

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

УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

МАТКАРИМОВА НАЗОКАТ АДИБЕКОВНА

**Co (II), Ni (II) VA Cu (II) ТУЗЛАРИНИНГ ТИАЗОЛ ҲОСИЛАЛАРИ ВА
ТИАМИН БИЛАН МОНО- ВА АРАЛАШЛИГАНДЛИ
КОМПЛЕКСЛАРИ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ, 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**

Маткаримова Назокат Адилбековна

Co(II), Ni(II) va Cu(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан
моно- ва аралашлигандли комплекслари синтези, тузилиши, хоссалари 3

Маткаримова Назокат Адилбековна

Синтез, строение, свойства моно- и разнолигандных комплексов
производных тиазола и тиамина с солями Co(II), Ni(II) и Cu(II) 21

Matkarimova Nazokat

Synthesis, structure, properties of mono- and mixed-ligand complexes of
thiazole derivatives and thiamine with Co (II), Ni (II) and Cu (II) salts 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 42

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

УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

МАТКАРИМОВА НАЗОКАТ АДИБЕКОВНА

**Co (II), Ni (II) VA Cu (II) ТУЗЛАРИНИНГ ТИАЗОЛ ҲОСИЛАЛАРИ ВА
ТИАМИН БИЛАН МОНО- ВА АРАЛАШЛИГАНДЛИ
КОМПЛЕКСЛАРИ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ, 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 В2020.4.PhD/K105 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Урганч давлат университетида бажарилган.

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

Илмий раҳбарлар:

Паршиев Нусрат Агзамович

кимё фанлари доктори, профессор, академик

Расмий оппонентлар:

Даминова Шахло Шариповна

кимё фанлари доктори, доцент

Фатхуллаева Муяссар

кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Умумий ноорганик кимё институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «16» 12 соат 15 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 (№ 120 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, факс:(+99871)246-53-21, 246-02-24).

Диссертация автореферати 2021 йил « 4 » 12 кuni тарқатилди.

(2021 йил « 4 » 12 даги 17 рақамли реестр баённомаси).



З.А. Сманова

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

Д.А. Гафурова

Илмий даражасини берувчи илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

Ш.А.Кадирова

Илмий даражасини берувчи илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда бутун дунёда биологик фаол бирикмаларнинг биоген металллар билан металлокомплексларини синтез қилишга бўлган қизиқиш ортиб бормоқда. Бундай металлокомплекс бирикмалардан тиббиётда биологик фаол моддалар, антиоксидантлар, турли саноат тармоқларида бўёқлар, қишлоқ хўжалигида стимуляторлар, пестицид ва гербицидлар, коррозия ингибиторлари сифатида фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда юқори самарали ва комплекс таъсирга эга биологик фаол моддалар ва стимуляторлар синтез қилишнинг шароитларини оптималлаштириш бўйича кўплаб изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада ўсимликларнинг вегетатив даврини қисқартириш, уларнинг ҳосилдорлигини оширувчи стимуляторлар яратиш бўйича илмий ечимларни асослаш, гетероҳалқали полидендат лигандлар билан металлокомплекс бирикмаларни синтез қилишнинг қулай шароитларини ишлаб чиқиш, уларнинг таркиби ва хоссаларини аниқлаш, марказий ионга лигандларни координацияланиши ва улар билан ҳосил қилган боғ табиати ҳамда ушбу бирикмаларнинг физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш долзарб масала ҳисобланади.

Республикада қишлоқ хўжалигини ривожлантиришда маҳаллий хомашёлар асосида юқори самарали, импорт ўрнини босадиган, арзон, ўсимликларнинг вегетатив даврини қисқартириш ва ўсишини стимуляциялаш қобилиятига эга янги турдаги воситаларни яратиш ва уларни амалиётга жорий этиш борасида қатор натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини изчил ривожлантириш, мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, аграр секторнинг экспорт салоҳиятини сезиларли даражада ошириш»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини оширувчи, уларнинг вегетатив даврини ва транспирация жараёнини қисқартирувчи ҳамда сувни тежовчи янги турдаги 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 ва 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чоратадбирлари тўғрисида»ги Қарорини ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг асосий устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот

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

Муаллиф, ушбу диссертация ишини бажаришда унга амалий ёрдам кўрсатган к.ф.д.,проф.Ш.А.Кадирова ва к.ф.н., к.и.х. Ш.Б. Ҳасановга чуқур миннатдорчилик билдиради.

Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунё илм-фанида тиазолин ҳосилалари ва бошқа гетероциклик бирикмаларнинг металллар билан комплексларини тадқиқотчилар Weiqing Mao Li, Xiang Yaofeng Chen, Dahale N.D., Chawla K.L., Venugopal V., Aubert T., Ledneva A., Grasset F ва бошқа таниқли олимларнинг илмий изланишлари бағишланган.

Республикамизда қишлоқ хўжалиги, тиббиёт ва бошқа соҳаларда қўлланилаётган қатор биологик фаол металлокомплекс бирикмаларни синтез қилиш, тузилиши ва хоссаларини аниқлашга, академик Н.А.Парпиев, Х.Т.Шарипов, Т.А.Азизов, Б.Б.Умаров, Х.Х.Тураев, Ш.А.Кадирова, З.Ч.Кадирова, Ш.Ш.Даминова каби олимларнинг илмий ишларида ўз аксини топган. Бу олимларнинг тадқиқотларида таркибида кислород, азот, олтингугурт тутган органик лигандлар, Шифф асослари, олти аъзоли гетероциклик бирикмаларнинг турли ҳосилалари асосида биоген металллар билан металлокомплекс бирикмалар синтезлари амалга оширилган.

Гетероциклик бирикмалар асосида координацион бирикмалар олиш соҳасида қилинган ишларда иккита гетероатом тутган беш аъзоли бирикмаларнинг ҳосилалари билан бир ва аралаш лигандли металлокомплекс бирикмалар етарли даражада ўрганилмаган. Шу сабабли тиазол ҳосилалари ва тиамин билан биоген металлларни аралаш лигандли комплексларини синтез қилиш ва биологик фаоллигини аниқлаш алоҳида илмий қизиқиш касб этади.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишларини режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Урганч давлат университети илмий тадқиқот ишлари режасининг №АМ-ФЗ-2017102347 «Гидролизланган фиброин асосида нанометалл ушлаган бактерицид материаллар олиш усулини ўрганиш ва ўзлаштириш» (2017-2019 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади кобальт(II), никель(II), мис(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан моно- ва аралаш лигандли металлокомплексларини синтез қилиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва тузилишини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

кобальт(II), никель(II), мис(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан аралаш лигандли металлокомплексларини синтез қилиш;

синтез қилинган металлокомплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини физик-кимёвий таҳлил усуллари ёрдамида аниқлаш;

кобальт(II), никель(II) ва мис(II) тузларининг аралаш лигандли металлокомплекс бирикмаларини геометрияси, энергетик параметрлари ва реакция қобилятини квант - кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

синтез қилинган моддаларнинг биологик фаоллигини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти кобальт(II), никель(II), мис(II) тузларини тиазол ҳосилалари ва тиамин билан металлокомплекслари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети гетероҳалқали лигандлар ва уларнинг биоген металллар билан металлокомплекс бирикмаларнинг синтез қилиш усуллари, таркиби, тузилиши, индивидуаллиги, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини ўрганиш ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари сифатида элемент, энергия-дисперсион (СЭМ-ЭДТ), дифференциал термик, рентгенфазавий, электрон (ДҚЭС), ИҚ-спектроскопия, замонавий квант-кимёвий ҳисоблаш ҳамда биологик фаолликни аниқлаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор Co(II), Ni(II) ва Cu(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан янги моно ва аралашлигандли 18 та янги металлокомплекс бирикмалар синтез қилинган;

илк бор 2-меркаптобензтиазолнинг кобальт(II) хлоридли янги комплекс бирикмасининг рентген нурлари дифракциясига асосланган структуравий усули ёрдамида кристалл тузилиши аниқланган;

элемент, дифференциал-термик, рентгенфазавий, структуравий, ИҚ-, ДҚЭС ва СЭМ-ЭДТ таҳлил усуллари ёрдамида металлокомплексларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари таҳлил қилиниб, лиганд табиати таъсиридан тетраэдр ҳамда октаэдр тузилишли металлокомплекс бирикмалар ҳосил бўлиши исботланган;

