что между парамагнитными ионами комплексного соединения имеется внутримолекулярные антиферромагнитные обменные взаимодействия и подтвердило их μ_3 -оксокластерное строение. Было обнаружено, что на

величину параметров антиферромагнитного обмена более сильное влияние оказывает природа гетерометалла М, относительно природы лигандов RCOO⁻ и L.

6. Сильная температурная зависимость и сложность формы спектров ЭПР гетерометаллических оксокарбоксилатов, измеренные в интервале 4.2–300 К, объясняются наличием внутримолекулярного обменного взаимодействия между парамагнитными ионами комплексного соединения.

7. На основе спектроскопических исследований ЯГР было показано, что ионы Fe³⁺ в гетерометаллических μ₃-оксокарбоксилатах находятся в октаэдрическом окружении и в высокоспиновом состоянии. Предложен механизм действия природы гетерометалла и лигандов на величину квадрупольного расщепления. В карбоксилатах с триадой Fe³⁺₂Fe²⁺ было обнаружено что, имеет место делокализация шестого d-электрона иона Fe²⁺ в системе триады d⁵-d⁵-d⁶.

8. Впервые проведенная полная интерпретация ИК-спектров синтезированных гетерометаллических карбоксилатов на основе применяя квантовохимических расчетов колебаний показала изоструктурность соединений и μ₃-оксокластерное строение.

9. Изучение трехъядерных гетерометаллических оксо-карбоксилатов дериватографическим и кондуктометрическим методами анализа показало устойчивость веществ в твердом состоянии и в растворе; установлено, что ряд зависимости изменения термодинамической устойчивости соединений от природы гетерометалла М соответствует обнаруженным результатам магнитохимических и ЯГР-спектроскопических исследований.

10. Разработан высокоэффективный низкотемпературный метод получения шпинельного феррита, который основан на термическом разложении гетерометаллических оксо-ацетатов на основе железа(III).

11. Изучено влияние водорастворимых гетерометаллических карбоксилатов на основе Fe(III) на энергию проростания и всхожесть семян в лабораторных условиях. Установлено, что препараты с наилучшими биостимулирующими действиями, с условными названиями «Асфер-Н» и «Асглифер-РН» оказывают положительное влияние на рост хлопчатника и рекомендованы к применению в сельском хозяйстве.

12. Среди гетерометаллических карбоксилатов «Асфер-М», «Асглифер-М» и «Асглифер-Р», содержащих марганец и цинк совместно с железом, при добавлении в корм цыплят их живая масса увеличивалась на 8,7-10,9 % за 6 недель. Было показано, что использование этих новых стимуляторов в птицеводстве значительно увеличивает рентабельность сектора и рекомендовано для использования в птицеводстве.

13. Гетеробиметаллические карбоксилаты на основе железа(III) как товары классифицированы по химическому составу согласно правил ТН ВЭД следующим образом: для монометаллических трехъядерных оксо-центрированных карбоксилатных комплексов и их производных - 291590 0002; для гетеробиметаллических трехъядерных оксо-центрированных карбоксилатных комплексов и их производных - 2915900003; для

гетеротриметаллических трехъядерных оксо-центрированных карбоксилатных комплексов и их производных - 2915900004; для оксо-центрированных карбоксилатных комплексов с четырьмя и более ядрами и их производных - 2915900005. Предлагаемые кодовые номера рекомендованы Государственному таможенному комитету для использования в практике.

**ONE-TIME SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARDING SCIENTIFIC
DEGREES DSC.03/30.12.2019.K/T.04.02. AT THE
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

ANDIJAN STATE UNIVERSITY

ABDULLOEV SHAKHOBIDIN KHASANBOEVICH

**SOME HETEROMETALLIC BIOLOGICALY ACTIVE CARBOXYLATE
COMPLEX COMPOUNDS BASED ON IRON(III) AND THEIR
CLASSIFICATION**

02.00.09 - Chemistry of goods

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR (DSc)
CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent-2021

Doctoral thesis theme has been registered under number B2021.1.DSc/K102 at the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan.

The dissertation was completed at Andijan State University.

The abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English (summary)) is posted on the website of the Scientific Council (tkti.uz) and the Information and Educational Portal "Ziyonet" (www.ziyonet.uz).

