

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ХОРАЗМ МАЪМУН АКАДЕМИЯСИ

АБДУЛЛАЕВА ЗУБАЙДА ШАВКАТОВНА

**КОБАЛЪТ(II), НИКЕЛЪ(II) ВА МИС(II) НИНГ ФОРМИАТАЦЕТАТЛИ
КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ: СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.01-Ноорганик кимё

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

Тошкент – 2021

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори(PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on chemical sciences**

Абдуллаева Зубайда Шавкатовна

Кобальт(II), никель(II) ва мис(II) нинг формиатацетатли координацион бирикмалари: синтези, тузилиши ва хоссалари 3

Абдуллаева Зубайда Шавкатовна

Формиатацетатные координационные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II): синтез, строение и свойства..... 21

Abdullayeva Zubayda

Formate-acetate complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(II): synthesis, structure and properties 41

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ХОРАЗМ МАЪМУН АКАДЕМИЯСИ

АБДУЛЛАЕВА ЗУБАЙДА ШАВКАТОВНА

**КОБАЛЬТ(II), НИКЕЛЬ(II) ВА МИС(II) НИНГ ФОРМИАТАЦЕТАТЛИ
КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ: СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.01-Ноорганик кимё

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

Тошкент – 2021

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/K168 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Хоразм Маъмун академиясида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар: Кадинова Шахноза Абдухалиловна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Умаров Бако Бафоевич
кимё фанлари доктори, профессор
Ибрагимова Мавлуда Рузметовна
PhD, катта илмий ходим

Етакчи ташкилот: Тошкент Фармацевтика институту

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «11» 11 соат 13⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№99 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24).

Диссертация автореферати 2021 йил «29» 10 кунни тарқатилди.

(2021 йил «29» 10 даги 14 рақамли реестр баённомаси).


З.А. Сманова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор
Д.А. Гафурова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.
Ш.Ш. Даминова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда гетерометалл биядроли янги аралашлигандли координацион бирикмаларни синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини аниқлаш муҳим аҳамият касб этади. Ушбу гуруҳ моддалари орасида люминесцент, стимуляторлик, магнит хоссаларга эга бўлган моддаларнинг бўлиши уларни иқтисодиётнинг турли соҳаларида кенг қўллаш имкониятини яратади. Бундан ташқари, ушбу гуруҳ координацион бирикмалари жуда кўп сонли металл атомлари тутиши ҳисобига алоҳида кластерлар ҳосил қилиш хусусиятига эга бўлиб, турли моддаларни тирик организмларда ташувчилар сифатида ҳам қўлланилади.

Жаҳонда полиядроли гетерометалл координацион бирикмалар синтезини амалга ошириш ва юқори самарали комплекс таъсирга эга биологик фаол моддалар, стимулятор ва инсектицидларни синтез қилишнинг шароитларини оптималлаштириш бўйича изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада ўсимликларнинг вегетатив даврини қисқартириш, уларнинг ҳосилдорлигини оширувчи стимуляторлар ва инсектицидлар яратишнинг илмий ечимларини асослаш, жумладан оралиқ металл ионларини формиатацетатли металлокомплекс бирикмаларини синтез қилишнинг қулай шароитларини ишлаб чиқиш, таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий ҳамда биологик хоссаларини аниқлаш муҳим вазифалардан ҳисобланади.

Республикада ишлаб чиқариш тармоқларини биозарарланишдан ҳимоя қилишга алоҳида эътибор қаратилмоқда, жумладан, зарарли турлар инвентаризация қилиниб, уларнинг вилоятлар кесимида тарқалиш имкониятлари аниқланди, қишлоқ хўжалиги экинларини зарарли ҳашарот ва бошқа инвазив турлардан ҳимоя қилиш усуллари кенг жорий қилинди, уларга қарши экологик тоза ҳамда самарадор препаратлар ишлаб чиқиш ва амалиётга жорий этиш борасида қатор натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «атроф-муҳит ҳолатига зарар етказадиган муаммоларнинг олдини олиш»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, термитларга қарши замонавий кураш чора-тадбирларини ишлаб чиқиш ва иқтисодий жиҳатдан арзон препаратларни яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2019 йил 23 октябрдаги ПҚ-5853-сонли “Ўзбекистон Республикаси қишлоқ хўжалигини ривожлантиришнинг 2020 - 2030 йилларга мўлжалланган стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида” ги ва 12 август 2020 йилдаги ПҚ-4805-сонли “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги Қарорлари ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-

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

хукукий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунё илм-фанида гетерометалл полиядроли координацион бирикмалар кимёси бўйича Нао Ҳ.М., Irene Bräunlich, Christiane Mair, Matthias Bauer, Walter Caseri, B. Dede, Dawe L.N., Swiegers G.F., Chakrabarty R. каби олимлар ишларида кўриб чиқилган. Тадқиқотлар натижасида гомо- ва гетерометалл координацион бирикмалар синтези амалга оширилган, уларнинг тузилиши, кимёвий ва айрим физик хоссалари таҳлил қилинган.

МДХ мамлакатларида координацион бирикмалар ва уларнинг амалиётга тадбиқи бўйича Н.С.Ахмадуллина, С.Е.Нефедов (Одесса), Н.Ю.Козицына (Россия), А.В.Гавриков (Звеногород), Г.В.Цинцадзе (Тбилиси) бошчилигидаги олимларнинг илмий гуруҳлари ва мактаблари шуғулланишган. Олимлар томонидан комплекс бирикмаларнинг тузилиши, таркиби, хоссаси ва биологик фаоллиги бўйича бир қанча ишлар таҳлили амалга оширилган.

Республикада координацион бирикмалар кимёси соҳасида иш олиб борган Н.А.Парпиев, Ш.А.Кадирова, Т.А.Азизов, Х.Т.Шарипов, Б.Б.Умаров, О.Ф.Ходжаев, Ш.Ш.Даминова, З.Ч.Кадирова каби олимларнинг илмий ишларида тиазолин хосилалари, Шифф асослари, олти аъзоли гетероциклик бирикмалар, металл карбоксилатлари билан амидлар асосида координацион бирикмалари синтез қилинган, таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари аниқланган. Келтирилган маълумотларга асосланган ҳолда оралик металллар карбоксилатлари асосида полиядроли координацион бирикмалар синтезини амалга ошириш, олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини таҳлил қилиш кам ўрганилган соҳа эканлиги маълум бўлмоқда. Шунинг учун турли металллар тутган координацион бирикмалар синтезини амалга ошириш ва таҳлиллар ўтказиш ҳам назарий ҳам амалий аҳамиятга эга.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган илмий тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти Хоразм Маъмун академияси илмий-тадқиқот ишлари режасининг ПЗ-2017092435 «Хоразм вилояти шароитида доривор ўсимликларни ўстириш ва улар асосида биологик фаол қўшимчалар ишлаб чиқиш» (2018-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади Co(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатларини s-, p-, d-металл ацетатлари билан полиядроли формиатацетатли координацион бирикмаларини синтез қилиш, таркиб-тузилиш боғлиқликларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

кобальт(II), никель(II) ва мис(II) формиатларининг натрий, калий, кальций, барий, рух, кўрғошин(II), кобальт(II), мис(II) ва никель(II) ацетатлари билан янги координацион бирикмаларини синтез қилиш;

олинган координацион бирикмаларнинг электрон тузилиши, энергетик ва геометрик параметрлари ҳамда реакция қобилиятини замонавий квант-кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

синтез қилинган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий усуллар асосида таҳлил қилиш;

ҳосил бўлган комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари орасидаги боғлиқликни аниқлашда уларни структуравий ва нейтронографик таҳлил натижаларини таққослаш;

янги синтез қилинган моддаларнинг биологик фаоллигини аниқлашда стимуляторлик хоссасини дала шароитида ҳамда инсектицидлик хусусиятини аниқлаган ҳолда, термитларга қарши таъсирини лаборатория шароитида синовдан ўтказиш.

Тадқиқотнинг объекти кобальт(II), никель(II) ва мис(II) формиатлари ва ацетатлари, натрий, калий, барий, кўрғошин ацетатлари ва улар асосида олинган координацион бирикмалар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети қатор оралиқ металллар формиатларининг ацетатлар билан координацион бирикмаларининг синтез қилиш усуллари, таркиби, тузилиши, индивидуаллиги, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини ўрганишдан иборат.

Тадқиқотнинг усуллари: рентгенфазавий таҳлил, ИҚ- ва диффуз қайтарилиш электрон спектроскопияси, рентгенофлуорисцент таҳлил, дифференциал сканирловчи калориметрия, структуравий таҳлил, нейтронография, элемент, энергия-дисперсион, термик анализ, квант кимёвий ҳисоблаш усуллари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор Co(II) , Ni(II) ва Cu(II) нинг формиатацетатли 23 та янги гетерометалл координацион бирикмалари синтез қилинган;

элемент, энергия-дисперсион, рентгенфазавий, термик анализ, электрон, ва ИҚ- спектроскопик усуллар ёрдамида синтез қилинган янги бирикмаларнинг индивидуаллиги ҳамда кристалл ва эритма ҳолатида формиатацетатларнинг оралиқ металл ионларига координацияланиши аниқлаш натижасида қонуниятлар яратилган;

илк бор рентген нурлари дифракциясига асосланган структуравий ва нейтронографик таҳлил усуллари ёрдамида $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ комплексининг кристалл тузилиши аниқланган;

квант-кимёвий усуллар ёрдамида координацион бирикмаларнинг геометрик ва энергетик параметрлари, атомлардаги зарядларнинг тақсимооти, геометрияси ҳамда реакция қобилияти аниқланган;

илк бор Co(II) , Ni(II) ва Cu(II) формиатацетатли комплекс бирикмаларининг барқарорлик константалари аниқланган ва

Co(II)<Ni(II)<Cu(II) қаторида барқарорлик константалари ортиб бориб, Ирвинг-Вильямс қатори қонуниятига мос келиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Co(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатларининг натрий, калий, кальций, барий, рух, кўрғошин(II), кобальт(II), мис(II) ва никель(II) ацетатлари билан янги координацион бирикмаларини синтез қилишнинг оптимал параметрлари аниқланган;

синтез қилинган янги координацион бирикмаларнинг координацион тугунининг тузилиши, лигандларнинг координациялаш марказлари, биологик фаоллик намоён қилиш қобилиятлари аниқланган;

квант-кимёвий ҳисоблашларга асосланган ҳолда синтез қилинган бирикмаларнинг энергетик параметрлари, электрон зичликнинг тақсимланиши, реакция марказлари аниқланган;

буғдой ва ғўзанинг ўсиши, ривожланиши ва ҳосилдорлигига ижобий таъсир кўрсатувчи Co-Cu-NK стимулятори ҳамда термитларга қарши инсектицидлик хусусияти юқори бўлган препарат яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги электрон, ИҚ-спектроскопия, элемент, рентгенфазавий, структуравий, нейтронографик, дериватографик, рентгенфлуорицент ва биологик таҳлил ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашлар каби замонавий тадқиқот усуллари билан исботланган. Хулосалар тажриба натижаларининг таҳлили асосида қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти республикада илк бор Co(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатларининг натрий, калий, кальций, барий, рух, кўрғошин(II), кобальт(II), мис(II) ва никель(II) ацетатлари билан гетерометалл биядроли янги аралашлигандли координацион бирикмаларини синтез қилишнинг оптимал параметрлари аниқлангани, янги комплекс бирикмаларининг таркиби, тузилиши, барқарорлиги ва хоссаларини аниқлаш натижалари ҳамда хулосаларни замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари натижаларига таянган ҳолда амалга оширилганлиги ва координацион бирикмалар кимёсини назарий жиҳатдан янги материалларга бойитганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти қишлоқ хўжалиги экинларини ўстирувчи ва ҳосилдорликни оширувчи юқори самарали стимулятор аниқланганлиги, термитларга қарши инсектицидлик хусусияти юқори бўлган препарат яратилганлиги ва синтез усуллари ҳамда олинган назарий материалларни давлат илмий-техник лойиҳаларни бажаришда қўлланилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Co(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатацетатли янги координацион бирикмаларини синтези ва физик-кимёвий ҳамда биологик хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

Co-Cu-NK стимулятори Хоразм вилояти фермер хўжаликлари майдонларида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2021 йил 07 майдаги 02/025-2014-сон маълумотномаси). Натижада, Co-Cu-NK стимуляторини қўллаш буғдой униб

чиқишини 1-2 кунга тезлаштириш, ҳосил пишиши 7-10 кунга қисқартириш ва ҳосилдорликни 10-15 % га ошириш, шунингдек пахтанинг униб чиқиши 1-2 кунга, ҳосилнинг шаклланиши ва етилиши 5-7 кунга қисқартириш, ҳосилдорликни ўртача 3,4-5,0 % га ошириш имконини берган;

синтез қилинган комплекс бирикмалардан ОТ-Ф7-45 рақамли “Металларнинг янги гетероҳалқали полифункционал биологик фаол лигандлар билан қишлоқ хўжалиги ва тиббиётда қўллаш учун полиэдрининг маълум тузилиш ва функционалликка эга бўлган координацион бирикмаларининг йўналтирилган синтези” мавзусидаги фундаментал лойиҳада координацион бирикмаларни синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2021 йил 8 февралдаги № 89-06-224 - сон маълумотномаси). Натижада, формиатацетатнинг янги координацион бирикмаларини олиш, тузилиши ва хоссаларини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 9 та, жумладан 3 та халқаро ва 6 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 13 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та илмий мақола, жумладан 2 та республика ва 2 та хорижий журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертациянинг таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади.

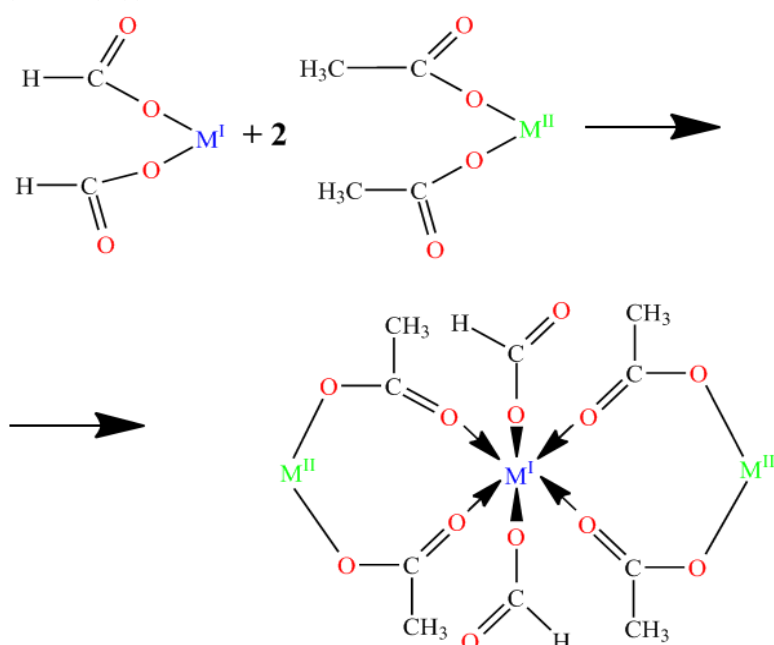
ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги кўрсатилган, тадқиқот мақсади ва вазифалари аниқланган, тадқиқотнинг объект ва предметлари белгиланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мос келиши, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари кўрсатилган, олинган натижаларнинг ишончилиги асосланган, эришилган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти кўрсатилган, тадқиқот натижаларини жорий қилиш рўйхати, нашр этилган ишлар ва диссертация структураси ҳақида маълумотлар берилган.