), Ni(II), Cu(II) нинг тиамин ва тиазол ҳосилалари билан олинган комплекс бирикмаларининг термик таҳлиллари асосида Co(II)<Ni(II)<Cu(II) қаторида комплексларнинг термик барқарорлиги ортиб бориши аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Co(II), Ni(II), Cu(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан янги аралашлигандли металлокомплекс бирикмаларини синтез қилишнинг оптимал параметрлари аниқланган;

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

квант-кимёвий ҳисоблашларга асосланган ҳолда синтез қилинган бирикмаларнинг энергетик параметрлари, электрон зичликнинг тақсимланиши ва реакция марказлар ҳисоблаб топилган;

ғўза ва буғдойнинг ўсиши, ривожланиши ва ҳосилдорлигига ижобий таъсир кўрсатувчи Т.Н-Ni ва Т.Н-Cu стимуляторлари яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги электрон, ИҚ-спектроскопия, элемент, энергия-дисперсион, рентгенфазавий, дифференциал термик, структуравий ва биологик таҳлил ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашлар каби замонавий тадқиқот усуллари билан исботланган. Хулосалар тажриба натижаларини таҳлили асосида қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти Co(II), Ni(II), Cu(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан янги аралашлигандли металлокомплекс бирикмаларини синтез қилишнинг оптимал шароитлари аниқланганлиги, янги металлокомплекс бирикмаларининг таркиби, тузилиши, барқарорлиги

ва хоссаларини аниқланганлиги ҳамда хулосаларни замонавий физик-кимёвий таҳлил усуллари натижаларига таянган ҳолда амалга оширилганлиги ва металлокомплекс бирикмалар кимёсини назарий жиҳатдан бойитганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти қишлоқ хўжалиги экинларини ўстирувчи ва ҳосилдорликни оширувчи юқори самарали стимулятор яратилганлиги ва ишлаб чиқилган синтез усуллари ҳамда олинган назарий материалларни давлат илмий-техник лойиҳаларни бажаришда қўлланилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Co(II), Ni(II), Cu(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан янги аралашлигандли металлокомплекс бирикмаларининг синтези, физик-кимёвий ҳамда биологик хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

T.H-Ni ва T.H-Cu стимуляторлари Хоразм вилояти Янгибозор тумани фермер хўжалиқларида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 24 августдаги 02/025-2617-сонли маълумотномаси). Натижада, ғўзанинг униб чиқишини 1-2 кунга тезлаштириш, ҳосилдорликни шаклланиши ва пишиб етилиши 3-5 кунга ҳамда кўсакларнинг очилишини 5-7 кунга қисқартириш, ҳосилдорлик гектарига 3-5 центнерга ошириш имконини берган;

OT-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 металлокомплексларнинг синтез қилиш усулларида фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2021 йил 08 февралдаги 89-06-225-сон маълумотномаси). Натижада, янги металлокомплексларни синтез қилиш услуги ва фазовий тузилиши ҳамда хоссаларини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 7 та, жумладан 2 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 11 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 3 та илмий мақола, жумладан 1 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 ва зарурлиги асослаб берилган, тадқиқот мақсади ва вазифалари белгиланган, тадқиқотнинг объект ва предметлари аниқланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мос келиши, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари ёритилган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, эришилган натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти келтирилган, тадқиқот натижаларини жорий қилиш рўйхати, нашр этилган ишлар ва диссертация структураси ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Оралиқ металлларнинг тиазол ҳосилалари билан координацион бирикмалари (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида, тиазол ҳосилалари ва тиаминнинг оралиқ металллар билан комплекс бирикмалари синтези, тузилиши ва хоссалари келтирилган. Бунда 4d-металлар билан комплекс бирикмалар таҳлили келтирилган, 3d-металлар билан координацион бирикмалари етарлича ўрганилмагани ва бу йўналишда илмий изланишлар олиб бориш зарурати мавжудлиги асосланган.

Диссертациянинг **“Co (II), Ni (II) ва Cu (II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан моно- ва аралашлигандли комплекслари синтези (тажриба қисми)”** деб номланган иккинчи бобида тиазолин ҳосилалари ва тиамин билан Co (II), Ni (II) ва Cu (II) тузларининг координацион бирикмаларини синтез қилиш методикаси ва синтез қилинган бирикмаларнинг элемент таҳлили натижалари кўрсатилган.

3d-Металларнинг тиазолин ҳосилалари ва тиамин билан комплексларини синтез қилиш учун 0,012 моль тиазолин ҳосилалари ва тиамин сувда эритилди ва 0,012 моль калий гидроксид тутган сувли эритма кўшилди. Олинган аралашмага аралаштириб турган ҳолда 0,0065 моль 3d-металл тузлари тутган сувли эритма кўшилди. Олинган реакция аралашма 0,5 соат давомида аралаштирилди ва тиндириб қўйилди. 24 соатдан кейин чўкма Бюхнер воронкасида вакуум остида филтрлаб олинди. Олинган чўкма дистилланган сув билан 3 марта ювилди ва қуритиш шкафида 0,5 соат давомида доимий массагача қуритилди. Унум 55,7-75,9% ташкил қилди.

Аралаш лигандли комплекслар синтезини амалга ошириш учун тиазол ҳосилаларининг калийли тузлари тайёрланди. Бунинг учун дастлаб ҳосилалар 1:1 нисбатда калий гидроксид эритмаси билан аралаштирилди. Олинган калийли тузлар металл тузининг сувли эритмаси билан уч оғизли колбада аралаштириб туриб, томчилатиб таъсирлаштирилди. Олинган эритма 30 дақиқа давомида қиздирилиб аралаштирилди ва 12 соатга қолдирилди. Ҳосил бўлган чўкма Бюхнер воронкасида вакуум остида филтрланди ва 30 дақиқа давомида қуритиш шкафида доимий массагача қуритилди. Унум 55,2-80,2% ташкил қилди.

Синтез қилинган бирикмаларнинг рентген-флуоресцент таҳлили ўтказилди ва таркиби аниқланди (1-2 жадваллар).

1-жадвал

Кобальт(II), никель(II) ва мис(II) нинг 2-меркаптотиазолин, 2-меркаптобензтиазол ҳамда тиамин билан комплексларининг элемент таҳлили

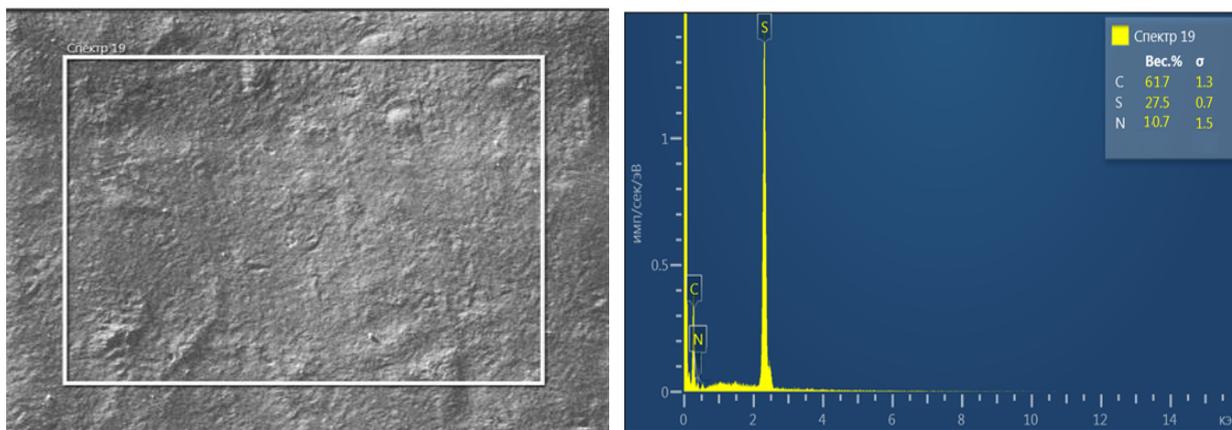
Бирикма	Ме, %		S, %		N, %		C, %		H, %		Cl, %		Комплекс ранги	Реакция унуми, %	Брутто формула
	Топилди	Ҳисобланди													
[Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	15,18	15,09	32,84	32,74	7,73	7,16	42,40	42,97	2,67	2,05	-	-	Қизил	56,7	CoC ₁₄ H ₁₂ N ₂ S ₄ O ₂
[Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	19,97	20,14	43,86	43,69	8,06	9,56	24,79	24,57	2,46	2,04	-	-	Пушти	68,8	CoC ₆ H ₁₀ N ₂ S ₄ O ₂
[Co(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	13,22	13,14	27,15	28,5	5,99	6,2	25,40	26,7	2,11	2,4	15,1	15,8	Пушти	75,9	CoC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂ Cl ₂
[Ni(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	15,18	15,09	32,84	32,74	7,73	7,16	42,40	42,97	2,67	2,05	-	-	яшил	65,4	NiC ₁₄ H ₁₂ N ₂ S ₄ O ₂
[Ni(L ²) ₂ (H ₂ O)]	19,97	20,14	43,86	43,69	8,06	9,56	24,79	24,57	2,46	2,04	-	-	Оч яшил	69,5	NiC ₆ H ₁₀ N ₂ S ₄ O ₂
[Ni(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	13,2	13,4	27,15	28,7	5,99	6,2	25,40	26,7	2,16	2,4	15,5	15,76	Жигар ранг	65,7	NiC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂ Cl ₂
[Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	16,18	16,16	32,84	32,32	7,73	7,07	42,40	42,42	1,67	2,02	-	-	Ҳаво ранг	55,7	CuC ₁₄ H ₁₂ N ₂ S ₄ O ₂
[Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	20,97	21,47	43,00	42,95	9,06	9,39	24,79	24,16	2,05	2,01	-	-	Яшил	73,4	CuC ₆ H ₁₀ N ₂ S ₄ O ₂
[Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂] Cl ₂	15,22	14,1	30,15	28,2	6,25	6,17	25,2	26,4	2,16	2,42	15,2	15,64	Яшил	61,2	CuC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂ Cl ₂

2-жадвал

Co (II), Ni (II) ва Cu (II)нинг 2-меркаптотиазолин, 2-меркаптобензтиазол ҳамда тиамин билан аралаш лигандли комплексларининг элемент таҳлили

Бирикмалар	Ме, %		S, %		N, %		C, %		H, %		Cl, %		Комплекс ранги	Реакция унуми, %	Брутто формула
	Топилди	Ҳисобланди													
[CoL ¹ L ² (H ₂ O) ₂]	17,28	17,25	37,48	37,43	8,37	8,19	35,04	35,09	2,76	2,05	-	-	Тўқ қизил	60,7	CoC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂
[Co L ¹ L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	11,79	10,2	30,76	33,1	7,52	7,27	33,97	35,2	2,8	2,6	6,2	6,12	Қизил	62,8	CoC ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[Co L ² L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	12,22	11,12	36,05	36,19	8,02	7,92	30,1	29,4	2,11	2,64	6,01	6,7	Пушти	65,5	CoC ₁₃ H ₁₄ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[Ni L ¹ L ² (H ₂ O) ₂]	17,28	17,25	37,48	37,43	8,37	8,19	35,04	35,09	2,76	2,05	-	-	Оч яшил	62,5	NiC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂
[Ni L ¹ L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	11,79	10,2	30,76	33,1	7,52	7,27	33,97	35,2	2,28	2,6	6,01	6,12	яшил	65,5	NiC ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[Ni L ² L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	12,02	11,12	36,15	36,19	8,19	7,92	30,1	29,4	2,15	2,64	6,09	6,7	Кўк яшил	60,0	NiC ₁₃ H ₁₄ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[Cu L ¹ L ² (H ₂ O) ₂]	18,67	18,44	37,00	36,89	8,00	8,07	34,76	34,58	2,14	2,02	-	-	Ҳаво ранг	65,7	CuC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂
[Cu L ¹ L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	11,79	11,95	30,76	33,1	7,52	7,27	33,97	35,2	2,28	2,6	6,01	6,12	Оч яшил	63,4	CuC ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[Cu L ² L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	12,02	11,92	36,15	36,19	8,19	7,92	30,1	29,1	2,15	2,64	6,19	6,7	Оч яшил	61,2	CuC ₁₃ H ₁₄ N ₃ S ₆ O ₂ Cl

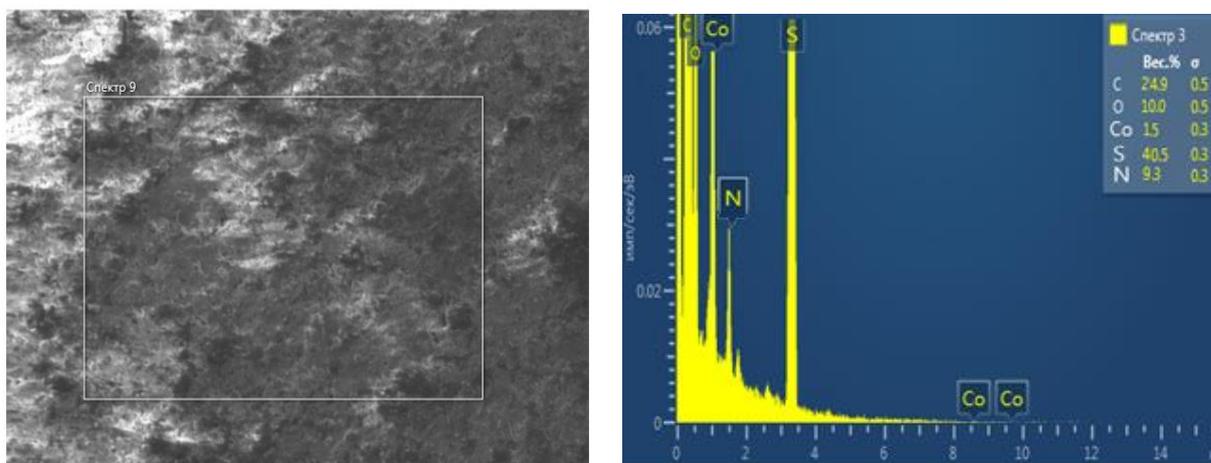
Лиганд ва синтез қилинган комплекслардаги элементларнинг миқдорлари (углерод, азот, кислород, олтингугурт ва металл) SEM-EDT методи ёрдамида анализ қилинди. Анализдан олинган маълумотларда кобальтнинг аралаш лигандли комплекси таркибидаги Co, C, N ва S элементларининг фоиз миқдорларилари тегишлича: Co-15 %, C-24,9 %, N-9,3 %, O-10 % ва S-40,5 % миқдорларга тенг эканлиги аниқланди (2-расм), бу эса $\text{CoC}_{14}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$ таркибли брутто формуласига мос келди. Келтирилган формулага асосланиб комплекс таркиби $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ координацион формула билан ифодаланди (2-расм).



а)

б)

2-меркаптобензтиазолнинг (L^1) микроструктураси (а) ва SEM-ЭДТ маълумотлари (б)



а)

б)

2-расм. $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекс бирикманинг микроструктураси (а) ва SEM-ЭДТ натижалари (б)

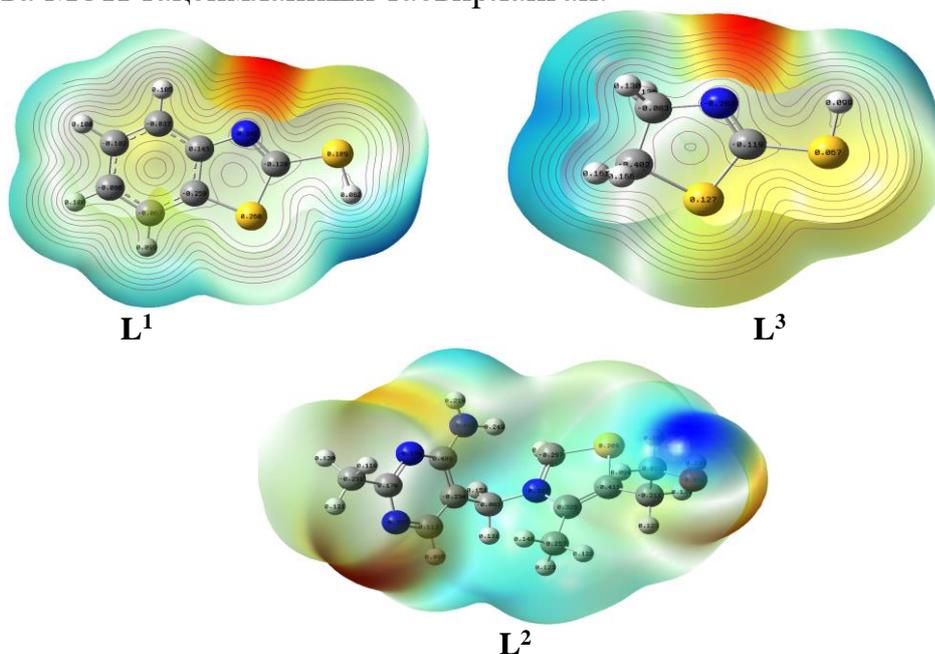
Диссертациянинг “Co(II), Ni(II), Cu(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан металлокомплексларини физик-кимёвий тадқиқоти ҳамда уларнинг биологик фаоллиги” деб номланган учинчи бобида кобальт (II), никель (II) ва мис (II) нинг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан бир ҳамда аралаш лигандли координацион бирикмалари таҳлили натижалари

келтирилган. Синтез қилинган бирикмалар тузилиши рентгенфазавий, ИҚ- ва диффуз қайтарилишнинг электрон спектроскопияси ёрдамида таҳлил қилинган. Таҳлиллар асосида синтез қилинган бирикмаларнинг структуралари таклиф қилинган.