Scientific advisor:	Ibrahim Rakhmanovich Asqarov doctor of chemical sciences, professor
Official opponents:	Makhsumov Abdukhamid Gafurovich doctor of chemical sciences, professor
	Umarov Bako Bafoevich doctor of chemical sciences, professor
	Ziyadullaev Odiljon Egamberdievich doctor of chemical sciences, professor
Leading organization:	Tashkent state technical university

Defense will take place "___" _____ 2021. at "_____" hours at a meeting of the one-time Scientific Council DSc.03/30.12.2019.K/T.04.02 at the Tashkent Chemical-Technological Institute at the Address: 100011, Tashkent, st. Navoi, 32. Tel .: (+99871) 244-79-20; fax: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@tcti.uz.

The thesis is registered at the Information Resource Center of the Tashkent Chemical-Technological Institute (registration number ____). (at the address 100011, Tashkent, Navoi street, 32. Tel .: (+99871) 244-79-20; fax: (+99871) 244-79-17, e-mail: info@tcti.uz.

Abstract of the dissertation is distributed on "____" _____ 2021 y.
(Protocol of the register No. _____ dated "____" _____ 2021 y.)

X.L. Pulatov

Chairman of one-time Scientific Council
on awarding of the scientific degrees,
doctor of chemical sciences, professor

F.B. Yigitaliev

Scientific secretary of one-time Scientific Council
on awarding of the scientific degrees,
doctor of philosophy (PhD) on chemical sciences, docent

Q.M.Karimkulov

Deputy chairman of the Scientific Seminar under
one-time Scientific Council on awarding of scientific
degrees, doctor of technical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research is to develop methods of synthesis, isolation, study of the properties of heterometallic oxo-centered carboxylates based on iron (III) and the creation on their basis of new biostimulants containing biogenic metals, as well as their classification according to the CN FEA.

The object of the research is tricyclic heterometallic oxo-centered carboxylate complex compounds based on iron (III), their biostimulating effect on cotton and the effect on the change in live weight of chickens.

The scientific novelty of the dissertation research is as follows:

methods for the synthesis of heterometallic trinuclear carboxylate complexes with a mixed oxidation state were developed for the first time;

59 heterometallic oxo-centered carboxylate complexes based on iron (III) of the general formula $[\text{Fe}^{+3}_2\text{M}^{2+}\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]\cdot n\text{L}$ (where $\text{M} = \text{VO}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ or Zn ; $\text{R} = -\text{CH}_3, -\text{C}_2\text{H}_5, -\text{CH}_2\text{Cl}, -\text{CH}_2\text{Br}, -\text{CH}_2\text{J}, -\text{CCl}_3, \text{C}_5\text{H}_5\text{NCH}_2-, -\text{CH}_2(\text{NH}_2), \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)-, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)-, (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-, n\text{-Fc}(\text{CSNH}_2)-\text{C}_6\text{H}_4-$; $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{C}_7\text{H}_9\text{N}, \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$) and for the first time a new class of polynuclear complex compounds was founded;

a quantum-chemical calculation of the geometric parameters of the molecular structures of the synthesized heterometallic μ_3 -oxo-carboxylates was carried out; it was found that the calculated data are in satisfactory agreement with those experimentally measured by the XRD method;

the presence of intramolecular antiferromagnetic exchange interactions and the μ_3 -oxocluster structure of substances were substantiated on the basis of measuring the EPR spectra and magnetic susceptibility of the obtained oxo-carboxylates in a wide temperature range;

based on NGR spectroscopic studies of heterometallic μ_3 -oxo-carboxylates, it was established that Fe^{3+} ions are in an octahedral environment in a high-spin state; the mechanism of the influence of the nature of heterometals and ligands on the value of quadrupole splitting was revealed;

for the first time using quantum-chemical calculation of IR spectra of synthesized carboxylates, their isostructurality and μ_3 -oxocluster structure are shown;

on the basis of derivatographic and conductometric analysis, a number of influence of the nature of heterometallic M on the stability of trinuclear heterometallic oxo-carboxylates in the solid state and in solution was determined.