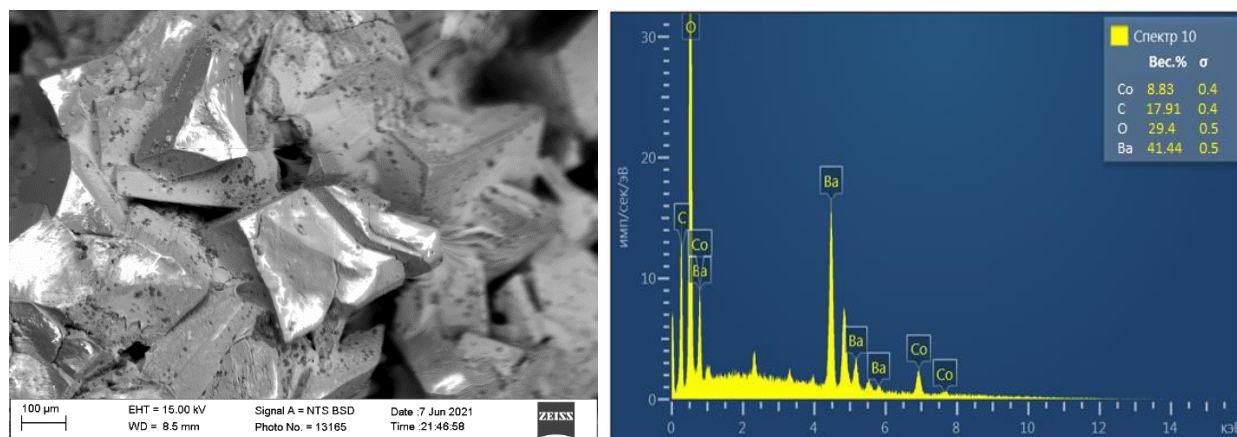
Диссертациянинг **“Оралик металлларнинг гомо- ва гетерометалл полиядроли координацион бирикмалари (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида кобальт, никель ва мис тузларининг ҳосил қилган гомо- ва гетерометалл полиядроли координацион бирикмаларига оид ишлар кўриб чиқилган. Бунда ушбу металлларнинг полидентат лигандлар (комплексонлар, этаноламинлар) билан комплекслари кўрилгани ва карбон кислоталар қаторидаги ҳосилалари билан координацион бирикмалари етарлича ўрганилмаганлиги кўрсатилган.

Диссертациянинг “Кобальт(II), никель(II) ва мис(II) формиатларининг ацетатлар билан координацион бирикмалари синтези (тажриба қисми)” деб номланган иккинчи бобида Co(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатларининг металл ацетатлари билан координацион бирикмаларини синтез қилиш усуллари, сканирловчи электрон микроскопия ёрдамида синтез қилинган бирикмаларнинг элемент тахлили натижалари келтирилган.

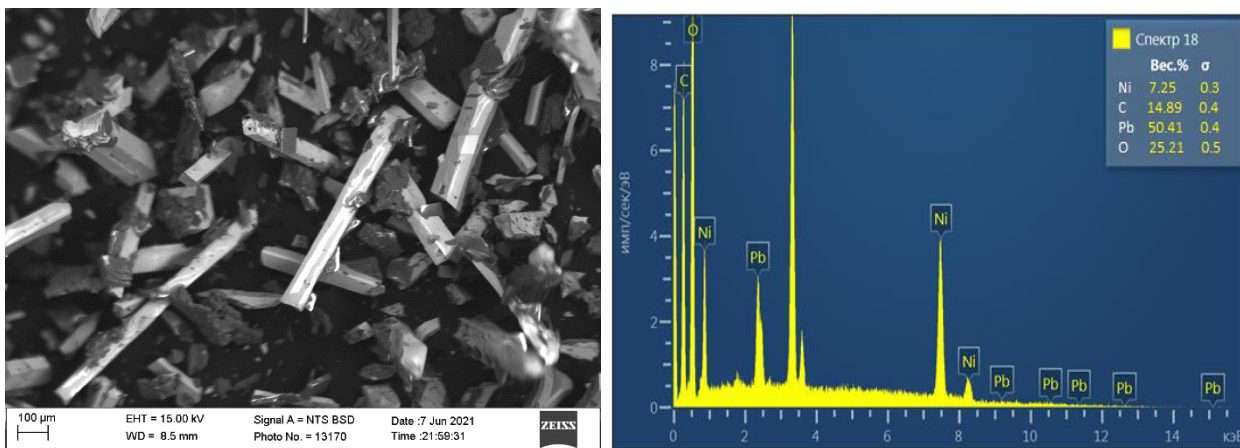
Co(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатларининг Ca, Ba, Co(II), Ni(II), Cu(II) ҳамда Pb(II) ацетатлари билан комплекс бирикмалари синтези: 0,01 моль M^I формиати сирка кислотада 0,02 моль M^{II} ацетати билан аралаштирилди. Олинган аралашма 1.5 соат давомида тескари совутгич билан қайнатилди. Эритма филтрланиб, роторли буғлатгичда қуруқ қолдиқ олингунча буғлатилди. Олинган қолдиқ 20 мл ацетонитрилда эритилиб, 10 мл га буғлатилди ва 24 соатга қолдирилди ($M^I = \text{Co(II), Ni(II), Cu(II)}$; $M^{II} = \text{Ca, Ba, Pb(II), Co(II), Ni(II), Cu(II)}$).



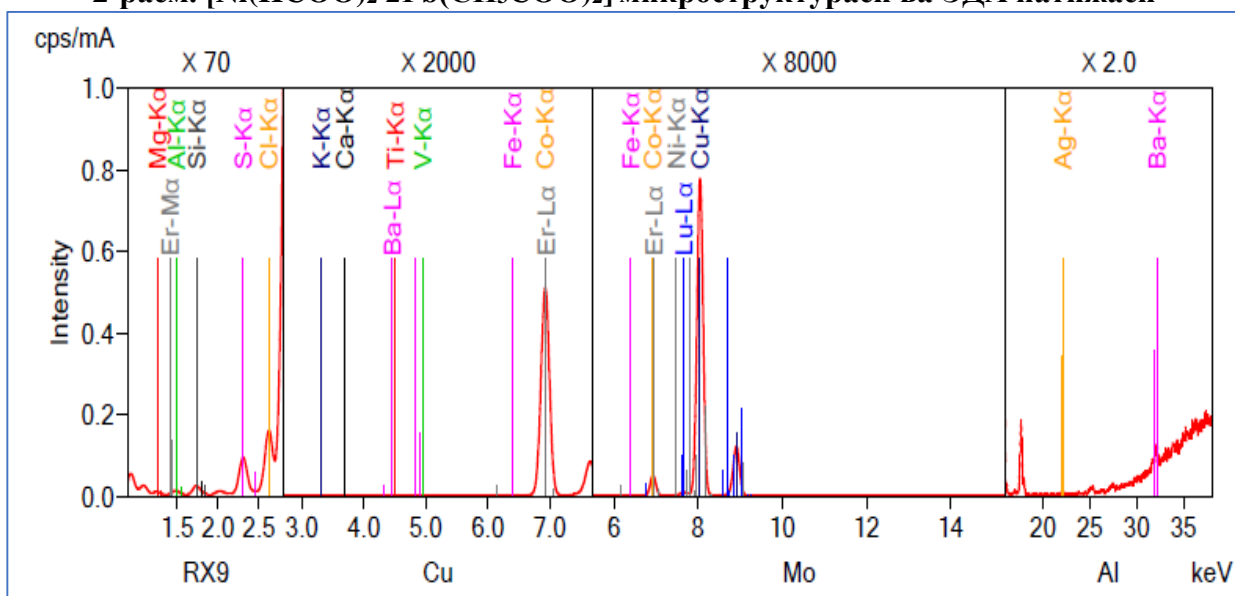
Синтез қилинган бирикмаларнинг СЭМ-тахлили ва рентген-флуоресцент тахлили ўтказилди ва таркиби аниқланди (1-3-расмлар ва 1-3- жадваллар).



1-расм. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ микроструктураси ва ЭДА натижаси



2-расм. $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ микроструктураси ва ЭДА натижаси



3-расм. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ комплекс бирикмасининг рентгенофлуоресцент анализ усули бўйича олинган спектри

1-жадвал

Cu(II) формиат асосида олинган комплекс бирикмаларнинг элемент анализи

№	Бирикма	Cu		Me		C		H		Брутто формуласи	Чиқиш унуми %
		Ҳисобланди	Топилди	Ҳисобланди	топилди	Ҳисобланди	топилди	Ҳисобланди	Топилди		
1	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12.3	11.89	25	23.35	23.07	22.78	2.69	2.74	$\text{CuZn}_2\text{H}_{22}\text{C}_{10}\text{O}_{16}$	81
2	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.03	10.91	20.34	20.1	20.69	20.43	3.79	3.94	$\text{CuCo}_2\text{H}_{22}\text{C}_{10}\text{O}_{16}$	67
3	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	7.96	7.97	51.49	51.46	14.92	14.79	1.74	1.46	$\text{CuPb}_2\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{O}_{12}$	64
4	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	13.61	13.44	17.02	16.78	25.53	25.12	2.97	2.85	$\text{CuCa}_2\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{O}_{12}$	69
5	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.03	11.13	20.34	20.27	20.69	20.56	3.79	3.81	$\text{CuNi}_2\text{H}_{22}\text{C}_{10}\text{O}_{16}$	61
6	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2] \cdot 4\text{NaCH}_3\text{COO}$	13.27	14.38	19.08	19.67	24.89	22.24	2.9	2.48	$\text{CuNa}_4\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{O}_{12}$	83
7	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	9.63	9.45	41.26	40.96	18.07	17.89	2.1	2.03	$\text{CuBa}_2\text{H}_{14}\text{C}_{10}\text{O}_{12}$	59

2-жадвал.

Co(II) формиат асосида олинган комплекс бирикмаларнинг элемент анализи

№	Бирикма	Co		Me		C		H		Брутто формуласи	Чиқиш унуми %
		Ҳисобланди	Топилиди	Ҳисобланди	Топилиди	Ҳисобланди	топилиди	Ҳисобланди	Топилиди		
1	[Co(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	11.45	11.39	25.24	25.18	23.3	23.46	2.71	2.69	CoZn ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	79
2	[Co(HCOO) ₂ ·2Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	10.08	9.91	21.88	21.56	20.51	20.33	3.76	3.89	CoCu ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	72
3	[Co(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂]	7.38	7.18	51.81	50.38	15.01	14.73	1.75	2.16	CoPb ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	61
4	[Co(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂]	12.68	12.42	17.2	16.88	25.8	25.69	3.01	2.84	CoCa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	59
5	[Co(HCOO) ₂ ·2Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	10.26	10.04	20.52	20.32	20.86	20.75	3.82	3.96	CoNi ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	63
6	[Co(HCOO) ₂ ·4NaCH ₃ COO]	12.36	12.24	19.28	19.11	25.15	24.89	2.93	2.87	CoNa ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	88
7	[Co(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂]	8.95	8.83	41.57	41.44	18.2	17.91	2.12	2.42	CoBa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	57
8	[Co(HCOO) ₂ ·4KCH ₃ COO]	10.9	10.12	28.83	28.65	22.18	22.03	2.58	2.54	CoK ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	84

3-жадвал

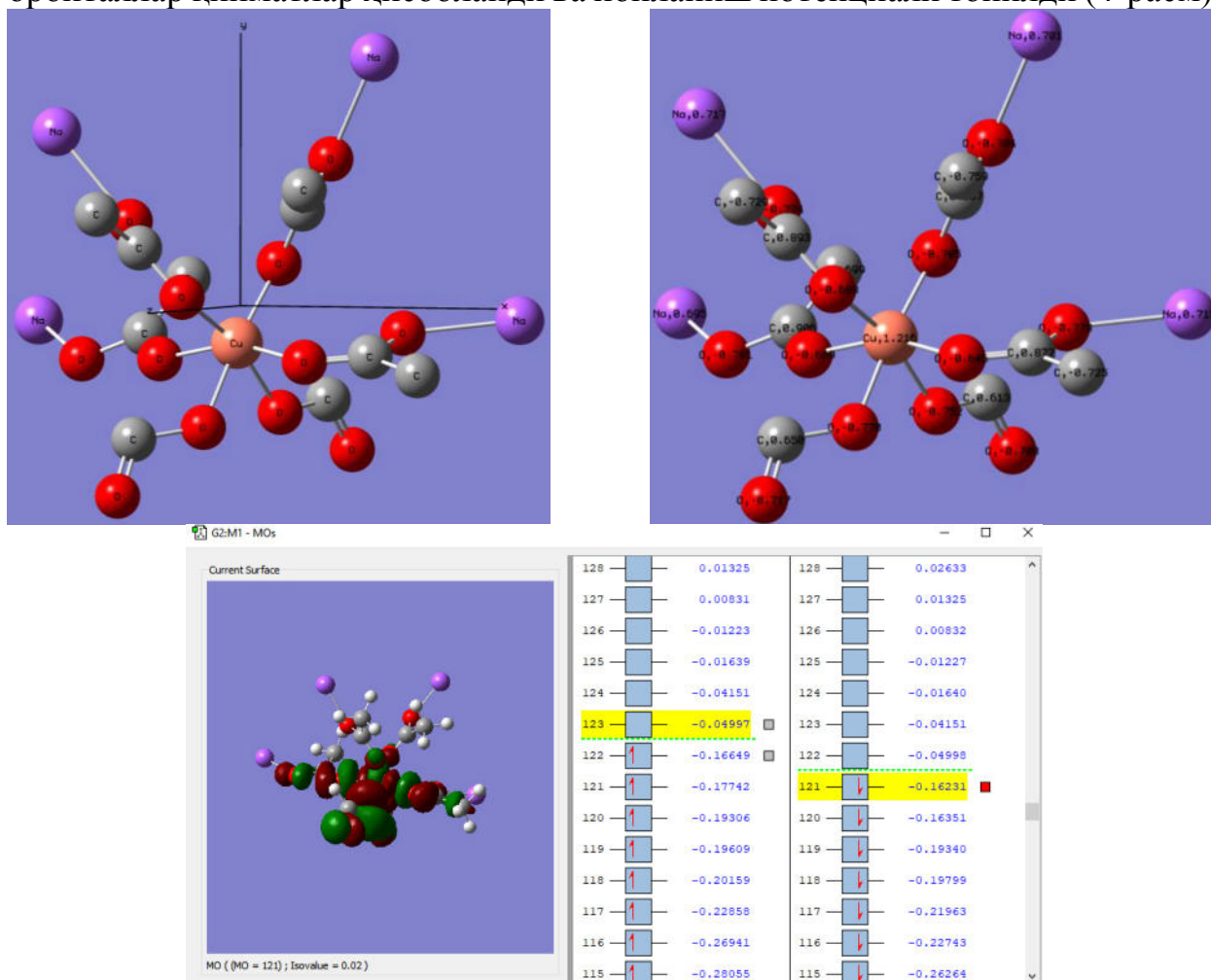
Ni(II) формиат асосида олинган комплекс бирикмаларнинг элемент анализи

№	Бирикма	Co		Me		C		H		Брутто формуласи	Чиқиш унуми %
		Ҳисобланди	Топилиди	Ҳисобланди	топилиди	Ҳисобланди	топилиди	Ҳисобланди	топилиди		
1	[Ni(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	11.45	11.33	25.24	25.12	23.3	23.21	2.71	2.61	NiZn ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	63
2	[Ni(HCOO) ₂ ·2Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	10.08	10.02	21.88	21.48	20.51	20.37	3.76	3.93	NiCu ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	67
3	[Ni(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂]	7.38	7.25	51.81	50.41	15.01	14.89	1.75	2.24	NiCo ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	57
4	[Ni(HCOO) ₂ ·2Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	12.68	12.46	17.2	16.73	25.8	25.62	3.01	2.89	NiPb ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	59
5	[Ni(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂]	10.26	10.11	20.52	20.39	20.86	20.74	3.82	3.78	NiCa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	69
6	[Ni(HCOO) ₂ ·2NaCH ₃ COO]	12.36	12.28	19.28	19.17	25.15	24.91	2.93	2.86	NiNa ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	81
7	[Ni(HCOO) ₂ ·2KCH ₃ COO]	8.95	8.87	41.57	41.51	18.2	17.88	2.12	2.06	NiK ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	79
8	[Ni(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂]	10.9	10.45	28.83	28.74	22.18	22.11	2.58	2.49	NiBa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	65

Диссертациянинг “Co(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатацетатли координацион бирикмалари тахлили ва уларнинг муҳокамаси” деб номланган ўчинчи бобда кобальт(II), никель(II) ва мис(II) формиатларининг металл ацетатлари билан комплекс бирикмалари тахлили келтирилган. Олинган бирикмалар рентгенфазавий, структуравий, ИҚ-спектроскопик тахлиллар билан ўрганилган. Шунингдек синтез қилинган бирикмаларнинг диффуз қайтарилиш спектрлари тахлил қилинган, термик таъсирга чидамлилиги аниқланган, квант-кимёвий тахлил ёрдамида молекулаларнинг энергетик ва геометрик параметрлари аниқланган. Тахлиллар асосида синтез қилинган бирикмаларнинг структуралари таклиф қилинган.