Кобальт (II), никель (II) ва мис (II) ионларининг тиазол ҳосилаларидан 2-меркаптотиазолин ва 2-меркаптобензтиазол ҳамда тиамин билан бир ва аралашлигандли комплекслари квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали ўрганилди. Ҳисоблашлар Gaussian 09W, Gauss View 6.0.16 ва Avagadro 1.1 дастурларидан фойдаланилган ҳолда бажарилди. Молекула тузилишни оптимизацияси газ фазасидаги изоляцияланган молекулалар учун уч параметрли гибридли алмашиниш Бекке функционали ва Ли-Янга-Парра корреляция функционали (B3LYP) ва 6-311 G (d, p) {C, H, N, O, S} / Lan12DZ {M = Co} базислари билан DFT методида олиб борилди.

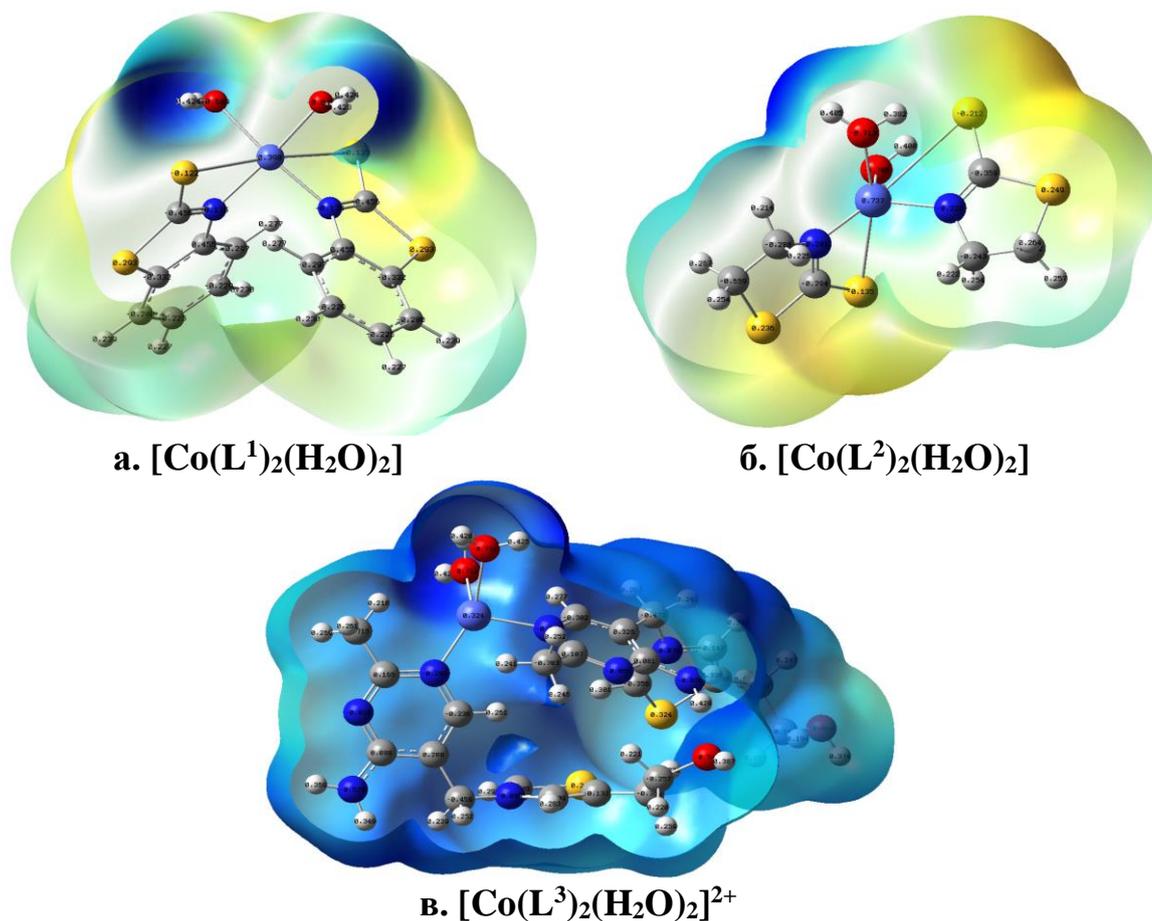
Бу методни танланишининг сабаби, метод содда ва кам ҳисоблашларни талаб қилиши билан бирга бошқа ҳисоблаш усулларига нисбатан юқори аниқликни беради. Lan12DZ базавий жамланмаси эса металлнинг асосий электронларининг сунъий потенциалларини ҳисоблашни ўзида жамлаган.

3-расмдаги қизил ва кўк рангдаги МЭП (молекуляр электростатик потенциал) схемалари мос равишда манфий ва мубат электростатик потенциаллардир. МЭП графигининг рангли схемасида қизил соҳа умумлашмаган электрон жуфтига эга ёки манфий электростатик потенциалли атомларни кўрсатади; рангнинг интенсивлиги потенциал энергия абсолют қийматига пропорционал бўлади. Мусбат электростатик потенциаллар кўк / сариқ соҳаларда кўрсатилган бўлиб, Э – Н боғларидаги кутбли водородни характерлайди. Яшил соҳалар молекуланинг электростатик потенциаллари нолга яқин бўлган қисмларини (C – C, C – N ва C – S боғлар) қамраб олади. 3-расмда L^1 , L^2 ва L^3 лигандларнинг молекулалари геометрик тузилиши, зарядлар ва МЭП тақсимланиши тасвирланган.



3-расм. Лигандларнинг молекулалари геометрик тузилиши, зарядлар ва МЭП тақсимланиши

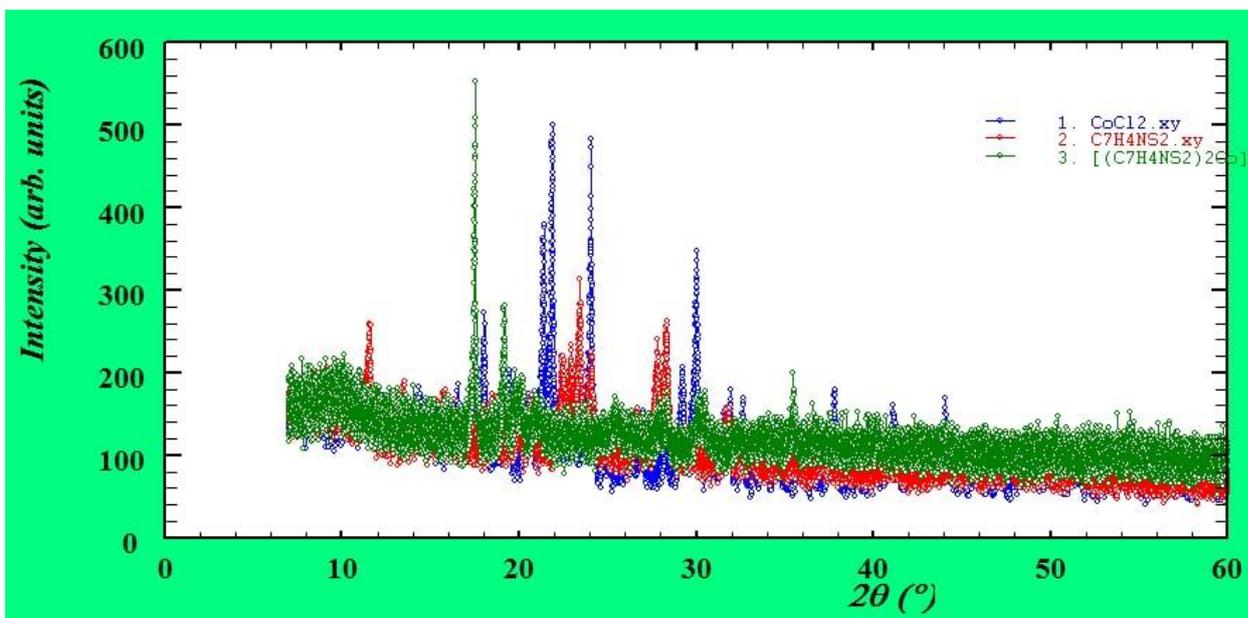
Шундай қилиб, B3LYP / 6–311G (d, p) методи билан квант-кимёвий ҳисоблашлар асосида комплекс ҳосил қилиш реакциясида лиганд комплекс ҳосил қилувчи ионга тиазол ҳалқасининг учинчи ҳолатидаги азот атоми ҳисобига монодентатликни намоён қилган ҳолда координацияланиши тўғрисида хулоса чиқариш мумкин (4-расм). Ушбу назарий тахминлар кейинчалик тажриба маълумотлари билан тасдиқланди.