Implementation of research results. Based on the obtained scientific results on the synthesis and study of some heterometallic biologically active carboxylate complex compounds based on iron (III) and according to their classification:

biostimulants "Asfer-N" and "Asglifer-RN", created on the basis of heterometallic complexes that increase cotton yields, have been tested on 543.3 hectares of cotton fields of farms in the Andijan region and the Fergana Scientific Experimental Station of the Research Institute of Breeding, Seed Production and Agricultural Technologies of Cotton Growing (Reference Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan No. 04/032-268 dated April 24, 2021). As a result, it was

possible to obtain an additional yield of 4.9-5.1 c/ha and achieve economic efficiency of 1010.5 million soums;

created biostimulants "Asfer-M", "Asglifer-M" and "Asglifer-R" based on acetate and glycinate complexes containing iron, manganese and zinc, increasing the live weight of chickens, were introduced into the practice of poultry farming in the Fergana region (Reference from the Ministry of Agriculture Republic of Uzbekistan No. 04 / 032-1149 dated March 17, 2021). As a result, the live weight of chickens increased by 8.7-10.9%;

developed commodity codes for the commodity nomenclature of foreign economic activity for monometallic trinuclear oxo-centered complexes and their derivatives - 2915900002, for heterobimetallic trinuclear oxo-centered carboxylate complexes and their derivatives - 2915900003, for heterotrimetallic oxo-centered complexes and their derivatives - 2915900003, for heterotrimetallic oxo-centered complexes¹⁵ oxo-centered carboxylate complexes and their derivatives - commodity codes 2915900005 have been introduced into the State Customs Practice (Reference of the State Customs Committee of the Republic of Uzbekistan dated January 29, 2021, No. 1/16-038). As a result, some monometallic, heterobimetallic, heterotrimetallic three-, four- and more-nuclear oxo-centered carboxylate complexes and their derivatives were classified;

The structure and volume of dissertation. The content of the thesis consists of an introduction, four chapters, conclusion, bibliography and appendices. The volume of the thesis is 200 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Абдуллаев Ш.Х. Темир(III) асосидаги оксо-марказлашган гетеробиметаллик карбоксилат комплексларнинг синтези, хоссалари, синфланиши ва сертификатланиши. Монография.-Андижон: Step by step print, 2019.- 136 б.

2. Асқаров И.Р., Абдуллоев О.Ш., Абдуллаев Ш.Х. Анализ колебательных спектров ферроцена и некоторых его производных на основе квантово-химического расчёта. Илмий хабарнома// Андижон, 2017 й. 4-сон 25-31 б. (02.00.00; №13)

3. Абдуллоев О.Ш., Асқаров И.Р., Абдуллоев Ш.Х. Синтез, ИК- и масс-спектры гетеробиметаллического оксоферроценкарбоксилата $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{FcCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ Научный журнал Universum: Химия и биология //Москва 2018 г. №5 (47). (02.00.00; №2)

4. Асқаров И.Р., Абдуллоев О.Ш., Абдуллоев Ш.Х. Квантово-химический расчёт молекулярной структуры гетероядерных μ_3 -оксоцентрированных карбоксилатов $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ Научный журнал Universum: Химия и биология// Москва 2018 г. №6 (48) URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6540>. (02.00.00; №2)

5. Абдуллоев Ш.Х. Темир(III) асосидаги уч ядроли гетеробиметаллик оксо-марказлашган карбоксилатларни олиш ва сертификатлаш // Илмий хабарнома. -Андижон, АДУ, 2019, № 3.- 49-57 б. (02.00.00; №13)

6. Саттарова Б.Н., Абдуллоев Ш.Х., Асқаров И.Р., Абдуллоев О.Ш. Товуқ гўшти етиштиришда ферроценилбензой кислоталарнинг ҳосилаларидан самарали биостимуляторлар сифатида фойдаланиш. Илмий хабарнома. - Андижон, АДУ, 2019, № 3.-39-48 б. (02.00.00; №13)

7. Абдуллоев Ш.Х., Асқаров И.Р., Абдуллоев О.Ш. Темир(III) асосидаги гетеробиметаллик оксо-марказлашган уч ядроли карбоксилатларнинг магнетокимёвий хоссалари. АДУ Илмий хабарнома. Серия: Кимё тадқиқотлари. Scientific bulletin. Series: Chemical Research.-Андижон, 2020 / №3 (47).- 30-42 б. (02.00.00; №13)