[Cu(COO)₂·4CH₃COONa] координацион бирикмасида марказий атомнинг фазовий тузилишини ва координацион сонини аниқлашда HyperChem 8.07 дастурий таъминотанинг ноэмпирик усулида MINIMAL SYO-3G яқиллашувида кирш файли яратилди ва Gaussian 9.0 дастурида ноэмпирик 3-21G B3LYP яқинлашувида оптимизация амалга оширилди. Молекуланинг оптимал фазовий тузилиши, атомларда зарядлар тақсимланиши, боғ тартиби ва

узунликлари аниқланди. Юқори эгалланган ва куйи вакант молекуляр орбиталлар қийматлар ҳисобланди ва ионланиш потенциали топилди (4-расм).



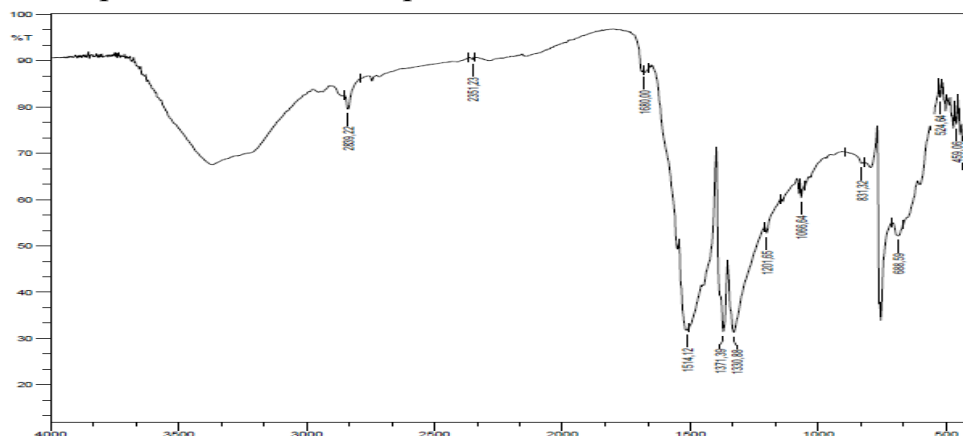
4-расм. $[\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COONa}]$ бирикманинг фазовий тузилиши, зарядлар тақсимланиши ва ЮЭМО ва ҚВМО ларда электрон зичликларнинг тақсимланиши

Оралик металлларнинг ацетатлар билан координацион бирикмаларини таҳлил қилиш натижасида ИҚ-спектрларда ўзгаришлар бўлганини кўрсатди. Бунда асосий ўзгаришлар М-О боғда кузатилган, шунингдек ацетат гуруҳининг ассиметрик ва симметрик тебранишларида ҳам ўзгаришлар бўлган. Бунга сабаб дастлаб ацетат аниони монодентат координацияланган бўлса, координациялангандан кейин ацетат гуруҳи бидентат – кўприкли типга ўтади. Дастлабки формиатларда М-О боғнинг тебраниш частоталари $461\text{-}476\text{ см}^{-1}$ ва $503\text{-}567\text{ см}^{-1}$ ларда кузатилган бўлса, координациялангандан кейин тебраниш частоталари ортади ва $426\text{-}500\text{ см}^{-1}$ ва $503\text{-}615\text{ см}^{-1}$ га ўтади. Эркин ацетатларда М-О боғ учун хос бўлган $615\text{-}638\text{ см}^{-1}$ ва $648\text{-}689\text{ см}^{-1}$ тебраниш частоталари координацияланганда $608\text{-}654\text{ см}^{-1}$ ва $652\text{-}700\text{ см}^{-1}$ соҳага ўтади.

Дастлабки металл ацетатларида ацетат-анионининг ассиметрик ва симметрик тебранишлари $\nu_s(\text{COO}^-)=1380\text{-}1447\text{ см}^{-1}$ ва $\nu_{as}(\text{COO}^-)=1531\text{-}1551\text{ см}^{-1}$ ларда кузатилган. Координацияланган ҳолатга ўтганда тебраниш соҳаларида ўзгаришлар кузатилиб, $\nu_s(\text{COO}^-)=1371\text{-}1443\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{COO}^-)=1514\text{-}1609\text{ см}^{-1}$ га ўзгарган. Бу эса бидентат-кўприкли координацияланишга мос келади ва ацетат аниони марказий атом (формиат метали) билан кўприкли

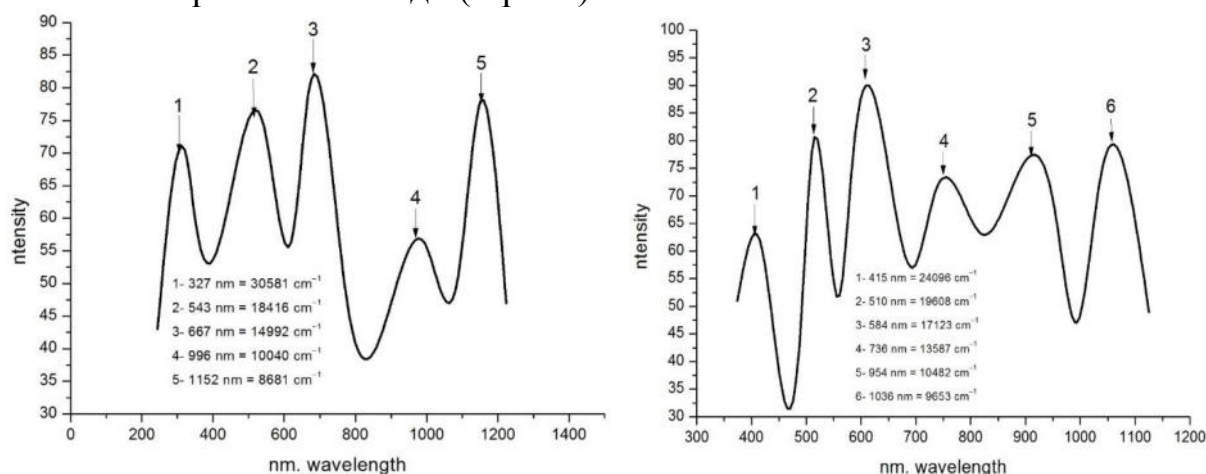
координацияланишини билдиради. Ацетат гуруҳини синтез қилинган бирикмаларда мавжудлигини исботловчи яна бир далил, бу синтез қилинган бирикмалар ИҚ-спектларида $1013-1036\text{ cm}^{-1}$ ва $2797-2988\text{ cm}^{-1}$ да ютилиш соҳасида метил гуруҳининг деформацион ва валент тебранишлари мавжудлигидир.

Шундай қилиб, ИҚ-спектроскопик таҳлил натижасида Co(II) , Ni(II) ва Cu(II) формиатлари билан металллар ацетатлари таъсирлашувида ҳосил бўлган координацион бирикмалар полидроли гетерометалли комплекс бирикмалари бўлиши исботланди, бунда координацион боғ ацетат гуруҳларининг бидентат -кўприкли координацияланиши орқали амалга ошади.



5-расм. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{NaCH}_3\text{COO}]$ комплекс бирикмасининг ИҚ-спектри

Кобальтнинг октаэдрик юқори спинли координацион бирикмаларида куйидаги учта ўтишлар кузатилиши мумкин: ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ ва ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. Ушбу ўтишлар $20\,000\text{ cm}^{-1}$ соҳа атрофида кузатилади. Бундан ташқари $8500-10000\text{ cm}^{-1}$ атрофида ҳам ўтишлар бўлиб, улар ҳам кобальтнинг олти координацияланган комплекс бирикмаларига тўғри келади. Олинган таҳлиллар натижасида кобальт(II) комплексларида 8681 , 14992 , 18416 cm^{-1} ва 9653 , 17123 , 19608 cm^{-1} да чўққилар қайд қилинган ва бу октаэдрик кобальт(II) комплексларига мос келади (6-расм).



6-расм. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ва $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ комплексларининг ДҚЭС лари

Никель(II) нинг октаэдрик комплексларида асосан $8000-13000$, $13000-17000$ ва $19000-27000\text{ cm}^{-1}$ соҳаларда қайтарилиш спектрлари қайд қилинади.

Синтез қилинган комплекснинг диффуз қайтарилиш спектрлари тахлили олиб борилганда никель(II) комплекслари учун 10060, 14727, 22421 ва 8445, 12836, 21978 см⁻¹ ларда диффуз қайтарилиш спектрлари қайд қилинди.

Мис(II) комплексларида кўпинча диффуз қайтарилиш 9500 ва 14000 см⁻¹ ларда кузатилади. Ўтиш соҳасининг бундай тор интервалда ўзгаришига сабаб, мис(II) ионининг уч марта айний холати ва бунинг натижасида юзага келадиган Ян-Теллер эффекти бўлади. Ян-Теллер эффектида кристалл майдон назарияси бўйича иккига бўлинган электрон қаватлар тўлиқ бўлиши натижасида ортиқча энергия юзага келади ва ушбу куч октаэдрик конфигурацияни сиқиш ёки чўзиш ҳисобига тетраэдрик ҳолатга ўтказишга ҳаракат қилади. Натижада октаэдрик конфигурациянинг бузилиши ва комплексларнинг конфигурациясини октаэдрикдан фарқ қилишига олиб келади.

Синтез қилинган комплексларнинг диффуз қайтарилиш спектрларини тахлили уларда қуйидаги соҳаларда қайтарилиш мавжудлигини кўрсатди: 9990, 13661 ва 9920, 14598 см⁻¹.

Со(II), Ni(II), Cu(II) формиатларининг металл ацетатлари билан бирикишидан ҳосил бўлган комплексларнинг сувли эритмалардаги барқарорлик константалари фотометрик усулда аниқланди (4-жадвал). Ўрганилган системалар учун ютилиш спектрлари олинди. Эритмаларни тўлқин узунлигининг нур ютилиш максимумлари аниқланди. Комплексларнинг барқарорлик константалари Бабко усули билан ҳисобланди.

4-жадвал

Со(II), Ni(II) ва Cu(II) формиатацетатли комплексларининг барқарорлик константаларини Бабконинг суюлтириш усули билан аниқлаш натижалари

№	Комплекс	C ₁ ·10 ⁻⁵	A ₁	C ₂ ·10 ⁻⁵	A ₂	K _{барк} (ML ^h) (β _к)	lgK _{барк} (ML ^h) (lgβ _к)
1	[Cu(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	7,92	0,140	4,58	0,072	4,74·10 ⁻⁶	6,68
2	[Cu(HCOO) ₂ ·2Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	7,92	0,160	4,58	0,084	1,69·10 ⁻⁶	6,23
3	[Cu(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂]	7,92	0,148	4,58	0,076	5,48·10 ⁻⁶	6,74
4	[Cu(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂]	7,92	0,172	4,58	0,084	6,54·10 ⁻⁶	6,82
5	[Cu(HCOO) ₂ ·2Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	7,92	0,164	4,58	0,084	6,84·10 ⁻⁶	6,84
6	[Cu(HCOO) ₂ ·2NaCH ₃ COO]	7,92	0,212	4,58	0,108	1,07·10 ⁻⁷	7,03
7	[Cu(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂]	7,92	0,154	4,58	0,076	2,19·10 ⁻⁷	7,34
8	[Co(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	9,60	0,128	3,27	0,078	5,1·10 ⁻⁴	4,70
9	[Co(HCOO) ₂ ·2Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	9,60	0,134	3,27	0,080	7,31·10 ⁻⁴	4,86
10	[Co(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂]	9,60	0,122	3,27	0,052	1,5·10 ⁻⁵	5,12
11	[Co(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂]	9,60	0,110	3,27	0,062	2,19·10 ⁻⁵	5,34
12	[Co(HCOO) ₂ ·2Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	9,60	0,128	3,27	0,072	2,37·10 ⁻⁵	5,37
13	[Co(HCOO) ₂ ·2NaCH ₃ COO]	9,60	0,136	3,27	0,060	2,68·10 ⁻⁵	5,42
14	[Co(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂]	9,60	0,176	3,27	0,078	2,92·10 ⁻⁵	5,46
15	[Co(HCOO) ₂ ·2KCH ₃ COO]	9,60	0,144	3,27	0,080	3,05·10 ⁻⁵	5,49
16	[Ni(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	1,16	0,124	4,47	0,068	1,16·10 ⁻⁵	5,06
17	[Ni(HCOO) ₂ ·2Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	1,16	0,136	4,47	0,62	3,87·10 ⁻⁵	5,60
18	[Ni(HCOO) ₂ ·2Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	1,16	0,146	4,47	0,070	2,05·10 ⁻⁶	6,31
19	[Ni(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂]	1,16	0,220	4,47	0,112	5,19·10 ⁻⁵	5,70
20	[Ni(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂]	1,16	0,178	4,47	0,082	5,0·10 ⁻⁵	5,70
21	[Ni(HCOO) ₂ ·2NaCH ₃ COO]	1,16	0,174	4,47	0,092	1,33·10 ⁻⁶	6,13
22	[Ni(HCOO) ₂ ·2KCH ₃ COO]	1,16	0,216	4,47	0,102	1,06·10 ⁻⁶	6,02
23	[Ni(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂]	1,16	0,204	4,47	0,108	1,26·10 ⁻⁶	6,10

Таъриба маълумотларидан кўриниб турибдики, Бабко усули билан ҳисобланган, сувли эритмада ҳосил қилинган комплексларнинг барқарорлик константалари қийматлари қониқарли бўлиб, эритмадаги Со(II), Ni(II), Cu(II) формиатлари икки валентли металл ацетатлари билан 1:2 ҳолатда, бир

валентлилари билан эса 1:4 ҳолатда ҳосил бўлади. Натижаларга кўра, комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$ қаторида ортади. Лиганднинг табиати ва координацион сони бу ерда ҳеч қандай таъсир кўрсатмайди. Бу қатор “барқарорликнинг табиий тартиби” деб аталади.