4-расм. Комплексларда молекуляр электростатик потенциал (МЭП) соҳалари

Синтез қилинган бирикмаларни идентификациялаш учун эркин лигандлар ва синтез қилинган моддалар рентгенфазавий тахлили ўтказилди ва олинган рентгенограммалар солиштирилиб, синтез қилинган моддалар индивидуаллиги исботланди.

Лигандлар учун мос текисликлараро масофалар қуйидаги соҳаларда кузатилди: 2-меркаптобензтиазол- 3,79 (100%), 3,15 (92%) ва 7,63 Å (77%), 2-меркаптотиазолин – 5,05 (100%), 2,52 (22%) ва 4,48 Å (20%). Синтез қилинган бирикмалар учун: $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – 3,67 (100%), 3,77 (99%) ва 4,38 (92%) Å, $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – 11,38 (100%), 3,99 (46%) ва 4,15 Å (38%), $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – 11,69 (100%), 5,42 (51%) ва 7,18 Å (46%), $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – 9,40 (100%), 6,94 (89%) ва 8,66 Å (41%), $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – 11,15 (100%), 9,77 (85%) ва 8,68 Å (72%) (5-расм).

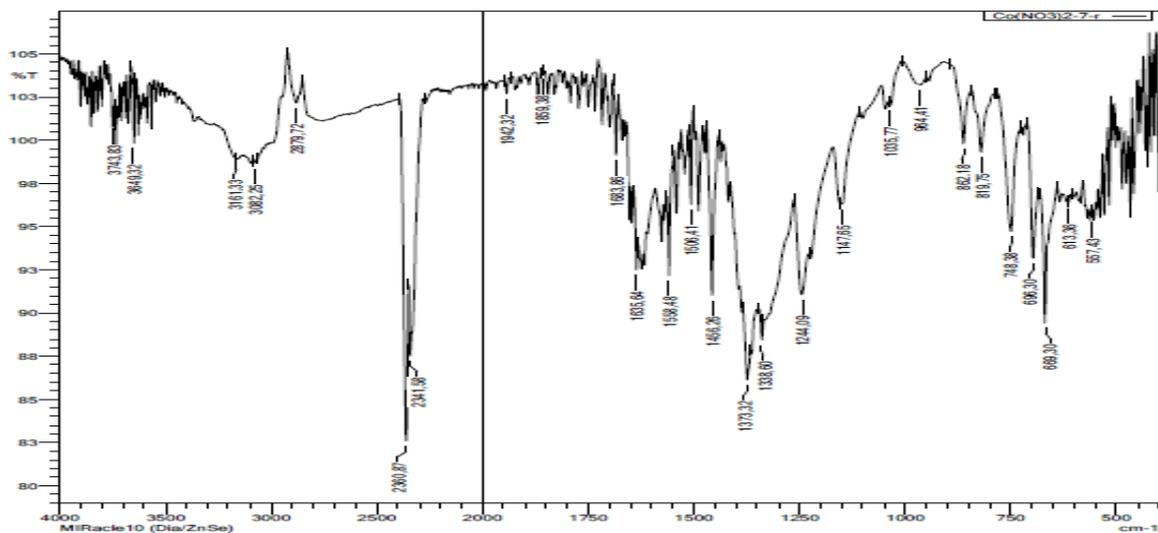


5-расм. Рентгенограммалар. CoCl_2 (1), L^1 (2) ва $[\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3)

Олинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ-спектрларини ўрганиш натижасида кобальт (II), никель (II) ва мис (II) нинг 2-меркаптотиазолин билан бир лигандли координацион бирикмаларида C-N боғларининг валент тебранишлари ўзгариши кузатилган, бунда C-N боғнинг валент тебранишлари 24-51 cm^{-1} га ортган. C=N боғнинг тебраниш частоталари эса мос равишда 5-88 cm^{-1} камайган. S-H боғи учун хос бўлган 2560 cm^{-1} частотадаги ютилишлар йўқолган, бу эса ушбу боғ ўрнига металл атоми ион боғ билан бирикишини кўрсатади. 2-Меркаптотиазолинни кобальт, никель ва мис ионлари билан комплекслар ҳосил қилишида халқадаги азот атомлари қатнашишини, шунингдек тиогуруҳ олтингурутти ҳисобига ион боғланиш ҳосил бўлишини хулоса қилиш мумкин.

2-Меркаптобензтиазол билан олинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ-спектрларида халқадаги C-N боғ валент тебранишларининг ютилиш частотаси 4-24 cm^{-1} га ошиши, C=N боғнинг тебраниш частоталари 35-75 cm^{-1} га камайиши қайд қилинди. S-H боғнинг 2560 cm^{-1} соҳадаги частотаси йўқолиб, M-S боғга хос бўлган 428 cm^{-1} соҳада ютилиш кузатилади. Бундан 2-меркаптобензтиазолнинг металллар билан комплексларида координацион боғ халқадаги азот атомлари орқали ҳосил бўлади, тиогуруҳдаги олтингурутт эса металл иони билан ион боғ ҳосил қила олганлигини хулоса қилиш мумкин (6-расм).

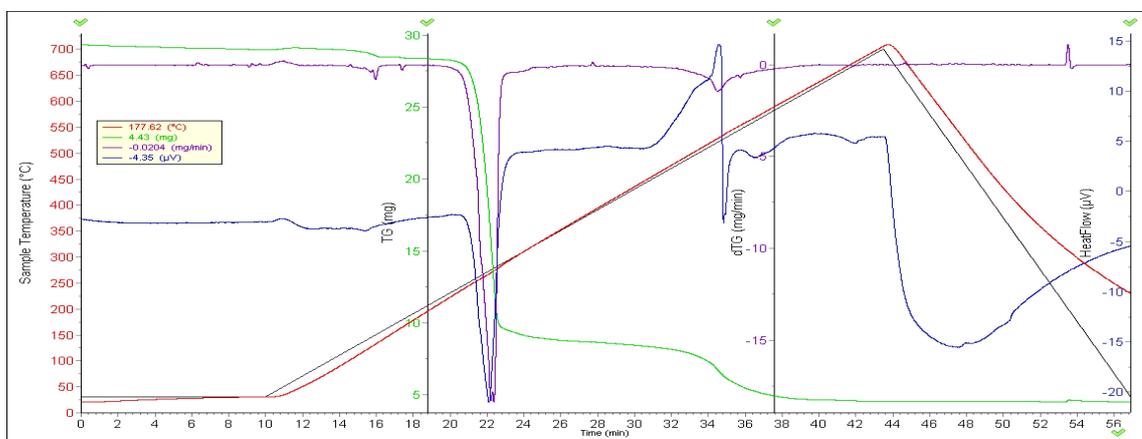
Тиаминнинг кобальт (II), никель (II) ва мис (II) тузлари билан ҳосил қилган комплексларида халқадаги азот атом валент тебранишларининг ютилиш частоталари 13-18 cm^{-1} га камайиши, тиаминнинг металллар ионлари билан азот атоми орқали координацияланишини кўрсатади.