8. Муминжонов М.М., Абдуллоев О.Ш., Асқаров И.Р., Абдуллоев Ш.Х. Окси- ва карбоксифенил ўринбосарлари тутган ферроцен ҳосилаларининг биостимуляторлик хоссасини ўрганиш. НамДУ илмий ахборотномаси - Научный вестник НамГУ 2020 йил 10-сон.-40-48 б. (02.00.00; №18)

9. Мўминжонов М.М., Асқаров И.Р., Абдуллаев Ш.Х., Абдуллоев О.Ш. Бис-1-(3-карбоксифенил)-1)-(4-оксифенил)-ферроценнинг тузилиши ва олинишини квант-кимёвий метод ёрдамида ўрганиш. Илмий абарнома.Серия: Кимё тадқиқотлари.Scientific bulletin. Series: Chemical Research. 2020 / №3 (47), Андижон, 2020.-93-101 б. (02.00.00; №13)

10. Abdulloev Sh.Kh. Complex thermal analysis of iron(III) based heterobimetal oxoacetates with the products of some heterocyclic ligands. Scientific Bulletin of Namangan State University. 2021. №2. P. 39-46. (02.00.00; №18)

11. Abdulloev Sh. Kh., Askarov I. R., Abdulloev O. Sh. Analysis of ir spectra of hetero-metallic oxo-centered three-core carboxylates based on iron (III) with the involvement of quantum-chemical calculation. ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal. Vol. 11, Issue 2, February 2021. P. 201-213. DOI:10.5958/2249-7137.2021.00329.3 (SJIF 2021: 7.492)

12. Abdulloev Sh. Kh. Electronic paramagnetic resonance spectra of iron (III) based heterobimetallic oxo-carboxilates. FarDU. Ilmiy xabarlar – научный вестник. ФерГУ. 2021. №1. P. 40-45. (02.00.00; №17)

II бўлим (II часть; part II)

1. Якубов Х.М., Насонова Т.А., Абдуллаев Ш.Х., Фишер В.Р., Зеленцов В.В. Способ получения шпинельных ферритов стехиометрического состава Авторское свидетельство СССР № 1352761 от 15.07.1987 года.

2. Абдуллаев Ш.Х., Насонова Т.А., Якубов Х.М., Джафаров М.И., Шукуров М.Ш., Худододов М.Х. Стимулятор прорастания семян хлопчатника Авторское свидетельство СССР № 1477275 от 07.05. 1989 года.

3. Абдуллаев Ш.Х., Насонова Т.А., Якубов Х.М., Джафаров М., Шукуров М. Эффективные стимуляторы хлопчатника. Сельская жизнь. 1990, вып.3. -С. 29.

4. Абдуллаев Ш.Х., Абдуллаев О.Ш. Электропроводность растворов трехъядерных карбоксилатных комплексов 3d-металлов на основе железа (III). Научный вестник Андижанского государственного университета. № 3, 2010. - 25-28 с.

5. Абдуллаев Ш.Х., Давронов К.С., Абдуллоев О.Ш., Кучкаров К.К. Гетеробиметаллические трехъядерные ацетатные комплексы на основе железа(III) как стимуляторы прорастания семян бобовых. ЎзМУ илмий хабарлари. (Научный вестник Национального университета Узбекистана). - Махсус сон- 2011. 48-49 с.

6. Абдуллаев О.Ш., Асқаров И.Р., Абдуллаев Ш.Х., Абдуллаев Т.Х. Глициннинг оралиқ металллар билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларини синтези ва уларнинг стимуляторлик таъсири. Илмий хабарнома. Андижон, АДУ. 2014, № 1.-46-50 б.

7. Абдуллаев О.Ш., Асқаров И.Р., Абдуллаев Ш.Х., Абдуллаев Т.Х. Квантово-химический расчет структуры и колебательного спектра гетероядерного глицинового μ_3 -оксокластера $[\text{Fe}^{3+}_2\text{Ni}^{2+}\text{O}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 1/4 (2016). - Душанбе: «Сино», 2016.- 80-88 с.