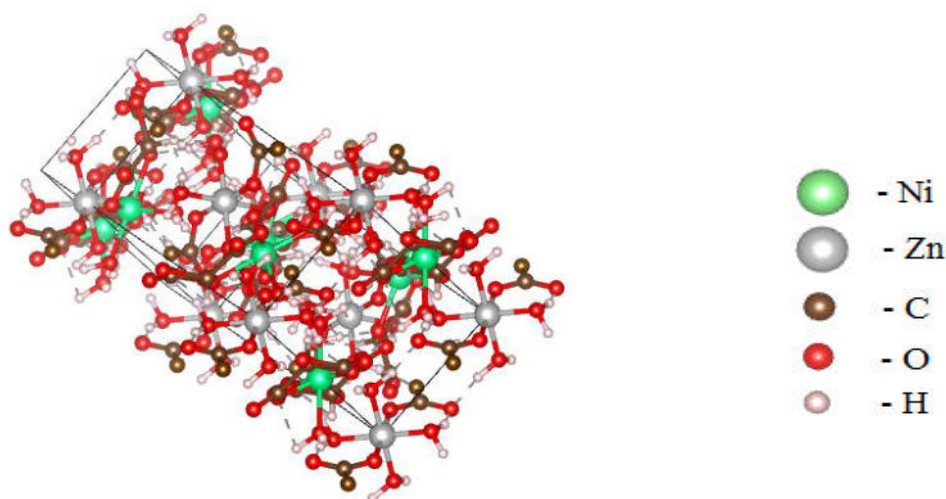
Олинган комплекс бирикмаларнинг индивидуаллигини исботлаш учун дастлабки моддалар ва синтез қилинган бирикмаларнинг дифрактограммалари солиштирилди. Бунда синтез қилинган бирикмалар дастлабки моддалардан текисликлараро масофалари ва интенсивлиги билан кескин фарқ қилиши аниқланди.

Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилишини исботлаш учун ЎзР ФА Ядро физикаси илмий тадқиқот институтида рентген нурлари сочилишига асосланиб ишлайдиган Malvern Pananalytical компаниясининг Empyrean русумли замонавий дифрактометрида структуравий таҳлил олиб борилди. Дифрактограмма натижаларини Fullprof дастури орқали қайта ишладан олинган кристаллографик характеристикалар ва структуравий таҳлил натижалари 5-жадвал ва 7-8 расмларда келтирилган.

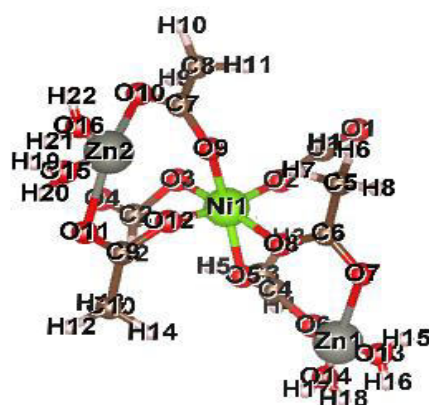
5-жадвал

$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ комплексининг кристаллографик маълумотлари ва структурасини деталлари

Кўрсаткичлар	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$
Формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{NiZn}_2\text{O}_{16}$
Молекуляр масса	519.05
Сингония	Триклин
Фазовий гуруҳ	P-1
$a, \text{Å}$	6.8931(5)
$b, \text{Å}$	7.2515(4)
$c, \text{Å}$	13.2541(12)
$\alpha, \beta, \gamma, \text{deg}$	103.269(7) 100.862(7) 101.685(6)
$V, \text{Å}^3$	611.98(9)
Z	1
$D_x, \text{g cm}^{-3}$	1.645
$\mu(\text{CuK}\alpha), \text{mm}^{-1}$	1.929
Кристалл ўлчами, [мм]	0.27×0.14×0.06
$T, ^\circ\text{K}$	298
$\theta, ^\circ\text{grad.}$	2,6, 52,4
Интервал h,k,l	-9: 9 ; -15: 15 ; -17: 18
Рефлекс	10281
Сингдириш кўрсаткичи	7.137
R_{int}	0.652
$F^2 \geq 2\sigma(F^2)$ критерий	0.046
Параметр	1.04
Мувофиқлик мезонлари (F^2)	0.194, 0,205
$R_1, wR_2(I > 2\sigma(I))$	298
$\Delta\rho_{\text{min/max}}, \text{eÅ}^{-3}$	2,6, 52,4

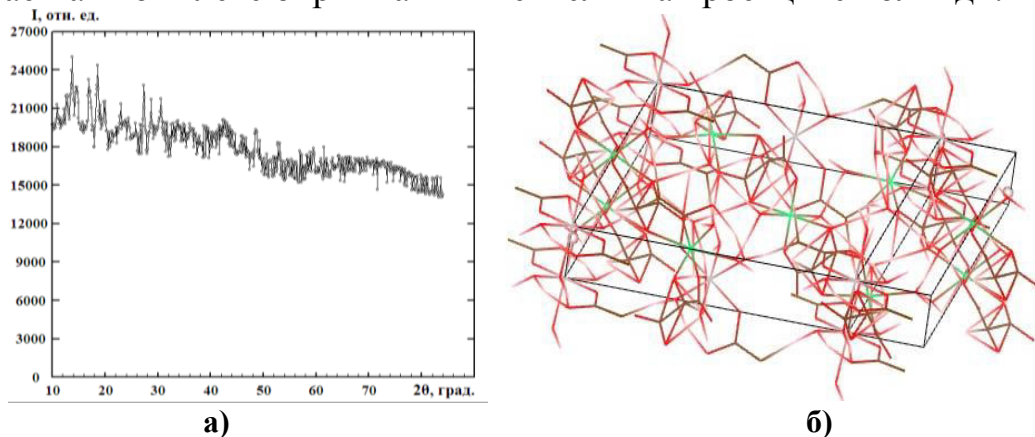


7-расм. $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ комплекс бирикманинг структуравий тахлили асосида олинган структураси



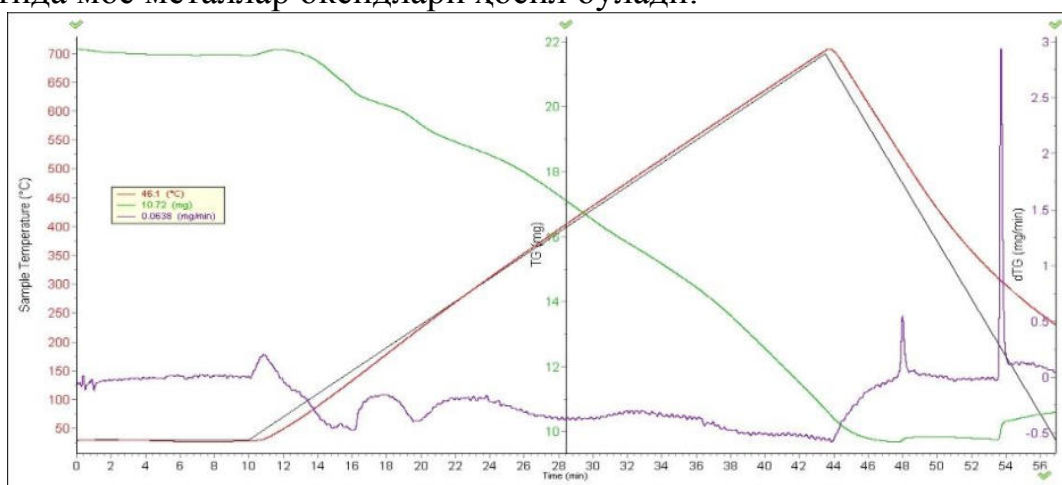
8-расм. $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ комплекс молекуласининг тузилиши $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ бирикма учун нейтронографик тахлил ўтказилди. Олинган нейтронограмма (9а-расм) $0,8\text{Å} \leq d_{\text{hkl}} \leq 8\text{Å}$ ораликда текисликлараро масофа учун дифракцион қайтаришларни ўз ичига олади.

Нейтронографик тахлил асосида олинган натижаларга таянган ҳолда структуравий тахлил натижаларига аниқликлар киритилди (9б-расм). Тахлил қилинаётган комплекс бирикманинг текисликка проекцияси олинди.

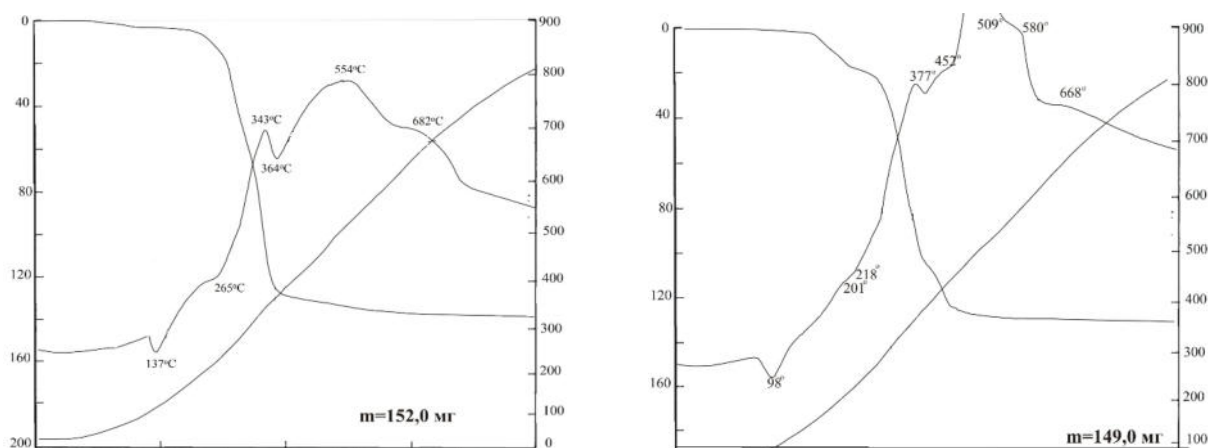


9-расм. $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ бирикманинг нейтронограммаси (а) ва қатламнинг текисликка проекцияси (б)

Синтез қилинган бирикмаларнинг термик хоссаларини аниқлаш мақсадида комплекс бирикмалар дифференциал сканирловчи калориметрда 0-700°C (10-расм) ва термик таҳлил 10 дег / мин тезлик ва 0,1 г вазнда Паулик-Паулик-Эрдей тизимли дериватографияси (11-расм) бўйича амалга оширилган. Ўрганиш натижасида комплекс бирикмаларда 140-200°C оралиғида турли фазавий ўтишлар кузатилиши аниқланди, бунда кузатилаётган эндоэффектлар масса ўзгаришисиз содир бўлиши шундай хулосага келишга асос бўлди. 200°C дан юқорида кузатиладиган экзоэффектлар координацион боғнинг узилиши, формиат ва ацетатларнинг парчаланиши ва термолиз маҳсулотларининг ёнишига мос келади. Бунда умумий масса йўқотилиши 60-80% ни ташкил қилади ва охириги маҳсулот сифатида мос металллар оксидлари ҳосил бўлади.



10-расм. $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ комплексининг дериватограммаси



11-расм. $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ва $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ бирикмаларининг дериватограммалари

Синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллигини таҳлил қилиш натижасида Co-Cu-NK стимулятори аниқланди. Ушбу стимулятор ғўза ва буғдой ўсимликларида синалганда яхши натижалар кўрсатди.

Ғўза чигитлари экишдан олдин 0,002% ли Т-86 (эталон) препарати, 0,01% ли Co-Cu-NK препарати сувли эритмалари ва сув (назорат) билан ишланди. Барча агротехник тадбирлар ЎЗПИТИ методикалари бўйича олиб борилди.

Ривожланишнинг хар бир фазасида кузатишлар ғўзанинг дастлабки ривожланиш фазаларида Т-86 ва Со-Су-НК препаратлар билан ишланган ўсимликларда кескин фарқ бўлмаганини кўрсатди, бунда сув билан ишланган чигитлар ривожланиши секин бўлди. Ғунчалаш ва гуллаш фазаларида эса Со-Су-НК препарати билан ишланган ўсимликлар бошқа вариантларга нисбатан тез ривожланаётгани қайд қилинди ҳамда ўсимликларда кўсақларнинг очилиши 7-10 кун олдин бўлди, Т-86 препарати билан ишланганда эса бу кўрсаткич 5-7 кунни ташкил қилди (назоратга нисбатан).

Асосий поянинг баландлиги: 2 – 3 чин барг фазада 14,7 см, ғунчалаш фазасида - 33,0 см, гуллаш - кўсақлашда - 75,0 см ва вегетация охирида - 97,1 см, назорат вариантда бу кўрсаткичлар мос равишда - 13,6 -14,9; 32,5; 71,0; 95,3 см.

Хар бир вариантда кўсақлар сони: Со-Су-НК да 10,2 – 12,3, Т-86 вариантда 9,8 – 11,6 ва назорат вариантыда бир ўсимликда 9,1 – 10,4 кўсақ.

Со-Су-НК стимуляторини қўллаш натижасида ғўзада кўсақлар сони назорат ва Т-86 препаратига нисбатан мос равишда 5-13% ошишига олиб келди. Икки йилдаги ҳосилдорлик натижалари 6-жадвалда келтирилган.

6-жадвал

**Препаратларнинг ғўза ҳосилдорлигига таъсири, ц/га
(икки йил давомидаги ҳосилдорлик)**

№	Вариантлар	2019	2020	Икки йил учун ўртача	Қўшимча
1	Назорат	25,8	27,4	26,6	-
2	Т-86 0,002%	28,8	29,4	29,1	3,5
3	Со-Су-НК 0,01%	30,0	31,6	30,8	4,2

Шундай қилиб, Т-86 ва Со-Су-НК препаратларини қўллаш ҳосилдорликни назоратга нисбатан 9-16% га ортишига олиб келади, хар гектардан 3,5 ва 4,2 центнер қўшимча ҳосил олиш мумкин бўлади.

Кобальт(II) формиат ва кўрғошин ацетат асосида синтез қилинган Рb-1 препаратининг турли концентрацияли эритмалари оддий қоғозга шимдирилиб, озуқа сифатида термитларга берилди. Тажрибада препаратнинг 0.1%, 0.01% ва 0.001% ли эритмаларидан фойдаланилди. Олиб борилган тажрибалар натижасида барча вариантларда термитларнинг хўракка томон интилгани қайд қилинди. 0.1% ва 0.01% ли эритмалар шимдирилган қоғозлар ишлатилган вариантда 1 соатдан кейин барча термитларнинг нобуд бўлиши кузатилди. 0.001% ли эритма шимдирилган қоғозли вариантда эса термитларнинг 60% нобуд бўлгани, қолганлари эса фазода йўналишни йўқотиб, мақсадсиз ҳаракатланаётгани кузатилди.

Лаборатория шароитида ўтказилган тадқиқотлар натижасида Рb-1, Рb-2 ва Рb-3 координацион бирикмаларидан 0.01% ли Рb-1 препаратига термитларга қарши ярятилаган препаратлар ичида энг юқори самарадор инсектицид хусусияти борлиги аниқланди.

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор Co(II) , Ni(II) ва Cu(II) формиатларининг натрий, калий, кальций, барий, рух, кўрғошин(II), кобальт(II), мис(II) ва никель(II) ацетатлари билан 23 та полиядроли гетерометалл комплекслари синтез қилинди, шунингдек, элемент, дифференциал-термик, рентгенфазавий, структуравий таҳлиллари, ИҚ-, электрон спектроскопия, нейтронография ва сканирловчи электрон микроскопия усуллари ёрдамида уларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари аниқланиб, октаэдрик шаклдаги координацион бирикмалар ҳосил бўлиши кўрсатилди.

2. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг фазовий тузилишлари, энергетик ва геометрик параметрлари Gaussian 09 дастурий пакети ёрдамида квант-кимёвий таҳлил DFT назарияси доирасида B3LYP усулида модель тизимларни яратиш ва визуализациялаш GausView дастурлари орқали таҳлил қилинди.