6-расм. $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ металлокомплексининг ИҚ-спектри

Дифференциал термик таҳлил ва адабиётлар маълумотларига кўра, 150-170°C оралиғида 2-меркаптотиазолиннинг парчаланиши, 200-230°C да 2-меркаптобензтиазолнинг суюқланиши билан боғлиқ эндоэффектлар кузатилишини кўрсатди. Тиаминли комплексларда 230-270°C да координацион бирикманинг изомерланиши содир бўлиши аниқланди. Кейинги қиздиришларда координацион бирикмаларнинг тўлиқ парчаланиши, термолиз маҳсулотларининг ёниши ва металл оксидлари ҳосил бўлишига олиб келади.

$[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ бирикмасининг қиздириш эгрисида 200°C да битта эндоэффект ва тўртта экзотермик эффектлар 370°C, 407°C, 518°C ва 659°C ҳароратда аниқланди (3-жадвал). Эндоэффект 2-меркаптотиазолиннинг парчаланиши бошланишига мос келади. Кейинги термоэффектларнинг табиати тиазол ҳосиласининг парчаланиши ва парчаланиш маҳсулотларини ёниши, мис(II) оксидини ҳосил бўлиши билан тушунтирилади. 80-800°C ҳарорат оралиғида ТГ бўйича умумий масса йўқотилиши 85,61% ни ташкил килди (7-расм).



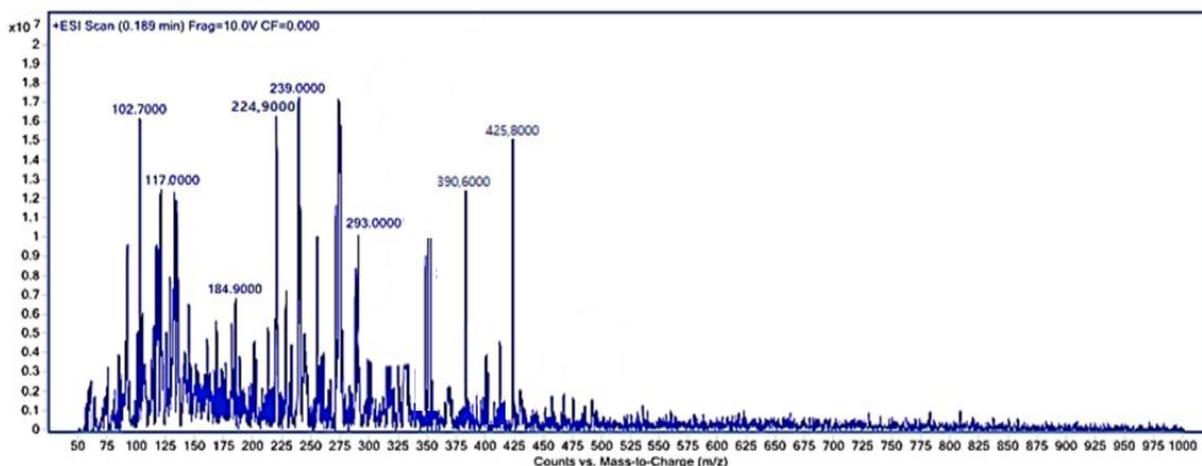
7-расм $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ дериватограммаси

[Co(L²)₂ (H₂O)₂] нинг ДТГА ва ДСК эгри чизиғи натижалари таҳлили

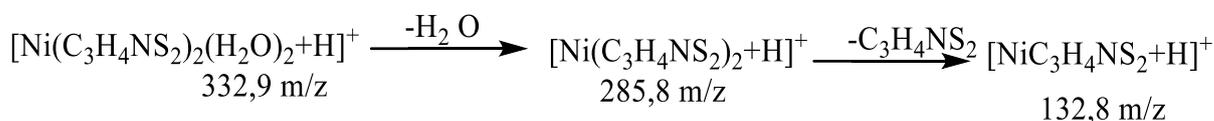
№	Температура, °С	Йўқотилган масса, %	Модданинг парчаланиш тезлиги, мг/мин	Сарфланадиган энергия миқдори(μV*s/mg))
1	50	0,825	0,136	1,46
2	100	3,885	0,555	2,54
3	200	7,055	0,653	2,21
4	300	14,15	0,487	3,22
5	400	31,85	1,147	2,02
6	500	52,69	0,455	3,03
7	600	76,81	1,499	1,65
8	700	84,01	2,156	1,21

Комплекс бирикмаларнинг нисбий молекуляр оғирлигини аниқлаш учун намуналар метанол эритмасида ЮЭСХ-масс спектрометрияси орқали таҳлил қилинди.

[Ni(L¹)₂ (H₂O)₂] комплекс бирикмасининг масс-спектридан (8-расм) кўришиб турибдики, модданинг парчаланиши босқичли боради. Бунда 165.700 масса сонига тегишли чўққида ҳосил бўлиши комплекс таркибидаги C₇H₄NS₂ молекуланинг ажралиб чиқишига мос келади. Кейинги парчаланишлар турли нисбатларда металл:лиганд тутган комплексларгача ҳосил бўлишини кўрсатади. 391.700 даги чўққи эса тўлиқ комплексга мос келади. Масс-спектрометриядан олинган натижалари таклиф қилинаётган комплекснинг таркибига мос келиши ҳақидаги хулосаларимизни тасдиқлади.



8-расм. [Ni(L¹)₂ (H₂O)₂] масс-спектри

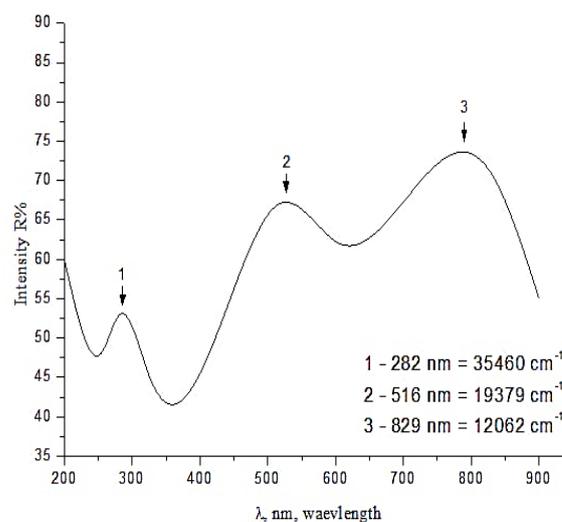
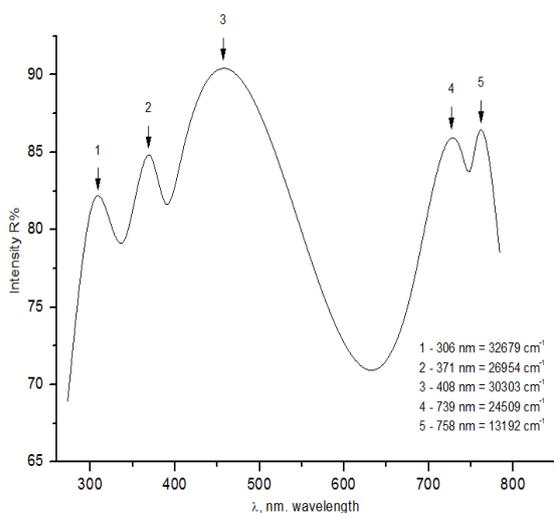


$[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ таркибли комплекс бирикманинг диффуз қайтарилишнинг электрон спектрида 13192 см^{-1} ва 24500 см^{-1} соҳаларда интенсив чизиқлар намоён бўлган. Электрон спектрда ${}^2E_g({}^2T_{2g}) \rightarrow {}^2A_{1g}$ ва 2T_1 ўтишлар мавжуд бўлиб, бу ўтишлар сиқилган октаэдр тузилишга мос келади. Ҳисоблаб топилган Рақ параметрлари комплекс полиэдрнинг октаэдрик тузилишга мос келишини кўрсатади (4-жадвал).