8. Askarov I., Abdulloev Sh. Otakhonov K., Khozhimatov M., Abdugapparov F., Khozhimatova D. Synthesis of p-ferrocenylbenzoic acid

derivative with thiourea. Journal of Critical Reviews.-Vol.7, Issue 4, 2020.- 341-346 p. <http://dx.doi.org/10.31838/jcr.07.04.66> (SNIP 2020: 2,167)

9. Muminjonov M.M., Abdulloev O.Sh., Abdulloev Sh.Kh., Askarov I.R. Diazotization of p- and m-ferrotsenylbenzoic acids with p-aminophenol and study of the effect of solutions on product yield. Central asian journal of medical and natural Sciences.- Volume: 01 Issue: 03 | Sep-Oct 2020.-1-8 p. <http://centralasianstudies.org/index.php/CAJOTAS/>.

10. Yakubov Kh.M., Abdullaev Sh., Kh., Nasonova T.A. Thermal Analysis of heteronuclear carboxylates clusters with general formula $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]$ 31st IUPAC Congress, Sofia, July 13-18, 1987. - P. 148.

11. Воронкова В.К., Мосина Л.В., Яблоков Ю.В., Абдуллаев Ш.Х., Жемчужникова Т.А., Зеленцов В.В., Якубов Х.М. Воздействие на природу магнетизма некоторых гетеровалентных кластеров В кн.: Применение магнитного резонанса в народном хозяйстве . – Казань, 1988. - С. 48.

12. Воронкова В.К. Мосина Л.В., Яблоков Ю.В. Зеленцов В.В., Абдуллаев Ш.Х., Фишер В.Р. Антисимметричный обмен в некоторых трехъядерных карбоксилатах хрома. В кн.: V Всесоюз. совещ. “Спектроскопия координац. соединений”. – Краснодарь, 1988. -С.155.

13. Воронкова В.К. Мосина Л.В., Яблоков Ю.В., Зеленцов В.В., Абдуллаев Ш.Х., Насанова Т.А., Якубов Х.М. ЭПР обменно-связанной пары Fe(III)-Fe(II) гетеровалентом ацетате $[\text{Fe}_2\text{MgO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ В кн.: V . Всесоюз. совещ. “Спектроскопия координационных соединений”. – Краснодарь, 1988. -С.156.

14. Абдуллаев Ш.Х., Фишер В.Р., Насанова Т.А. Кондуктометрическое изучение растворов трехъядерных кластеров переходных металлов В кн.: Комплексообразование в растворах Душанбе, 1990, С. 161-167.

15. Абдуллаев Ш.Х., Фишер В.Р. Насанова Т.А. Некоторые прикладные аспекты оксокарбоксилатных кластеров 3d-металлов на основе железа В кн.: Координационные соединения. Аспекты их применения. Част. 1., Душанбе, 1991. С. 63-69.

16. Насанова Т.А., Митрофанова И.К., Абдуллаев Ш.Х., Якубов Х.М., Зеленцов В.В., Фишер В.Р. Гетероядерные обменные оксоацетатные кластеры железа и магния. В кн.: Тез. Докл. XVII всесоюз. Чугаевского сов. по химии комплексных соединений. Ч.3. 29-31 мая 1990. - С.400

17. Воронкова В.К., Мосина Л.В., Яблоков Ю.В., Абдуллаев Ш.Х., Жемчужникова Т.А., Зеленцов В.В., Якубов Х.М. ЭПР некоторых гетеровалентных трехъядерных карбоксилатов 3d-ионов. В.кн.: Тезисы докладов XVII всесоюз. Чугаевского сов. по химии комплексных соединений. Ч.3. 29-31 мая 1990 – С. 23-24.

18. Насанова Т.А., Абдуллаев Ш.Х., Якубов Х.М., Джафаров М.И., Шукуров М.Ш., Худододов М. Влияние гетероядерных оксокарбоксилатных соединений переходных металлов на энергию прорастания и всхожесть семян хлопчатника. В кн.: Физиология семян формирование, прорастание и прикладные. аспекты. - Душанбе: Дониш, 1990. – С. 289-294.