3. Оралиқ металллар формиатацетатли комплекс бирикмаларининг ҳосил қилиш реакциялари учун барқарорлик константалари аниқланиб, уларнинг ортиб бориш қатори келтирилди. $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$ қатори кетма-кетлигида барқарорлик константалари ортиб бориши аниқланди, бу эса икки валентли металлларнинг комплекс бирикмаларининг барқарорлиги Ирвинг-Вильямс қатори қонуниятларига мос келиши билан изоҳланди.

4. Синтез қилинган комплексларнинг термик барқарорлиги ДСК ва ДТА усулида аниқланди ҳамда синтез қилинган комплекс бирикмаларни термик барқарорлиги $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$ қаторида ортиб бориши кўрсатилди.

5. Илк бор рентгенфазавий таҳлил натижасида олинган дифрактограммалар асосида FullProf дастури орқали структуравий таҳлил амалга оширилиб, $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ нинг молекуляр ва кристалл тузилиши кристалл характеристикалари, атомлар орасидаги боғ узунликлари, валент бурчаклар ва кластерда водород боғлар тавсифлари аниқланди ҳамда натижалар нейтронографик таҳлиллар асосида олинган натижаларига мос келиши кўрсатилди.

6. Co-Cu-NK комплекс бирикмасининг буғдой ва ғўза ўсимликларида ўстирувчи хусусияти аниқланди ва қишлоқ хўжалиги ўсимликлари учун стимулятор сифатида тавсия этилди.

7. Кобальт формиат ва кўрғошин (II) ацетат асосида олинган комплекс бирикманинг инсектицидлик хусусияти лаборатория шароитида қўлланилди ва 0.01% ли Pb-1 препарати термитларга қарши энг юқори самарадор инсектицид сифатида таклиф этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

ХОРЕЗМСКАЯ АКАДЕМИЯ МАЪМУНА

АБДУЛЛАЕВА ЗУБАЙДА ШАВКАТОВНА

**ФОРМИАТОАЦЕТАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И
СВОЙСТВА**

02.00.01-Неорганическая химия

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

Ташкент – 2021

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире имеет важное значение синтез новых биядерных смешаннолигандных координационных соединений и определение их свойств. Наличие среди этих соединений веществ с люминесцентными, стимуляторными, магнитными свойствами открывает возможности широкого их применения в различных областях экономики. Кроме этого, координационные соединения данной группы имея особенность образовывать кластеры за счет содержания в них многочисленных атомов металлов, применяются в качестве носителей различных веществ в живых организмах.

В мире ведутся исследования по оптимизации условий синтеза полиядерных гетерометаллических координационных соединений и синтеза биологически активных веществ, стимуляторов и инсектицидов с высокоэффективным комплексным действием. В связи с этим важными задачами являются сокращение вегетационного периода растений, обоснование научных решений по разработке стимуляторов и инсектицидов, повышающих их продуктивность, в том числе создание благоприятных условий для синтеза формиатацетат-металлокомплексов с ионами переходных металлов, определение состава, строения, и физико-химических а также биологических свойств.

В Республике особое внимание уделяется защите производств от биоповреждения, включая инвентаризацию вредоносных видов, их потенциал для регионального распространения, широкое внедрение методов защиты сельскохозяйственных культур от вредителей и других инвазивных видов, экологически чистых и эффективных препаратов против них и достигнуты большие результаты по разработке и внедрению в практику. При их разработке и внедрении достигнут ряд результатов. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «предотвращение проблем, наносящих вред окружающей среде»². В связи с этим, помимо прочего, важно разработать современные меры борьбы с термитами и создать с экономической точки зрения недорогие препараты.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит для реализации задач, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Указе Президента Республики Узбекистан от 23 октября 2019 года № УП-5853 «Об утверждении стратегии развития сельского хозяйства Республики Узбекистан на 2020 — 2030 годы», и Постановлении Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года №ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям

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

«химия» и «биология»», а также в других нормативных актах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики VII. Химическая технология и нанотехнология.

Степень изученности проблемы. В мировой науке комплексные соединения производных тиазолина и других гетероциклических соединений с металлами рассмотрены в работах таких ученых, как Hao Y.M., Irene Bräunlich, Christiane Mair, Matthias Bauer, Walter Caseri, B. Dede, Chakrabarty R. В результате исследований был проведен синтез гомо- и гетерометаллических координационных соединений, проанализированы их строение, химические и некоторые физические свойства.

В странах СНГ координационными соединениями и внедрениями их на практику занимались научные группы и школы таких ученых, как Н.С.Ахмадуллина, С.Е.Нефедов (Одесса), Н.Ю.Козицына (Россия), А.В.Гавриков. (Звеногород), Г.В.Цинцадзе (Тбилиси). Учеными проведен научных анализ ряда работ по строению, составу, свойствам и биологической активности комплексных соединений.

В работах таких отечественных ученых, как Н.А.Парпиева, Т.А.Азизова, Х.Т.Шарипова, Б.Б.Умарова, О.Ф.Ходжаева, Ш.Ш.Даминовой, З.Ч.Кадировой, Ш.А.Кадировой получены координационные соединения биогенных металлов с производными тиазолина, основаниями Шиффа, производными шестичленных гетероциклических соединений, выявлены состав, строение и физико-химические свойства полученных соединений. Исходя из приведенных данных можно заключить, что синтез полиядерных координационных соединений на основе карбоксилатов переходных металлов, анализ состава, структуры и физико-химических свойств полученных соединений является малоизученной областью. Поэтому синтез и исследование координационных соединений, содержащих различные металлы, имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационная работа выполнена в рамках прикладного проекта ПЗ-2017092435 «Возделывание лекарственных растений в условиях Хорезмской области и получение биологически активных добавок на их основе» (2018-2020 гг.) в рамках научных исследований Хорезмской академии Маъмуна.

Целью исследования является синтез полиядерных формиатоацетатных координационных соединений формиатов Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с ацетатами s-, p-, d-металлами и определение взаимосвязи состав – строение.

Задачи исследования:

синтез новых координационных соединений формиатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с ацетатами натрия, калия, кальция, бария, цинка, свинца (II), кобальта(II), меди(II) и никеля(II);

расчет с помощью современных квантово-химических методов электронного строения, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности полученных координационных соединений;

анализ состава, строения и свойств синтезированных координационных соединений на основе современных физико-химических методов;

сравнение результатов рентгеноструктурного и нейтронографического анализов при определении связи между составом, строением и свойствами образованных комплексных соединений;

определение биологической активности синтезированных соединений проведением лабораторных испытаний противотермитного воздействия и инсектицидных особенностей, определение стимуляторных свойств синтезированных соединений в полевых условиях.

Объектами исследования являются формиаты и ацетаты кобальта (II), никеля (II) и меди (II), ацетаты натрия, калия, бария, цинка и свинца.

Предмет исследования изучение методов синтеза, состава, строения, индивидуальности, физико-химических и биологических свойств координационных соединений формиатов ряда переходных металлов с ацетатами.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ, ИК- и электронная спектроскопия диффузного отражения, рентгенофлуоресцентный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, структурный анализ, нейтронография, квантово-химические методы расчета.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы 23 новых гетерометаллических координационных соединений формиатоацетатов Co(II), Ni(II) и Cu(II);

создан методами элементного, энергодисперсионного, рентгенофазового, термического анализов, электронной и ИК-спектроскопии установлена индивидуальность синтезированных соединений, изучено строение координационных узлов в кристаллическом состоянии и в растворе;

впервые определена кристаллическая структура комплекса $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ методами структурного и нейтронографического анализа;

установлено квантово-химическими методами октаэдрическое строение координационного узла, уточнены геометрические и энергетические параметры синтезированных соединений, прогнозирована реакционная способность синтезированных комплексов;

впервые получен новый эффективный стимулятор, ускоряющий рост и повышающий урожайность пшеницы и хлопка, а также препарат с высокими инсектицидными свойствами против термитов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

синтезированы новые координационные соединения формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ацетатами натрия, калия, кальция, бария, цинка, свинца(II), кобальта(II), меди(II) и никеля(II), определены оптимальные параметры синтеза;

определена структура координационного узла синтезированных новых координационных соединений, координационные центры лигандов, способность проявлять биологическую активность;

на основе квантово-химических расчетов рассчитаны энергетические параметры синтезированных соединений, распределение электронной плотности, реакционные центры;

создан стимулятор Co-Cu-NK, положительно влияющий на рост, развитие и урожайность пшеницы и хлопка, а также получен инсектицид против термитов.

Достоверность результатов исследований подтверждаются современными методами исследования, такими как электронная, ИК-спектроскопия, элементный, рентгенофазовый, структурный, нейтронографический, дериватографический, рентгенофлуоресцентный и биологический анализы, а также квантово-химическими расчетами. Выводы сделаны на основании анализа экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований заключается в том, что впервые в республике определены оптимальные условия синтеза и получены новые смешаннолигандные биядерные гетерометаллические координационные соединения формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ацетатами натрия, калия, кальция, бария, цинка, свинца(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II), результаты определения состава, структуры, устойчивости и свойств новых комплексных соединений и выводы, сделанные на основании современных физико-химических методов анализа служат теоретическому обогащению химии координационных соединений новыми справочными материалами.

Практическая значимость результатов исследования определяется выявлением высокоэффективных стимуляторов роста и повышения урожайности сельскохозяйственных культур, а также методов синтеза и использования теоретического материала при реализации государственных научно-технических проектов.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных при синтезе и определении физико-химических и биологических свойств новых координационных соединений формиатацетатов Co(II), Ni(II) и Cu(II):

Стимулятор Co-Cu-NK внедрен в фермерских хозяйствах Хорезмской области (справка Минсельхоза Республики Узбекистан от 7 мая 2021 г. № 02 / 025-2014). В результате использования стимулятора Co-Cu-NK ускоряется прорастание пшеницы на 1-2 дня, снижается созревание урожая на 7-10 дней и увеличивается урожайность на 10-15%, а также всхожесть хлопка на 1-2 дня, формирование урожая и снижение созревания 5-7 в сутки, что позволило повысить урожайность в среднем на 3,4-5,0%.

синтезированные координационные соединения использованы в фундаментальном проекте OT-F7-45 «Ориентированный синтез координационных соединений металлов с новой структурой и

функциональностью для использования в сельском хозяйстве и медицине с новыми гетероциклическими полифункционально биологически активными лигандами» для синтез координационных соединений, установления их структуры и свойств (Справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 8 февраля 2021 года № 89-06-224). Результаты дали возможность получить новые координационные соединения формиатацетатов, определить их структуры и свойства;

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 9 научно-практических конференциях, в том числе на 3 международных и 6 Республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 4 научных статей, в том числе 2 в Республиканских и 2 международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

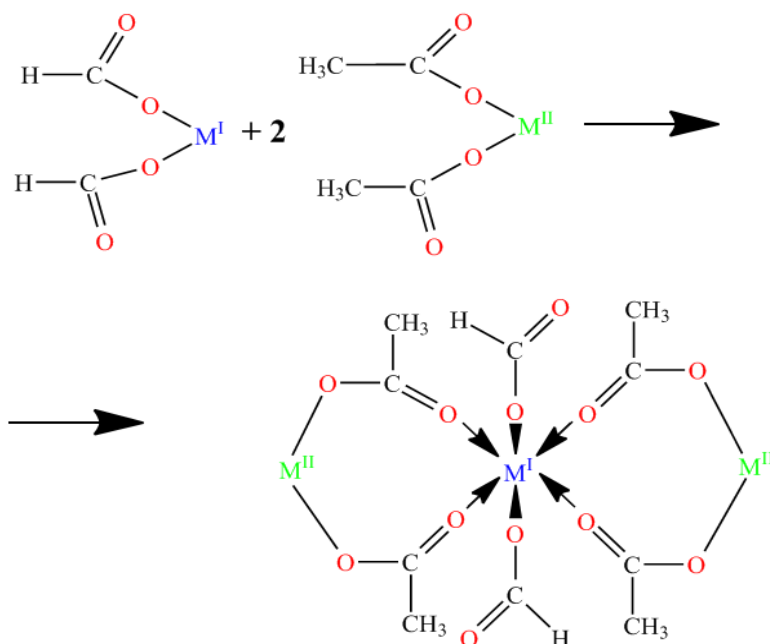
Во введении показана актуальность темы, установлены цели и задачи исследования, определены объекты и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетам науки и техники Республики Узбекистан, показана теоретическая и практическая значимость полученных результатов, обоснована достоверность полученных результатов, приводится теоретическая и практическая значимость полученных результатов, дана информация о внедрении результатов исследований, опубликованных работах и структуре диссертации.

Первая глава диссертации «**Гомо- и гетерометаллические полиядерные координационные соединения переходных металлов (обзор литературы)**» посвящена работе по гомо- и гетерометаллическим полиядерным координационным соединениям солей кобальта, никеля и меди. В основном показано, что наблюдаются комплексы этих металлов с полиденатными лигандами (комплексонами, этаноламинами), а координационные соединения с их производными в ряду карбоновых кислот изучены недостаточно.

Во второй главе диссертации «**Синтез координационных соединений формиатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с ацетатами (экспериментальная часть)**» приведены методы синтеза соединений, результаты элементного анализа синтезированных соединений с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Синтез комплексных соединений формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ацетатами Ca, Ba, Co(II), Ni(II), Cu(II) и Pb(II): 0,01 моль формиата M^I смешивают с 0,02 моль ацетата M^{II} в уксусной кислоте. Полученную смесь кипятили с помощью обратного холодильника в течение 1,5 часа. Раствор от фильтровывали и упаривали на роторном испарителе до получения сухого

остатка. Полученный остаток растворяли в 20 мл ацетонитрила, упаривали до 10 мл и оставляли на 24 ч ($M^I = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$; $M^{II} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$).



Проведен СЭМ-анализ и рентгенофлуоресцентный анализ синтезированных координационных соединений и установлен их элементный состав (рис.1-3 и табл.1-3).