4-жадвал

Асосий ўтишлар, чизиқларнинг тегишлилиги ва Рақ параметрлари кийматлари

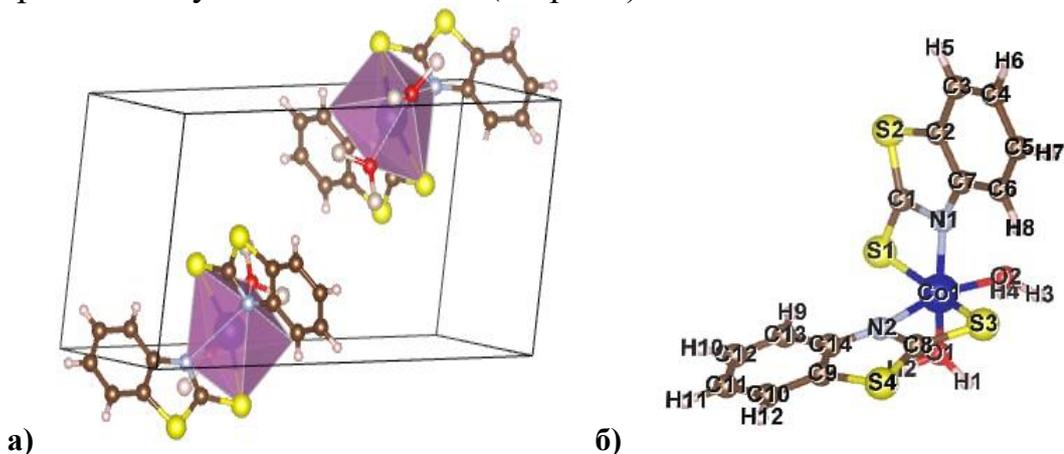
Комплекс бирикма	Нуқтали гуруҳ	Асосий ўтишлар			Рақ параметрлари	
		ν_1	ν_2	ν_3	Dq	B
$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	32679	24500	13192	1490	616
$[\text{CoL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	34843	14472	12547	1610	973
$[\text{CoL}^3_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	Td	35460	19379	12062	1512	524



9-расм. $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ва $[\text{Co}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплексларининг диффузион қайтарилишнинг электрон спектрлари

Тадқиқот давомида кобальт(II) ионини 2-меркаптобензтиазол билан ҳосил қилган комплексининг рентгенфазавий таҳлилидан олинган дифрактограммасини FullProf дастури орқали қайта ишлаш натижасида кристалл тузилиши аниқланди (5-жадвал). Олинган комплекснинг структуравий таҳлили ЎзР ФА нинг Ядро физикаси институтининг “Қаттиқ жисмлар физикаси” лабораториясида амалга оширилди. Структуравий таҳлил натижаларига кўра, олинган комплекс бирикмада координацияланиш кобальт(II) иони ва 2-меркаптобензтиазол таркибидаги олтингугурт атомлари

ион боғ орқали, азот атомлари ва икки молекула сув таркибидаги кислород атомлари эса координацион боғ орқали бирикади. Бунда кобальт ионининг координацион сони 6 га тенг бўлиб, координацион тугун геометрияси октаэдр шаклда бўлиши аниқланди (10-расм).



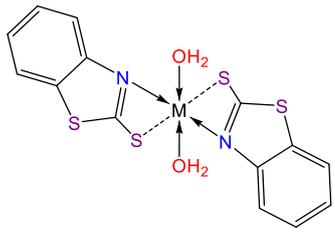
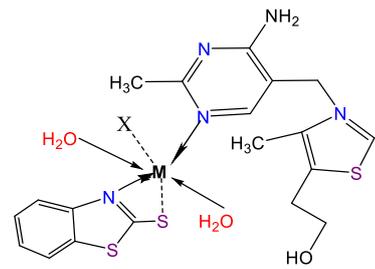
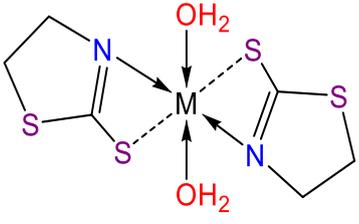
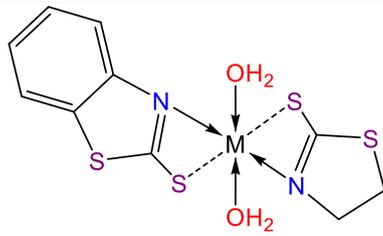
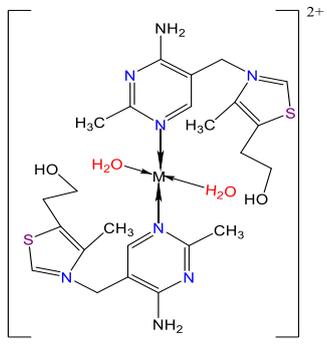
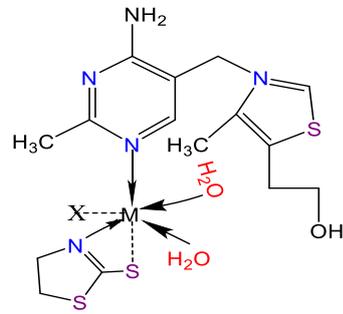
10-расм. $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекс полиэдрнинг кўриниши (а) ва элементларнинг жойлашиш тартиби (б)

5-жадвал

$[\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплексининг кристаллографик маълумотлари ва структураси деталлари

Параметр	Қийматлар	Параметр	Қийматлар
Формула	$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$		
Молекуляр масса	427	T, °K	293
Сингония	Триклин	$\theta, ^\circ$	0.63
Фазовий гуруҳ	P 1	Интервал h,k,l	$-11 \leq h \leq 11,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-18 \leq l \leq 18$
a, Å	9.3667(9)	Рефлекс	12600
b, Å	11.6251(11)	Синдириш кўрсаткичи	3700
β	85.453(2)	$F^2 \geq 2\sigma(F^2)$ критерий	2444
V, Å ³	1517.80(5)	параметр	370
D _x , г/см ³	1.514	R ₁ , wR ₂ (I>2σ(I))	0.0493, 0.0972, 1.06
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, мм ⁻¹	1.75	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$, eÅ ⁻³	0.483, -0.456

Физик –кимёвий тадқиқотлар асосида олинган ва таҳлил қилинган натижаларга таяниб, қўлланилган синтез усулида моно- ва аралашлигандли металлокомплекслар ҳосил бўлиши кўрсатилди. Гетерохалқали лигандлар табиатига кўра монолигандли комплексларда O_h ва T_d тузилишдаги полиэдрлар ҳосил бўлиши аниқланди. Синтез қилинган комплекслар учун куйидаги тузилишлар таклиф этилди:

	Монолигандли комплекслар		Аралашлигандли комплекслар
L1		L1 L3	
L2		L1 L2	
L3		L3 L2	

Синтез қилинган координацион бирикмаларнинг стимуляторлик хоссалари ўрганилди ва уларнинг ичидаги буғдой ҳамда ғўза ҳосилдорлигини ошириш хусусиятига эга бўлган иккита биологик фаол комплекслар аниқланди. Полифункционал Т.Н-Ni ва Т.Н-Cu ўсиш стимуляторларининг тупроқдаги агрономик муҳим микроорганизмлар гуруҳларини (олиготрофлар, аммонификаторлар, бациллар, минерал азотни ўзлаштирадиган бактериялар, актиномицетлар) ривожланишига таъсирини ва уларнинг буғдойни ривожланиши ва унумдорлигига таъсири ўрганилди.

5-жадвал

**Стимуляторни буғдой ҳосилдорлигига таъсири ц/га
(уч йил учун ҳосилдорлик)**

№	Вариантлар	2018	2019	2020	Ўртача уч йилда	Фарқ
1	Назорат	50,4	53,4	52,6	52,1	-
2	Т-86, 0,002%	55,8	59,4	58,6	57,9	5,8
3	Т.Н-Ni, 0,002%	56,1	60,0	59,8	58,6	6,5
4	Т.Н-Cu, 0,002%	56,3	60,1	60,0	58,8	6,7

Синтез қилинган стимуляторнинг самарадорлиги Хоразм вилояти Янгибозор тумани фермер хўжаликларида синовдан ўтказилди. Т.Н-Ni ва Т.Н-Cu стимуляторларининг 0.002% эритмаси билан буғдой донини ивитиби қўллашда униб чиқиш 1-2 кунга тезлашди. Ҳосилдорлик гектарига 5-7 центнерга ошди. Униб чиқиши, ҳосил элементларини шаклланишини тезлашиши натижасида 1 марта суғориш камайди. Буғдой учун стимуляторни қўллаш ҳосилдорликни 5-7 центнерга ортишига олиб келди. Уч йил давомидаги буғдойнинг ҳосилдорлик натижалари 5-жадвалда келтирилган.

Шундай қилиб, стимуляторларни қўллаш ўртача 5-7 центнерга ҳосилни оширади ва бу 12% ни ташкил қилади.