19. Абдуллаев Ш.Х. Термоаналитические свойства гомо- и гетероядрных оксоацетатных комплексов железа (III) и хрома (III) Фан ва техника ютуқлари ишлаб чиқаришга// Халқаро илмий-амалий анж. Маърузалар қисқача баёни: Андижон, 1994, 79-б.

20. Абдуллаев Ш.Х., Якубов У.М., Абдуллаев Т.Х. Некоторые особенности синтеза физиологически активных гетероядерных глициновых оксо-комплексов с триадами Fe₂M. В сб.: Проблемы бионеорганической химии// Материалы II Международной конференции: 1-часть, г. Наманган, 23-24 ноября 1998, 83-85стр.

21. Юлдашева Н., Абдуллоев Ш.Х., Туробов Н. Глицин перхлоратининг Fe(III) ва M(II) ионлари билан ҳосил қилган μ₃-оксо-комплексларининг инфракизил спектрлари. XXI аср фани: муаммолар ва ечимлар. - Иқтидорли талабалар ва ёш олимлар илмий анжумани материаллари.-Андижон, 2002 йил, 35-38 б.

22. Абдуллаев Ш.Х. Fe(III) ва Mn(II) гетероядроли μ₃-оксо-гексаацетатининг ҳайвонлар тирик вазини ортишига таъсири. Фарғона водийсининг ўсимлик ва шайвонлар дунёси ва улардан оқилона фойдаланиш муаммолари// Регионал анжуман материаллари: Андижон, 1999, 87-бет.

23. Абдуллаев Ш.Х., Усмонова Х., Каримов А., Якубов У.М. Fe(III) асосида биологик фаол гетероядроли монохлорацетат комплекс бирикма синтези ва тадқиқоти. Фарғона водийсининг ўсимлик ва ҳайвонлар дунёси ва улардан оқилона фойдаланиш муаммолари// Регионал анжуман материаллари: Андижон, 1999, 88-б.

24. Абдуллаев Ш.Х., Якубов У., Абдуллаева Д. Fe(III) асосида 3d-металлар гетероядроли μ₃-оксо-ацетат комплексларининг чигитни униб чиқишига стимуляторлик таъсири. СамДУ ёш олимлар илмий назарий анжуман материаллари: Самарқанд, 2000, 71-72 б.

25. Абдуллаев Ш.Х., Юлдашева Н. Оралиқ металларнинг темир(III) асосидаги ацетат комплекс бирикмаларининг инфра қизил спектрлари таҳлили. XXI аср фани: Муаммолар ва ечимлар. Андижон вилояти олий ўқув юртлари иқтидорли талабалари ва ёш олимлари илмий амалий анжумани материаллари Андижон, 2003. - Б.46.

26. Абдуллаев Ш.Х., Абдуғаффоров Ф.С, Ёкубова М. Гетероядроли оксоацетат комплексларда металл ионларининг миқдорини фотометрик аниқлаш. XXI аср фани: Муаммолар ва ечимлар. Андижон вилояти олий ўқув юртлари иқтидорли талабалари ва ёш олимлари илмий амалий анжумани материаллари Андижон, 2003, Б.44.

27. Отахонов Қ.Қ., Абдуллаев Ш.Х.. $[Fe_2MO(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$ таркибли бирикмаларнинг комплекс термик анализи. XXI аср фани: Муаммолар ва ечимлар. Андижон вилояти олий ўқув юртлари иқтидорли талабалари ва ёш олимлари илмий амалий анжумани материаллари Андижон, 2003, Б.45.

28. Абдуллаев Ш.Х. Темир(III) асосидаги 3d-металларнинг гетероядроли иодацетат комплексларидан ферритлар олиш "Илмий ва

услугий тадқиқотдан амалиётга" мавзусидаги илмий услубий конференция материаллари. Андижон, 2007 йил 25-26 май.-235 б.

29. Абдуллаев Ш.Х., Абдуллаев О.Ш., Қамбарова З. Ғўза чигитини ундиришда биостимулятор - темир(III) ва никель(II) гетероядроли гексаацетат комплекси эритмасини тайёрлашнинг янги усули. "Физикавий-кимёвий биология ва биотехнологиянинг истиқболлари" мавзусидаги илмий-амалий анжуман материаллари// Андижон. 2007 й. 134-135 б.