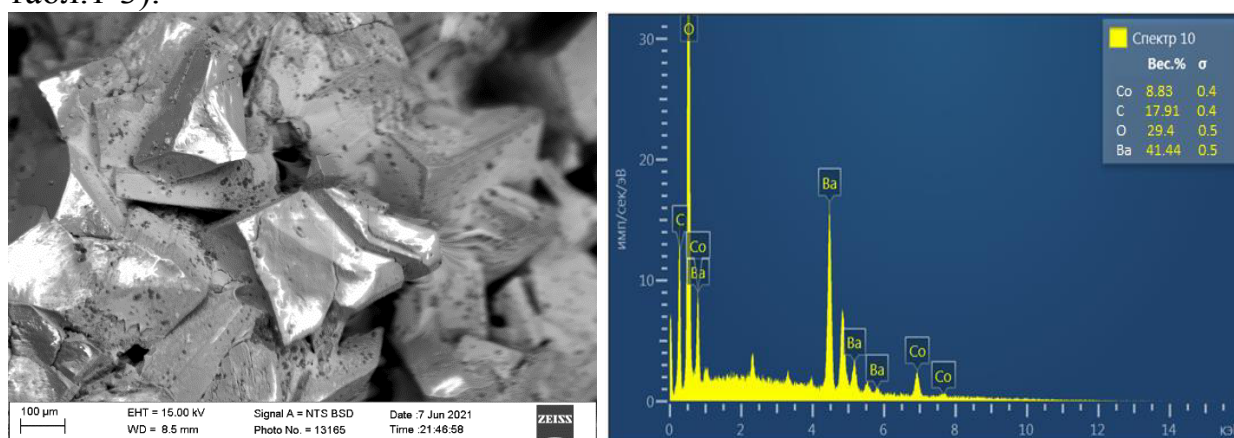


Рис.1. Микроструктура и результаты ЭДА $[\text{Co}(\text{HCOO})_2] \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

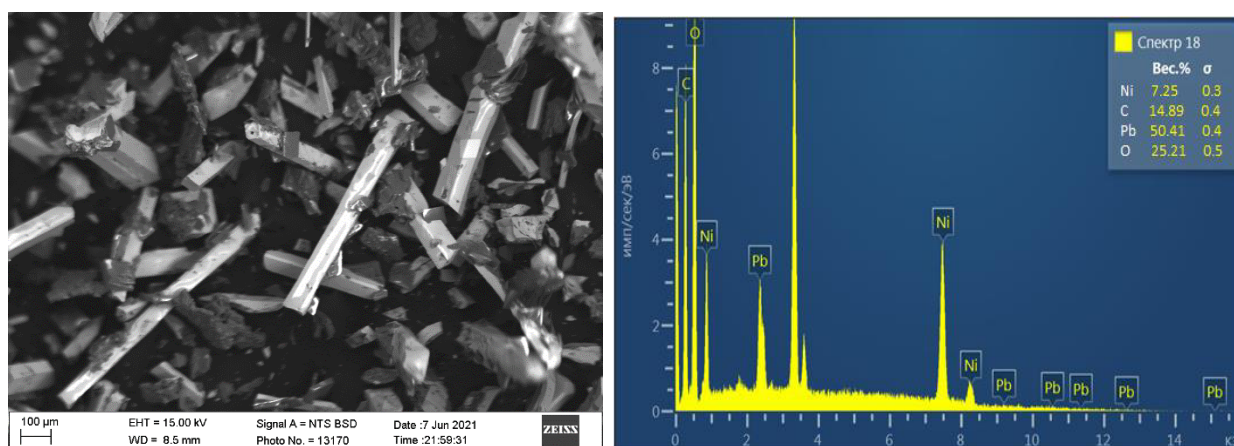


Рис.2. Микроструктура и результаты ЭДА [Ni(HCOO)₂·2Pb(CH₃COO)₂]

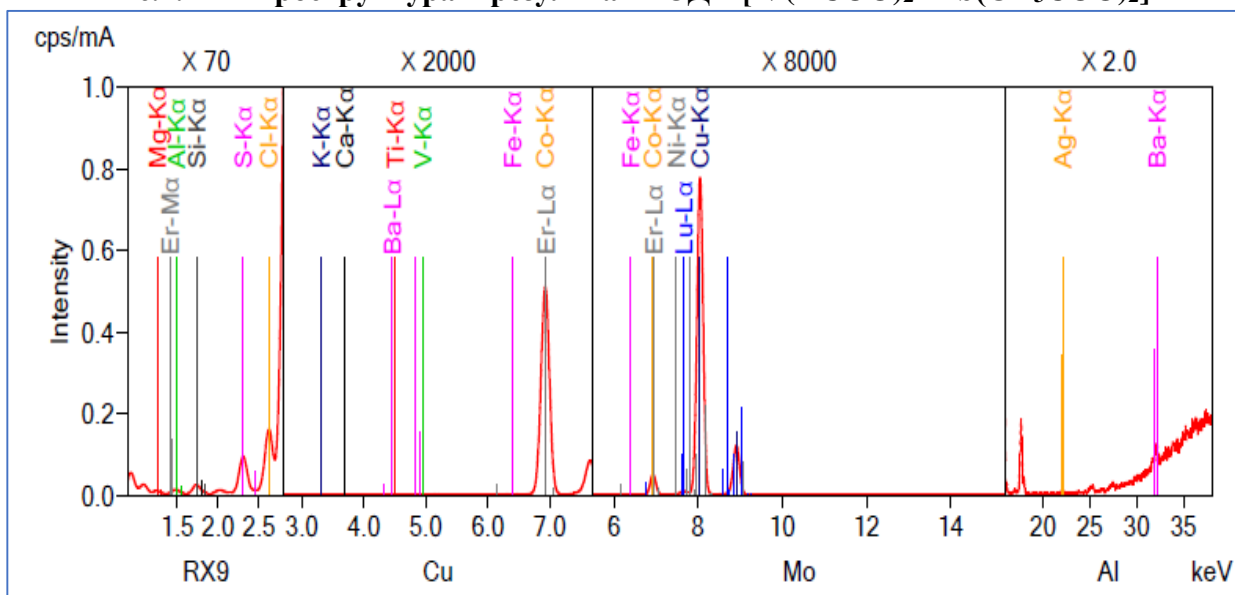


Рис.3. Спектр рентгенофлуоресцентного анализа комплексного соединения [Co(HCOO)₂·2Cu(CH₃COO)₂·4H₂O]

Табл. 1

Элементный анализ комплексных соединений, на основе формиата Cu(II)

№	Соединение	Cu		Me		C		H		Брутто-формула	Выход, %
		Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено		
1	Cu(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	12.3	11.89	25	23.35	23.07	22.78	2.69	2.74	CuZn ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	81
2	Cu(HCOO) ₂ ·2Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	11.03	10.91	20.34	20.1	20.69	20.43	3.79	3.94	CuCo ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	67
3	Cu(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂	7.96	7.97	51.49	51.46	14.92	14.79	1.74	1.46	CuPb ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	64
4	Cu(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂	13.61	13.44	17.02	16.78	25.53	25.12	2.97	2.85	CuCa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	69
5	Cu(HCOO) ₂ ·2Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	11.03	11.13	20.34	20.27	20.69	20.56	3.79	3.81	CuNi ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	61
6	Cu(HCOO) ₂ ·4NaCH ₃ COO	13.27	14.38	19.08	19.67	24.89	22.24	2.9	2.48	CuNa ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	83
7	Cu(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂	9.63	9.45	41.26	40.96	18.07	17.89	2.1	2.03	CuBa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	59

Табл.2

Элементный анализ комплексных соединений, на основе формиата Co(II)

№	Соединение	Co		Me		C		H		Брутто-формула	Выход, %
		Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено		
1	[Co(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	11.45	11.39	25.24	25.18	23.3	23.46	2.71	2.69	CoZn ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	79
2	[Co(HCOO) ₂ ·2Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	10.08	9.91	21.88	21.56	20.51	20.33	3.76	3.89	CoCu ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	72
3	[Co(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂]	7.38	7.18	51.81	50.38	15.01	14.73	1.75	2.16	CoPb ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	61
4	[Co(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂]	12.68	12.42	17.2	16.88	25.8	25.69	3.01	2.84	CoCa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	59
5	[Co(HCOO) ₂ ·2Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	10.26	10.04	20.52	20.32	20.86	20.75	3.82	3.96	CoNi ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	63
6	[Co(HCOO) ₂ ·4NaCH ₃ COO]	12.36	12.24	19.28	19.11	25.15	24.89	2.93	2.87	CoNa ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	88
7	[Co(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂]	8.95	8.83	41.57	41.44	18.2	17.91	2.12	2.42	CoBa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	57
8	[Co(HCOO) ₂ ·4KCH ₃ COO]	10.9	10.12	28.83	28.65	22.18	22.03	2.58	2.54	CoK ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	84

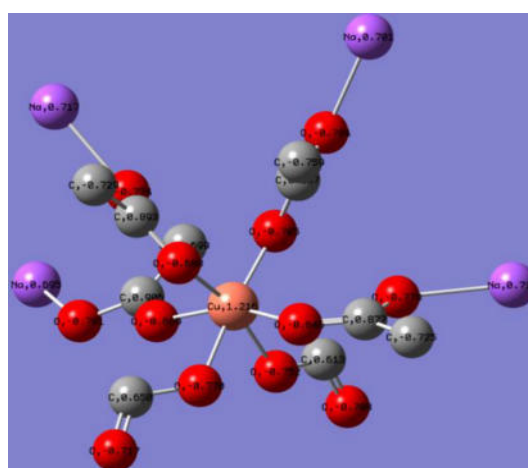
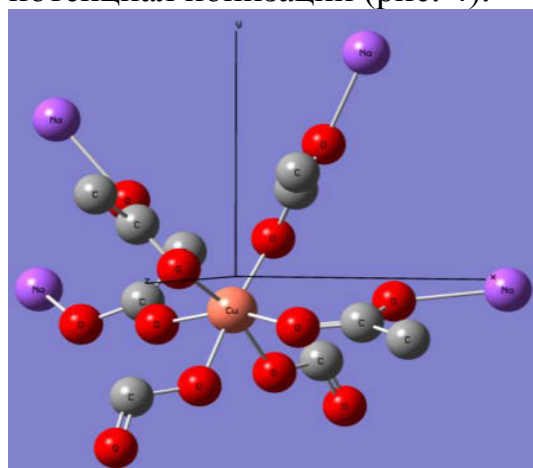
Табл.3

Элементный анализ комплексных соединений, на основе формиата Ni(II)

№	Соединение	Co		Me		C		H		Брутто-формула	Выход, %
		Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено	Вычислено	найдено		
1	[Ni(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	11.45	11.33	25.24	25.12	23.3	23.21	2.71	2.61	NiZn ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	63
2	[Ni(HCOO) ₂ ·2Cu(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	10.08	10.02	21.88	21.48	20.51	20.37	3.76	3.93	NiCu ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	67
3	[Ni(HCOO) ₂ ·2Pb(CH ₃ COO) ₂]	7.38	7.25	51.81	50.41	15.01	14.89	1.75	2.24	NiCo ₂ H ₂₂ C ₁₀ O ₁₆	57
4	[Ni(HCOO) ₂ ·2Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]	12.68	12.46	17.2	16.73	25.8	25.62	3.01	2.89	NiPb ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	59
5	[Ni(HCOO) ₂ ·2Ca(CH ₃ COO) ₂]	10.26	10.11	20.52	20.39	20.86	20.74	3.82	3.78	NiCa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	69
6	[Ni(HCOO) ₂ ·2NaCH ₃ COO]	12.36	12.28	19.28	19.17	25.15	24.91	2.93	2.86	NiNa ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	81
7	[Ni(HCOO) ₂ ·2KCH ₃ COO]	8.95	8.87	41.57	41.51	18.2	17.88	2.12	2.06	NiK ₄ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	79
8	[Ni(HCOO) ₂ ·2Ba(CH ₃ COO) ₂]	10.9	10.45	28.83	28.74	22.18	22.11	2.58	2.49	NiBa ₂ H ₁₄ C ₁₀ O ₁₂	65

Во третьей главе диссертации “Анализ формиатоацетатных координационных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) и их обсуждение” приведен анализ комплексных соединений формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ацетатами металлов. Полученные соединения были изучены с помощью рентгенофазового, структурного, ИК-спектроскопического анализа. Также были анализированы спектры диффузного отражения синтезированных соединений, определены термическая устойчивость, а энергии и геометрические параметры молекул были идентифицированы с использованием квантово-химического анализа. На основе результатов анализов предложены структуры синтезированных соединений.

Для определения пространственной структуры и координационного числа центрального атома в координационном соединении [Cu(HCOO)₂·4CH₃COONa] входной файл был создан неэмпирическим методом программы HyperChem 8.07 в приближении MINIMAL STO-3G и оптимизирован в программе Gaussian 9.0 в неэмпирическом приближении 3-21G V3LYP. Определены оптимальная пространственная структура молекулы, распределение зарядов в атомах, порядок и длина связей. Рассчитаны значения верхней занятой и нижней вакантных молекулярных орбиталей и найден потенциал ионизации (рис. 4).



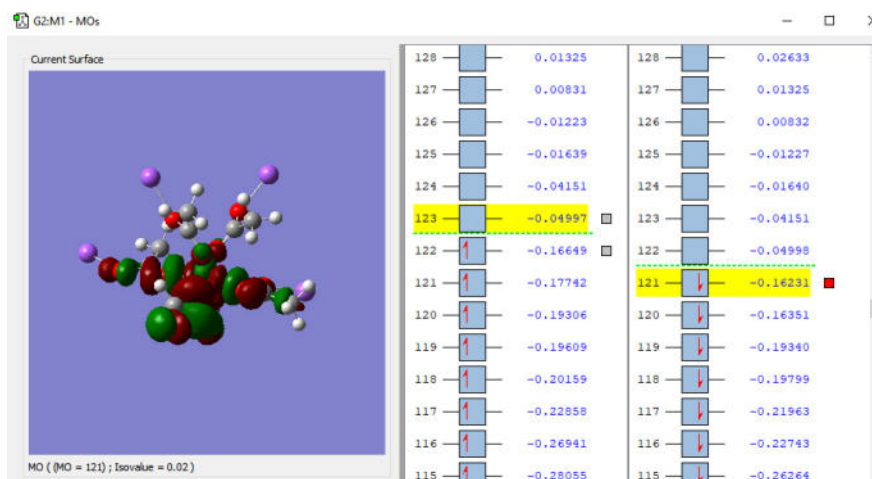


Рис.4. Пространственное строение, распределение зарядов электронная плотность на ВЗМО и НВМО комплекса $[\text{Cu}(\text{COO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COONa}]$

В результате анализа координационных соединений переходных металлов с ацетатами установлено изменение в ИК-спектрах. При этом основные изменения наблюдались у связи М-О, а также произошли изменения в ассиметрических и симметричных колебаниях ацетатной группы. Это связано с тем, что сначала анион ацетата был скоординирован монодентатно, а после координации ацетатная группа переходит в бидентатно-мостиковый тип связи. В исходных соединениях частоты колебаний связи М-О наблюдались при $461\text{-}476\text{ см}^{-1}$ и $503\text{-}567\text{ см}^{-1}$, после координации наблюдается увеличение частоты колебаний и смещаются в область $426\text{-}500\text{ см}^{-1}$ и $503\text{-}615\text{ см}^{-1}$. При координации частоты колебаний $615\text{-}638\text{ см}^{-1}$ и $648\text{-}689\text{ см}^{-1}$, характерных для связи Ме-О в свободных ацетатах, смещаются в область $608\text{-}654\text{ см}^{-1}$ и $652\text{-}700\text{ см}^{-1}$.

В исходных ацетатах металлов наблюдались ассиметрические и симметричные колебания ацетат-аниона $\nu_s(\text{COO}^-) = 1380\text{-}1447\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1531\text{-}1551\text{ см}^{-1}$. При переходе в координированное состояние наблюдались изменения в областях колебаний, $\nu_s(\text{COO}^-) = 1371\text{-}1443\text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1514\text{-}1609\text{ см}^{-1}$. Это соответствует бидентатно-мостиковому координированию и означает, что ацетат-анион имеет мостиковую координацию с центральным атомом (металлом формиата). Еще одним доказательством наличия ацетатной группы в синтезированных соединениях является наличие деформационных и валентных колебаний метильной группы в области поглощения в ИК-спектрах синтезированных соединений при $1013\text{-}1036\text{ см}^{-1}$ и $2797\text{-}2988\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, в результате ИК-спектроскопического анализа установлено, что синтезированные соединения являются полиядерными гетерометаллическими комплексными соединениями, образующимися за счет координации бидентатно-мостиковой координации ацетатной группы.

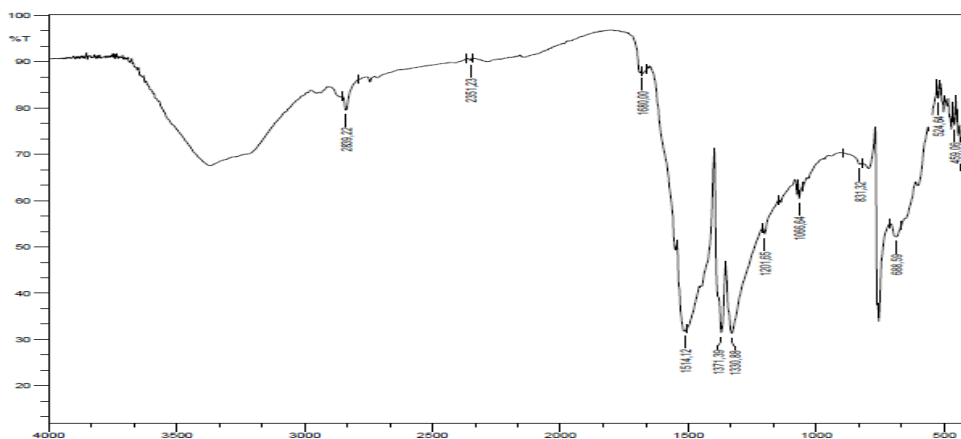


Рис.5. ИК-спектры комплексного соединения $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{NaCH}_3\text{COO}]$

Для определения геометрии шести координированных центральных атомов были получены и анализированы электронные спектры диффузного отражения. В октаэдрических высокоспиновых координационных соединениях кобальта могут наблюдаться следующие три перехода: ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. Эти переходы будут наблюдаться в области 20000 см^{-1} . Кроме того, наблюдаются переходы около $8500\text{-}10000 \text{ см}^{-1}$, которые также принадлежат шестикоординированным комплексным соединениям кобальта. Отсюда видно, что координационное число центрального атома равно шести. В результате полученных анализов в комплексах кобальта (II) отмечены пики при $8681, 14992, 18416 \text{ см}^{-1}$ и $9653, 17123, 19608 \text{ см}^{-1}$, что соответствует октаэдрическим комплексам кобальта(II) (рис.6).

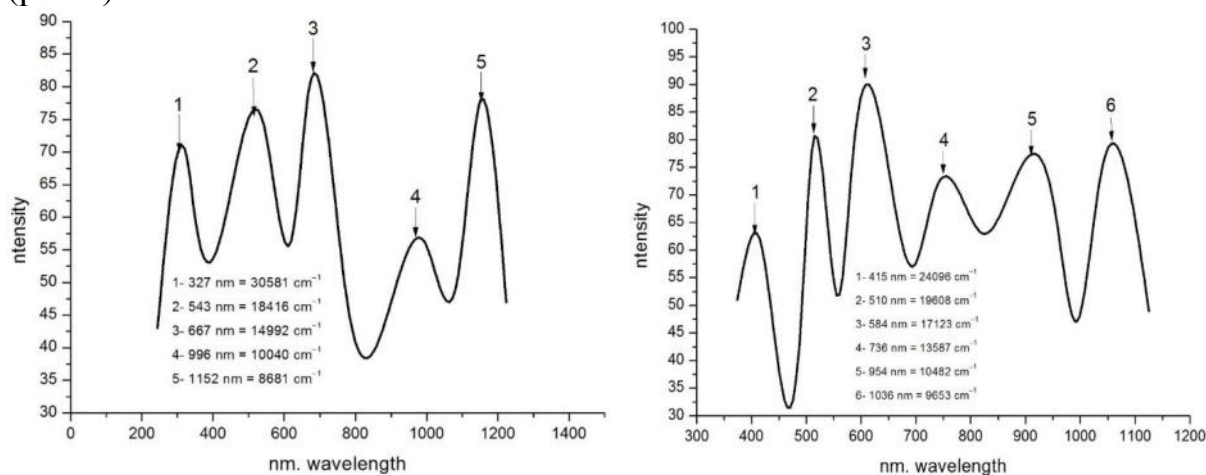


Рис.6. ЭСДО комплексов $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

В октаэдрических комплексах никеля (II) в основном фиксируются спектры отражения в области $8000\text{-}13000, 13000\text{-}17000$ и $19000\text{-}27000 \text{ см}^{-1}$. При анализе спектров диффузного отражения синтезированных комплексов для никелевых комплексов (II) в спектре диффузного отражения отмечены $10060, 14727, 22421$ и $8445, 12836, 21978 \text{ см}^{-1}$.

В спектре диффузного отражения медного комплекса (II) наблюдается при 9500 и 14000 см^{-1} . Причиной изменения переходной области в таком узком интервале будет трижды вырожденный ион меди (II) и возникающий при этом

эффект Яна-Теллера. Эффект Яна-Теллера заключается в том, что в результате полного разделения электронных слоев по теории кристаллического поля возникает избыток энергии и эта сила пытается перевести октаэдрическую конфигурацию в тетраэдрическое состояние за счет сжатия или растягивания. В результате нарушение октаэдрической конфигурации приводит к отличию конфигурации комплексов от октаэдрических.

Анализ спектров диффузного отражения синтезированных комплексов показала, что они имеют пики в следующих областях: 9990, 13661 и 9920, 14598 см^{-1} .

Константы устойчивости комплексов, образующихся в водных растворах при взаимодействии формиатов Co(II) , Ni(II) , Cu(II) с ацетатами металлов, определены фотометрическим методом (табл. 4). Для исследуемых систем получены спектры поглощения. Определены максимумы поглощения света от длин волн растворов. Константы устойчивости комплексов рассчитывали методом Бабко.

Табл.4

Результаты определения константы устойчивости формиатоацетатных комплексов Co(II) , Ni(II) и Cu(II) методом разбавления Бабко

№	Комплекс	$C_1 \cdot 10^{-5}$	A_1	$C_2 \cdot 10^{-5}$	A_2	$K_{\text{Бабко}}(\text{мл}^n)$ (β_k)	$\lg K_{\text{Бабко}}(\text{мл}^n)$ ($\lg \beta_k$)
1	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	7,92	0,140	4,58	0,072	$4,74 \cdot 10^{-6}$	6,68
2	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	7,92	0,160	4,58	0,084	$1,69 \cdot 10^{-6}$	6,23
3	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	7,92	0,148	4,58	0,076	$5,48 \cdot 10^{-6}$	6,74
4	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	7,92	0,172	4,58	0,084	$6,54 \cdot 10^{-6}$	6,82
5	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	7,92	0,164	4,58	0,084	$6,84 \cdot 10^{-6}$	6,84
6	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NaCH}_3\text{COO}]$	7,92	0,212	4,58	0,108	$1,07 \cdot 10^{-7}$	7,03
7	$[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	7,92	0,154	4,58	0,076	$2,19 \cdot 10^{-7}$	7,34
8	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	9,60	0,128	3,27	0,078	$5,1 \cdot 10^{-4}$	4,70
9	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	9,60	0,134	3,27	0,080	$7,31 \cdot 10^{-4}$	4,86
10	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	9,60	0,122	3,27	0,052	$1,5 \cdot 10^{-5}$	5,12
11	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	9,60	0,110	3,27	0,062	$2,19 \cdot 10^{-5}$	5,34
12	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	9,60	0,128	3,27	0,072	$2,37 \cdot 10^{-5}$	5,37
13	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NaCH}_3\text{COO}]$	9,60	0,136	3,27	0,060	$2,68 \cdot 10^{-5}$	5,42
14	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	9,60	0,176	3,27	0,078	$2,92 \cdot 10^{-5}$	5,46
15	$[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{KCH}_3\text{COO}]$	9,60	0,144	3,27	0,080	$3,05 \cdot 10^{-5}$	5,49
16	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	1,16	0,124	4,47	0,068	$1,16 \cdot 10^{-5}$	5,06
17	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	1,16	0,136	4,47	0,62	$3,87 \cdot 10^{-5}$	5,60
18	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	1,16	0,146	4,47	0,070	$2,05 \cdot 10^{-6}$	6,31
19	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1,16	0,220	4,47	0,112	$5,19 \cdot 10^{-5}$	5,70
20	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1,16	0,178	4,47	0,082	$5,0 \cdot 10^{-5}$	5,70
21	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{NaCH}_3\text{COO}]$	1,16	0,174	4,47	0,092	$1,33 \cdot 10^{-6}$	6,13
22	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{KCH}_3\text{COO}]$	1,16	0,216	4,47	0,102	$1,06 \cdot 10^{-6}$	6,02
23	$[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	1,16	0,204	4,47	0,108	$1,26 \cdot 10^{-6}$	6,10

Экспериментальные данные показывают, что значения констант устойчивости комплексов, образующихся в водном растворе, рассчитанные по методу Бабко, удовлетворительны, при соотношении формиат металла: ацетат металла для ацетатов двухвалентных металлов 1:2 и для одновалентных металлов 1:4. Согласно результатам, устойчивость комплексных соединений возрастает в ряду $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$. Природа и координационное число лиганда здесь влияния не проявляют. Этот ряд называется «естественным рядом устойчивости».

Для установления индивидуальности синтезированных соединений проведено сравнение дифрактограмм исходных и синтезированных

соединений. При этом установлено, что полученные координационные соединения отличаются от исходных веществ межплоскостными расстояниями и интенсивностями.

Для установления строения синтезированных соединений был проведен структурный анализ в научно-исследовательском институте Ядерной физики на современном дифрактометре Empyrean компании Malvern Pananalytical, основанный на рассеянии рентгеновских лучей. Кристаллографические характеристики и результаты рентгеноструктурного анализа, полученные обработкой данных дифрактограммы в программе Fullprof приведены в табл. 5 и рис. 7-8.

табл. 5

**Кристаллографические данные и детали структуры комплекса
[Ni(HCOO)₂·2Zn(CH₃COO)₂·4H₂O]**

Показатели	[Ni(HCOO) ₂ ·2Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O]
Формула	C ₁₀ H ₂₂ NiZn ₂ O ₁₆
Молекулярная масса	519.05
Сингония	Триклинная
Пространственная группа	P-1
<i>a</i> , Å	6.8931(5)
<i>b</i> , Å	7.2515(4)
<i>c</i> , Å	13.2541(12)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> , deg	103.269(7) 100.862(7) 101.685(6)
<i>V</i> , Å ³	611.98(9)
<i>Z</i>	1
<i>D_x</i> , g cm ⁻³	1.645
<i>μ</i> (CuK _α), mm ⁻¹	1.929
Размер кристалла, [мм]	0.27×0.14×0.06
<i>T</i> , °К	298
<i>θ</i> , °grad.	2.6; 52.4
Интервал <i>h,k,l</i>	-9: 9 ; -15: 15 ; -17: 18
Рефлекс	10281
Показатель преломления	7.137
<i>R_{int}</i>	0.652
<i>F</i> ² ≥2σ (<i>F</i> ²) критерий	0.046
Параметр	1.04
Факторы соответствия (<i>F</i> ²)	0.194, 0.205
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> >2σ(<i>I</i>))	298
Δρ _{min/max} , eÅ ⁻³	2.6, 52.4

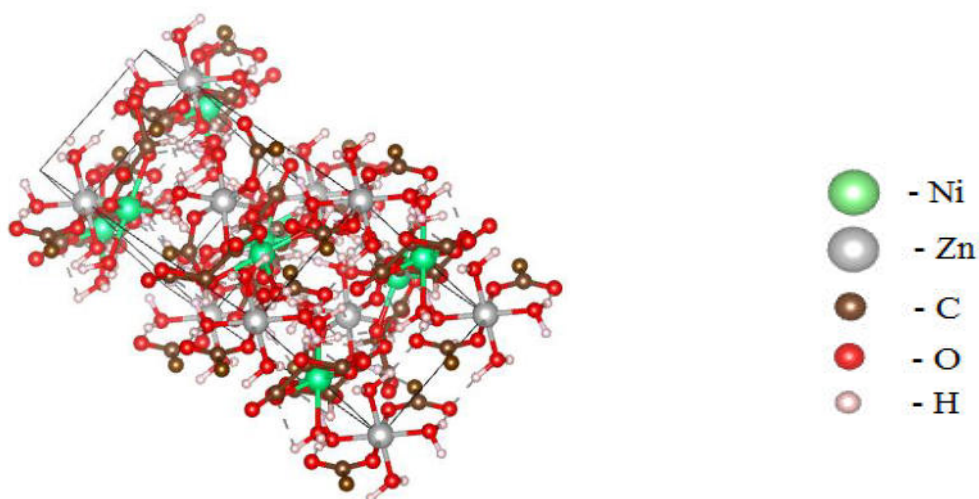


Рис.7. Структура комплекса $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, полученная методом структурного анализа

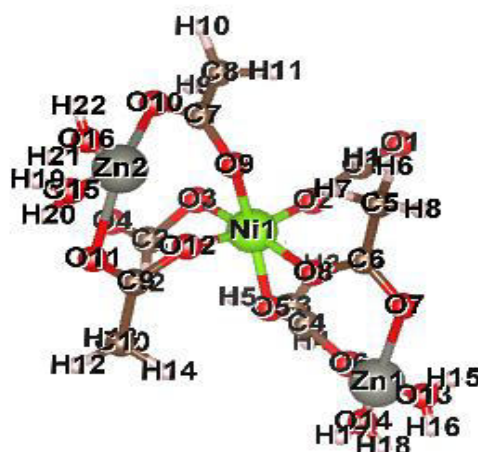


Рис.. Строение молекулы комплекса $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

Нейтроннографический анализ выполнен для комплекса $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Полученная нейтронограмма (рис. 9а) содержит дифракционные отражения для расстояния между плоскостями в диапазоне $0,8 \text{ \AA} \leq d_{hkl} \leq 8 \text{ \AA}$

По результатам нейтроннографического анализа уточнены результаты структурного анализа (рис. 9б). Получена проекция анализируемого комплекса на плоскость.

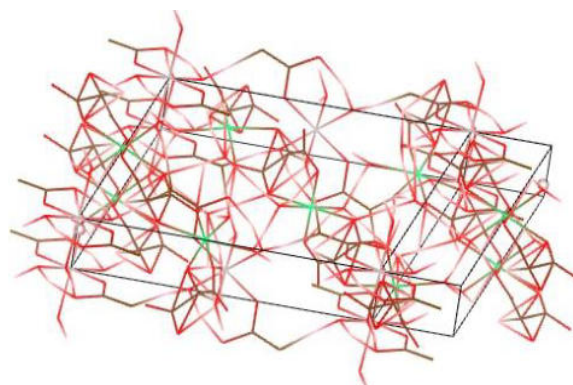
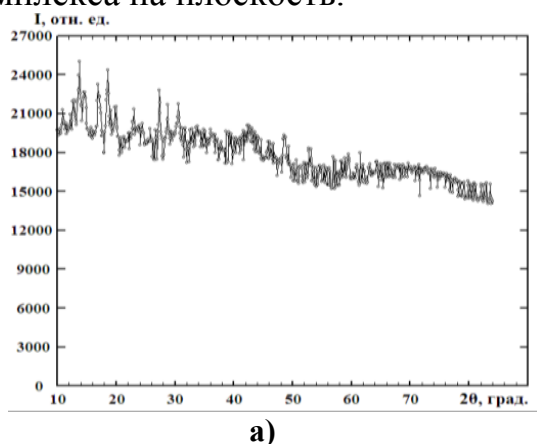


Рис. 9. Нейтронограмма (а) и проекция на плоскость (б) соединения $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

В целях определения термических свойств синтезированных соединений был проведен термический анализ на дифференциальном сканирующем калориметре в интервале 0-700°C (рис. 10) и на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 дег / мин и массой 0,1 г (рис. 11). Исследование выявило наличие различных фазовых переходов в комплексных соединениях в диапазоне 140-200°C, что позволило сделать вывод о том, что наблюдаемые эндо-эффекты происходят без изменения массы. Экзоэффекты, наблюдаемые при температуре выше 200°C, соответствуют разрыву координационной связи, разложению формиата и ацетатов и горению продуктов термоллиза. В этом случае общая потеря массы составляет 60-80%, и соответствующие оксиды металлов образуются в качестве конечного продукта (рис. 6).