30. Абдуллаев Ш.Х. Темир(III) асосидаги 3d-металларнинг карбоксилли гетероядроли комплекс бирикмаларини кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш муаммолари "Товарларни кимёвий таркиби асосида таснифлаш ва сертификатлаш" мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси материаллари.-Андижон, 20-21 май 2008 й.-51-53 б.

31. Абдуллаев Ш.Х., Насонова Т.А., Абдуллаев Т.Х. Электропроводимость растворов трехъядерных карбоксилатных комплексов переходных металлов. Материалы республиканской конференции «Проблемы современной координационной химии». 13-14 января 2011 г., Душанбе. -199-200 с.

32. Абдуллаев Ш.Х., Шахабутдинова В.Ф., Давронов К.С., Абдуллоев Т.Х. Гетероядерные ацетатные комплексы на основе железа(III) как стимуляторы прорастания семян бобовых. Материалы республиканской конференции «Проблемы современной координационной химии» 13-14 января 2011 г., Душанбе. -197-199 с.

33. O'smonova U.O', Abdullayev Sh.X. D-metallar karboksilat kompleks birikmalarining sinflanishi. Товарларни кимёвий таркиби асосида синфлаш ва сертификатлаш муаммолари ва истиқболлари IV халқаро илмий амалий конференция материаллари. 2015 йил 14 май. –Тошкент: Фан ва технологиялар маркази типографияси, 2015.-219-221 б.

34. Аскарлов И.Р., Абдуллоев О.Ш., Абдуллаев Ш.Х. Анализ результатов квантово-химических расчетов геометрических и энергетических характеристик молекулы ферроцена. В кн. Актуальные проблемы отраслей химической технологии.-Материалы международной научно-практической конференции.-Бухара, 10-12 ноября 2015 года, 292-293 с.

35. Абдуллоев О.Ш., Абдуллоев Ш.Х., И.Р.Аскарлов, Абдуллаев Т.Х. Особенности молекулярной структуры гетероядерных μ_3 - оксоцентрированных карбоксилатов $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ на основе квантово-химического расчета Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» // Душанбе. 2018 г. 28 май. 97-99 стр.

36. Абдуллоев О.Ш., Абдуллоев Ш.Х., И.Р.Аскарлов, Т.Х. Абдуллаев Анализ колебательных спектров ферроцена и некоторых его производных на основе квантово-химического расчёта Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» // Душанбе 2018 г. 28 май. 99-103 стр.

37. Asqarov I.R., Abdulloyev O.Sh., Abdullayev Sh.X., Mo'minjonov M.M., Abdullayev T.H. $[\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ geteroyadroli μ_3 -oksomarkazli karboksilatlar molekulyar strukturasi kvant-kimyoviy hisoblash. *Tovarlar kimyosi muammolari va istiqbollari Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to'plami*. – Andijon, 2018 y. 4-5 sentabr. 81-82 b.

38. Асқаров И.Р., Абдуллоев О.Ш., Абдуллаев Ш.Х. $[\text{Fe}^{+3}_2\text{Ni}^{+2}\text{O}(\text{FcCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ таркибли уч ядроли гетеробиметаллик μ_3 -оксо-ферроценилкарбоксилат синтези ва унинг таркиби ва тузилишини ўрганиш. “Товарлар кимёси муаммолари ва истикболлари” Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Андижон, 2018й. 4-5 сентябр. 87-89 б.

39. Otaxonov Q.Q., Mo'minjonov M.M., Asqarov I.R., Abdullayev Sh.Kh. Bis-1 –(4-karboksifenil)-1'-tiokarboksamidferrotsenning tuzilishini kvant-kimyoviy hisoblash metodi bilan asoslash. Академик О.С.Содиқов хотирасига бағишланган “Биоорганик кимё фани муаммолари” мавзуидаги IX Республика ёш кимёгарлар конференция материаллари. III том. Наманган, НамДУ. 2019 йил 29-27 апрель.-226-227 б.