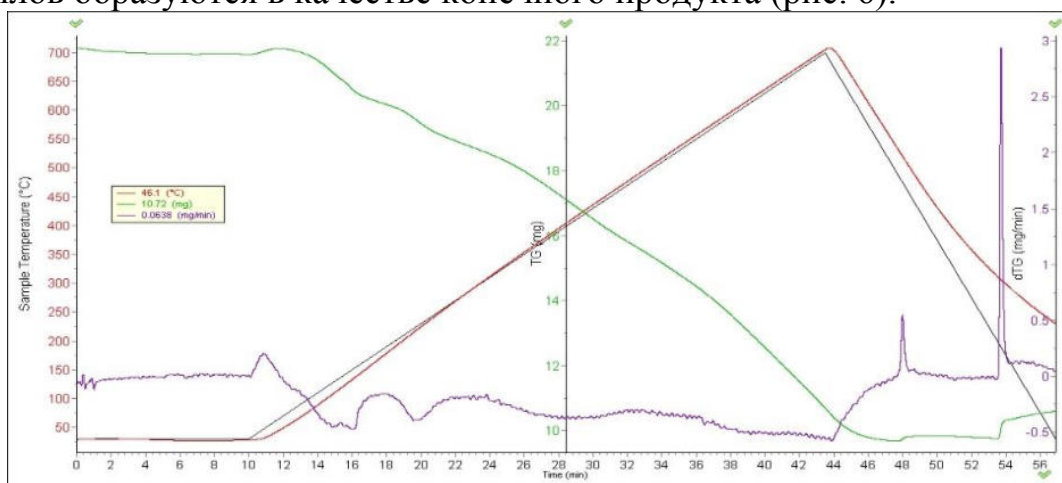


Рис. 10. Дериватограмма комплекса $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

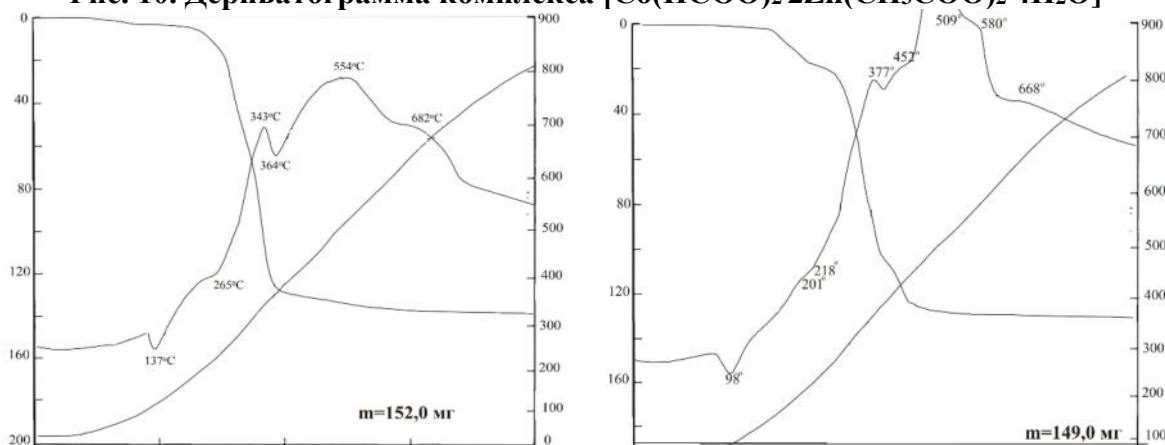


Рис. 11. Дериватограммы соединений $[\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$

В результате анализа биологической активности синтезированных соединений был идентифицирован стимулятор Co-Cu-NK. Этот стимулятор показал хорошие результаты на растениях хлопка и пшеницы.

Перед посевом семена хлопчатника обрабатывали 0,002% -ным Т-86 (стандарт), 0,01% -ным водным раствором Co-Cu-NK и водой (контроль). Все агротехнические мероприятия проводились по методике УзПИТИ.

Наблюдения на каждой стадии развития показали, что на ранних стадиях развития хлопчатника не было значительных различий у растений, обработанных препаратами Т-86 и Co-Cu-NK, в то время как развитие

обработанных водой семян было медленным. В фазах бутонизации и цветения было отмечено, что растения, обработанные препаратом Со-Сu-НК, развиваются быстрее, чем другие варианты. У растений, обработанных Со-Сu-НК коробочки раскрылись на 7-10 дней раньше, а при обработке Т-86 этот показатель составлял 5-7 дней (по сравнению с контролем).

Высота главного стебля: 14,7 см в фазе 2-3 подбородочных листьев, 33,0 см в фазе бутонизации, 75,0 см в фазе цветения - бутонизации и 97,1 см в конце вегетации, в контрольном варианте эти показатели 13,6 -14,9; 32,5; 71,0; 95,3 см, соответственно.

Количество коробочек в каждом варианте: 10,2 - 12,3 коробочек в Со-Сu-НК, 9,8 - 11,6 коробочек в варианте Т-86 и 9,1 - 10,4 коробочек на одном растении в контрольном варианте.

В результате применения стимулятора Со-Сu-НК количество коробочек хлопчатника увеличилось на 5-13% соответственно по сравнению с контролем и препаратом Т-86. Результаты двухлетней урожайности показаны в табл.6.

Табл.6

**Влияние препаратов на урожайность хлопчатника, ц/га
(средняя урожайность за два года)**

№	Варианты	2019	2020	Среднее за два года	Разница
1	Контроль	25,8	27,4	26,6	-
2	Т-86 0,002%	28,8	29,4	29,1	3,5
3	Со-Сu-НК 0,01%	30,0	31,6	30,8	4,2

Таким образом, применение Т-86 и Со-Сu-НК приводит к увеличению урожайности на 9-16% по сравнению с контролем, и можно получить дополнительную урожайность 3,5 и 4,2 ц / га.

Растворы различных концентраций препарата Рb-1, синтезированного на основе формиата кобальта (II) и ацетата свинца, замачивали в обычной бумаге и скармливали термитам. В эксперименте использовались 0,1%, 0,01% и 0,001% растворы препарата. В результате экспериментов было отмечено стремление термитов к приманке во всех вариантах. В варианте с использованием бумаги, смоченной 0,1% и 0,01% растворами, все термиты погибали через 1 час. При кормлении термитов бумагой, пропитанной 0,001% раствором, погибли 60% термитов, а остальные потеряли ориентацию в пространстве и двигались бесцельно.

Лабораторные исследования показали, что 0,01% раствор препарата Рb-1 обладает наиболее эффективными инсектицидными свойствами против термитов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы 23 новых полиядерных гетерометаллических комплексов формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с ацетатами натрия, калия, кальция, бария, цинка, свинца(II), кобальта(II), меди(II) и никеля(II), а также определены их состав, структура и свойства с помощью элементного, дифференциально-термического, рентгенофазового, структурного анализов, ИК-, электронной спектроскопии, нейтронографии и сканирующей электронной микроскопии, показано образование октаэдрических координационных соединений.

2. Пространственные структуры, энергетические и геометрические параметры синтезированных комплексных соединений были проанализированы с помощью программного пакета Gaussian 09 с использованием программы GausView для создания и визуализации модельных систем в методе B3LYP в рамках теории DFT.

3. Рассчитаны константы устойчивости для реакций образования формиат-ацетатных комплексных соединений переходных металлов, показано увеличение констант устойчивости в ряду Co(II)<Ni(II)<Cu(II) и, что соответствуй закону ряда устойчивости комплексов Ирвинга-Вильямса, для двухвалентных металов.

4. Термическая стабильность синтезированных веществ определена методом ДТА и ДСК, показано, что термическая стабильность синтезированных комплексных соединений возрастает в ряду Co(II)<Ni(II)<Cu(II).

5. Впервые проведен структурный анализ в программе FullProf при анализе дифрактограмм, по методу рентгенофазового анализа определено молекулярное и кристаллическое строение соединения $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ и получены кристаллические характеристики, длины связей между атомами, валентные углы и характеристики водородных связей в кластере, полученные результаты соответствуют данным нейтронографического анализа.

6. Определены ростстимулирующие свойства комплексного соединения Co-Cu-NK для пшеницы и хлопка и рекомендованы в качестве стимулятора для сельскохозяйственных растений.

7. Инсектицидные свойства комплексного соединения на основе формиата кобальта и ацетата свинца (II) были использованы в лаборатории, и 0,01% Pb-1 был предложен как наиболее эффективный инсектицид против термитов.

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN
GRANT OF SCIENTIFIC DEGREES IN THE PRESENCE
DSc.03 / 30.12.2019.K.01.03 DIGITAL SCIENTIFIC COUNCIL**

KHOREZM MAMUN ACADEMY

ABDULLAEVA ZUBAYDA

**FORMIATACETATE COORDINATION COMPOUNDS OF COBALT(II),
NICKEL(II) AND COPPER(II): SYNTHESIS, STRUCTURE AND
PROPERTIES**

02.00.01-Inorganic chemistry

**DISSERTATION OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) IN CHEMISTRY
AUTHORITY**

Tashkent - 2021

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2019.2.PhD/K168.

The dissertation has been carried out in the Khorezm Mamun academy.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online of Scientific council www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziyo.net.

Scientific supervisor:

Kadirova Shakhnoza
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents:

Umarov Bako
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Ibragimova Mavluda
Doctor of Philosophy, senior researcher

Leading organization:


Tashkent Pharmaceutical institute

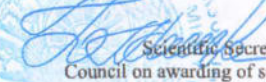
The defense of the dissertation will take place on «19» 19 2021 at 12⁰⁰ o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Ph.: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

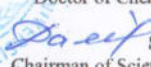
The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number 99). (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (998 71) 227-12-24); fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «29» 10 2021 year.

(protokol at the registr № 14 dated «29» 10 2021 year)


Z. Smanova
Chairman of Scientific Council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor.


D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific
Council on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science.


Sh. Damirova
Chairman of Scientific Seminar
Council for awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor



INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The purpose of the study It is the synthesis of polynuclear formate-acetate coordination compounds of Co(II), Ni(II) and Cu(II) formates with s-, p-, d-metal acetates and the determination of the composition–structure bond.

The object of research cobalt(II), nickel(II) and copper(II) formates and acetates sodium, potassium, barium, lead acetates and coordination compounds based on them.

Scientific novelty of the research consists of:

for the first time, 23 new heterometallic coordination compounds of Co(II), Ni(II) and Cu(II) formatoacetates were synthesized;

created by the methods of elemental, energy dispersion, X-ray phase, thermal analysis, electron and IR spectroscopy, the individuality of synthesized compounds was established, the structure of coordination nodes in the crystalline state and in solution was studied;

for the first time the crystal structure of the $[\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ complex was determined by structural and neutronographic analysis methods;

the octahedral structure of the coordination node has been established by quantum chemical methods, the geometric and energy parameters of the synthesized compounds have been clarified, and the reactivity of the synthesized complexes has been predicted;

for the first time, stability constants of Co(II), Ni(II) and Cu(II) formate acetate complex compounds were determined, and an increase in stability constants was observed in the series $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$, which is a well-known the Irving-Williams series complies with the law.

Implementation of research results. On the basis of the obtained scientific results on synthesis and determination of physicochemical and biological properties of new coordination compounds of formate acetate Co(II), Ni(II) and Cu(II):

Co-Cu-NK stimulator was introduced on the farms of Khorezm region (reference of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan dated May 7, 2021 No 02 / 025-2014). As a result, the use of Co-Cu-NK stimulator accelerates wheat germination by 1-2 days, reduces crop ripening by 7-10 days and increases yield by 10-15%, as well as cotton germination by 1-2 days, yield formation and ripening 5-7 reduction per day, which allowed to increase productivity by an average of 3.4-5.0%.

OT-F7-45 from the synthesized complex compounds Oriented synthesis of coordination compounds of metals with new structure and functionality for use in agriculture and medicine with new heterocyclic polyfunctional biologically active ligands It was used in the fundamental project on the synthesis of coordination compounds, to determine their structure and properties (Handbook of the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan dated February 8, 2021 № 89-06-224). As a result, it was possible to obtain new coordination compounds of formiatoacetate, to determine their structure and properties.

The structure and scope of the dissertation. The content of the dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Abdullayeva Zubayda Shavkatovna, Kadirova Shakhnoza Abdukhalilovna, Khasanov Shodlik Bekpulatovich, Qahorova Sojida Isomiddinovna. Synthesis of coordinating compounds of nickel (II) formiate with zinc and calcium acetates // Electronic journal of actual problems of modern science, education and training. – Urgench, 2021. – №8. – P. 92-95. (02.00.00. №15).
2. Ш.А.Кадирова, З.Ш.Абдуллаева, Ш.Б.Хасанов. Синтез и исследование координационных соединений формиата меди (II) с ацетатами металлов // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2020. – № 1(67). – С. 36-38. (02.00.00. №2).
3. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов, Н.К.Рузметова. Синтез и спектроскопическое исследование координационных соединений формиата кобальта (II) с ацетатами натрия и бария // Вестник НУУз. – Ташкент, 2021. – №3/1. – С. 254-257. (02.00.00. №12).
4. Ш.А.Кадирова, З.Ш.Абдуллаева, Ш.Б.Хасанов. Гетерометаллический комплекс формиата никеля (II) с ацетатом цинка // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2021. – № 8(86). – С. 46-49. (02.00.00. №2).

II бўлим (II часть; II part)

1. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Никель (II) формиатининг рух ва кальций ацетатлари билан ҳосил қилган координацион бирикмалари синтези // Материалы республиканской научно-практической конференции «Наука и инновации в современных условиях Узбекистана» часть I, Нукус, 2020, – С. 47.
2. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Синтез и спектроскопический анализ комплексного соединения формиата кобальта (II) с ацетатомнатрия // «Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари» мавзусидаги илмий-амалий конференция материаллари тўплами, 2021 йил 24 март, – 57-59 бетлар
3. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Нейтронографический анализ комплексного соединения формиата никеля (II) с ацетатом цинка // “Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожи ва келажаги”илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами, май 2021, – 153-154 бетлар
4. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов, Ш.Б.Курамбаева. Координационные соединения формиата кобальта (II) с ацетатами

- аммония и кальция // сборник статей V Международной научно-практической конференции, Пенза, 2020. – С. 11-14.
5. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Мис (II) формиатининг натрий асетат билан комплекс бирикмаси синтези ва нейтронографик таҳлили // “Инновационные решения актуальных проблем в области высокомолекулярных металлоорганических соединений” Международная научно-практическая конференция Республика Узбекистан. Ташкент, 2021, – С. 37-38.
 6. З.Ш.Абдуллаева. Мис (II) формиатининг кобальт (II) ацетати билан хосил бўлган комплекс бирикмасининг синтези ва тадқиқоти // Кимёнинг долзарб муаммолари мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани материаллари. Ташкент, 2021, – 202 бет
 7. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Со(II) формиатацетатли координацион бирикмаларининг диффуз қайтарилиши электрон спектрлари таҳлили // «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. Ташкент, 2021, – 71 бет
 8. З.Ш.Абдуллаева, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Никель (II) формиатининг руҳ ацетати билан комплекс бирикмаси синтези ва нейтронографик таҳлили // «Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари» республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами 14-15 сентябрь 2021, 72-73 бетлар
 9. Abdullayeva Zubayda Shavkatovna, Kadirova Shakhnoza Abdukhalilovna, Khasanov Shodlik Bekpulatovich, Eshchanov Erkabay Uskinovich. Coordination compounds of copper (II) formate with sodium and barium acetates // Journal of Critical Reviews. –Vol 7, 2020. – P. 480-481

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналида таҳрирдан ўтказилди
(.2021 йил).