40. Саттарова Б.Н., Асқаров И.Р., Абдуллаев Ш.Х. Проблемы сертификации куриного мяса. Сборник материалов I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях». Фергана, ФерПИ. 2019, 24-25 май. -302-305 с

41. Саттарова Б.Н., Асқаров И.Р., Абдуллаев Ш.Х. Товуқ гўштининг кимёвий таркиби ва хусусиятлари. Сборник материалов I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях». Фергана, ФерПИ. 2019, 24-25 май. -306-307 б.

42. Отахонов Қ., Абдуллаев Ш.Х., Хожиматов М.М. Ферроценбензой кислотаси асосида синтез қилинган препаратларни биологик фаоллигини ўрганиш. Сборник материалов I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы внедрения инновационной техники и технологий на предприятиях по производству строительных материалов, химической промышленности и в смежных отраслях». Фергана, ФерПИ. 2019, 24-25 май. – 301-302 б.

43. Абдуллаев Ш.Х. Синтез и сертификация трехъядерных гетеробиметаллических оксо-центрированных карбоксилатов на основе железа(III) “Кимё ва товарлар кимёси муаммолари ва истикболлари” Мавзусидаги VI- республика илмий-амалий конференция материаллари.- Андижон, АДУ, 2019 йил 18-19 сентябрь.- 124-125 б.

44. Саттарова Б.Н., Абдуллаев Ш.Х., Асқаров И.Р., Абдуллоев О.Ш., Медатов Р.Х. Производные ферроценбензойных кислот - эффективные биостимуляторы в производстве куриного мяса. “Озиқ-овқат хавфсизлиги:

Миллий ва глобал омиллар” мавзусидаги халқаро илмий назарий анжуман материаллари. Самарқанд, СамДУ, 2019, 16-17 октябрь.-89-90 с.

45. Абдуллоев Ш.Х., Асқаров И.Р., Абдуллоев О.Ш., Муминжонов М.М. Синтез, спектральные и квантово-химические исследования моно- и дизамещённых м-ферроценилбензойных кислот XV нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве республики Таджикистан», Душанбе, 24 октября 2019 г.-87-89 с.

46. Абдуллоев Ш. Х., Асқаров И. Р., Абдуллоев О. Ш., Абдухакимов А. Квантово-химический расчет ик спектров оксо-центрированных трехъядерных карбоксилатов на основе железа(III). “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент, ТКТИ, 10 март, 2021.-479-480 с.

47. Абдуллоев Ш.Х., Абдухакимов А., Абдуллаев Ш.Ш. Темир(III) асосидаги гетеробиметаллик аминокислотали оксо-марказлашган комплекс бирикмалар синтезининг такомиллашган усули. “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент, ТКТИ, 10 март, 2021.-525 б.

48. Абдуллоев Ш. Х., Асқаров И. Р., Абдуллоев О. Ш. Темир(III) асосидаги гетерометаллик оксо-ацетатлар юқори сифатли шпинельсимон ферритлар ишлаб чиқаришининг хом ашёси / Материалы Международной конференции по теме «Роль современной химии и инноваций в развитии национальной экономики». Т.1. Фергана, 27-29 май 2021 года. -223-225 с.

49. Асқаров И. Р., Абдуллоев Ш. Х., Саттарова Б.Н. Абдуллоев Ш. Ш. Биоген металлларга тўйинган товук гўнгини экинлар ўғити сифатида қўллаш / Материалы Международной конференции по теме «Роль современной химии и инноваций в развитии национальной экономики». Т.1. Фергана, 27-29 май 2021 года. -369-370 б

50. Абдуллоев Ш. Х., Асқаров И. Р., Саттарова Б.Н. Абдуллоев Ш. Ш. Гетерометаллик оксо-карбоксилатларни гўштдор жўжаларни боқишда стимулятор сифатида қўллаш. / Материалы Международной конференции по теме «Роль современной химии и инноваций в развитии национальной экономики». Т.1. Фергана, 27-29 май 2021 года. -361-362 б.

Автореферат “Андижон давлат университети” таҳририятида таҳрирдан ўтказилди.

Бичими 60x84¹/₁₆. “Times New Roman” гарнитура. Рақамли босма усулда босилди. Шартли босма табағи 3,75. Адади 100. Буюртма №80.