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор Co(II), Ni(II) ва Cu(II) тузларининг тиазол ҳосилалари ва тиамин билан 18 та янги моно- (M:L 1:2 нисбатда) ва аралаш-лигандли (M:Lⁿ:L^m 1:1:1 нисбатда) координацион бирикмалар синтез қилинди, бунда полидентат лигандлар табиатига кўра, моно- ва бидентатликни намоён қилган нейтрал ва катионли комплекслар ҳосил бўлиши билан изоҳланади.

2. Лигандлар ва улар асосидаги комплексларнинг электрон тузилиши ва энергетик қийматлари Gaussian 09 дастурий пакети ёрдамида квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали таҳлил қилинди ва оралиқ металл ионлари билан лигандларнинг афзалроқ координацияга кириша оладиган марказлари аниқланди, комплекслардаги координацион тугуннинг тузилиши ҳисобланди ҳамда полидентат лигандларнинг табиатига кўра, ички комплекс турдаги октаэдрик ва монодентат тетраэдрик тузилишдаги комплекслар ҳосил бўлиши тақлиф этилди.

3. Лигандлар ва синтез қилинган комплексларнинг термик таҳлилидан термик деструкция маҳсулотлари идентификацияланди, комплексларнинг термолизи молекуланинг органик қисмининг ёниши, парчаланиш маҳсулотларининг оксидланиши ва металл оксидларининг ҳосил бўлиш босқичларида бориши ҳамда комплексларнинг термик барқарорлиги Cu(II) > Ni(II) > Co(II) қаторида камайиб бориши изоҳланди.

4. Комплексларнинг электрон спектрлари таҳлилидан Co(II) ва Cu(II) ларининг L¹ ва L² лигандлар асосидаги комплексларида металл ионининг координацион қуршови Oh октаэдрик, L³ билан эса Td тетраэдрик тузилиши тавсия этилди.

5. Илк бор структуравий таҳлил ёрдамида Co(II)ни 2-меркаптобензтиазол билан синтез қилинган [Co(C₇H₄NS₂)₂(H₂O)₂] комплекс бирикмасининг кристалл тузилиши ва координацион тугуннинг геометрияси октаэдрик шаклда эканлиги ва нейтрал турдаги комплекс тақиф этилди.

6. Биологик фаол препаратлар сифатида синалган Т.Н-Ni ва Т.Н-Cu комплекс бирикмалар ғўза ва буғдой ўсимликлари учун ўстирувчи хусусиятга эга эканлиги аниқланди ва қишлоқ хўжалиги ўсимликлари учун стимулятор сифатида тавсия этилди.

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

УРГЕНЧСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МАТКАРИМОВА НАЗОКАТ АДИБЕКОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА МОНО- И РАЗНОЛИГАНДНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА И ТИАМИНА С
СОЛЯМИ Co(II), Ni(II) И Cu(II)**

02.00.01-Неорганическая химия

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

Тошкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.4.PhD/K105.

Диссертация выполнена в Ургенчском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском и английском (резюме) размещен на веб-странице Научного совета (ik-kimyo.nuu/uz) и в Информационно-образовательном портале «Ziyonet» (www.ziyonet.uz).

Научный руководитель:

Парпиев Нусрат Агзамович

доктор химических наук, профессор, академик

Официальные оппоненты:

Даминова Шахло Шариповна

доктор химических наук, доцент

Фатхуллаева Муяссар

кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «16» 12 2021 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном Университете Узбекистана (Адрес: 100174, г. Ташкент, улица Университет, д. 4. Тел.: (+99871) 246-07-88; факс: (+99824) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru)

С диссертации можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального Университета Узбекистана (зарегистрировано за № 120). Адрес: 100174, г. Ташкент, улица Университет, д. 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24; e-mail: nauka@nuu.uz.

Автореферат диссертации разослан «4» 12 2021 года.
(реестр протокола рассылки № 17 от «4» 12 2021 года)



З.А. Сманова

Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова

Член секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.

Ш.А.Кадирова

Председатель научного семинара при
научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Сегодня во всем мире растет интерес к синтезу металлокомплексов биологически активных соединений с биогенными металлами. Важное значение имеет использование таких металлокомплексных соединений в медицине, как биологически активных веществ, антиоксидантов, в различных отраслях промышленности как красителей, в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов, пестицидов и гербицидов, ингибиторов коррозии.

В мире ведется много исследований по оптимизации условий синтеза биологически активных веществ и стимуляторов с высокой эффективностью и комплексным действием. В связи с этим обоснование научных решений по сокращению вегетационного периода растений, созданию стимуляторов, повышающие их продуктивность, разработка благоприятных условий для синтеза металлокомплексных соединений с гетероциклическими полиденатными лигандами, определение их состава и свойств, координации центрального иона с лигандами и природу химических связей, а также определение физико-химических и биологических свойств этих соединений является актуальной проблемой.

В Республике для развития сельского хозяйства в стране достигнуты ряд результатов по разработке и внедрению новых видов высокоэффективных, импортозамещающих, недорогих препаратов на основе местного сырья, способных сократить вегетационный период и обладающих росто стимулирующими свойствами. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «углубление структурных реформ и динамичное развитие сельскохозяйственного производства, дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции, значительное повышение экспортного потенциала аграрного сектора»¹. В связи с этим важно создание новых видов недорогих препаратов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур, сокращающих их вегетационный период и транспирацию, а также экономящих воду.

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» и Постановлении Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года №ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и

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

Автор выражает благодарность за оказанную практическую помощь при выполнении данной диссертационной работы д.х.н., проф. Ш.Х. Кадировой и к.х.н., с.н.с. Ш.Б. Хасанову

результативности науки по направлениям «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 Weiqing Mao Li, Xiang Yaofeng Chen, Dahale N.D., Chawla K.L., Venugopal V., Aubert T., Ledneva A., Grasset F.

Для определения структуры и свойств ряда биологически активных металлокомплексных соединений, используемых в сельском хозяйстве, медицине и других областях в работах академика Н.А. Парпиева, ученых Х.Т. Шарипова, Т.А. Азизова, Б.Б. Умарова, Х.Х. Тураева, Ш.А. Кадыровой, З.Ч. Кадыровой, Ш.Ш. Даминовой синтезированы и изучены металлокомплексы на основе органических лигандов, содержащие кислород, азот, серу, основания Шиффа, различные производные шестичленных гетероциклических соединений.

В работах в области получения координационных соединений на основе гетероциклических соединений недостаточно изучены одно- и смешаннолигандные металлокомплексные соединения производных пятичленных соединений, содержащих два гетероатома. Поэтому синтез смешаннолигандных комплексов биогенных металлов с производными тиазола и тиаминна и определение их биологической активности представляет особый научный интерес.

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

Диссертационная работа выполнена в рамках фундаментального проекта №АМ-ФЗ-2017102347 «Изучение и освоение методов получения бактерицидных материалов, содержащих нанометаллы на основе гидролизованного фиброина» (2017-2019 йй.) на основании научно-исследовательских планов Ургенчского государственного университета.

Целью исследования является синтез моно- и разнолигандных координационных соединений солей кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с производными тиазола и тиаминна, изучение физико-химических свойств и строения синтезированных соединений.

Задачи исследования:

синтез моно- и разнолигандных координационных соединений солей кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с тиазолом и тиаминном;

определение состава, структуры и свойств синтезированных координационных соединений методами физико-химического анализа;

расчет геометрии, энергетических параметров и реакционной способности моно- и разнолигандных координационных соединений солей кобальта (II), никеля (II) и меди (II) квантово-химическими методами;

определение биологической активности синтезированных веществ.

Объектами исследования являются соли кобальта (II), никеля (II) и меди (II), тиамин, производные тиазола.

Предмет исследования является изучение методов синтеза, строения, индивидуальности, физико-химических и биологических свойств координационных соединений гетероциклических лигандов с биогенными металлами.

Методами исследования являются элементный, энергия-дисперсионный (СЭМ-ЭДТ), дифференциально-термический, рентгенофазовый, электронная (ЭСДО) и ИК- спектроскопия, современные квантовохимические расчеты и определение биологической активности.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы 18 новых моно- и разнолигандных координационных соединений солей Co (II), Ni (II) и Cu (II) с производными тиазола и тиамина;

впервые определена кристаллическая структура нового комплексного соединения хлорида кобальта (II) и 2-меркаптобензтиазола была с использованием структурного метода, основанного на дифракции рентгеновских лучей;

состав, структура и свойства комплексов металлов исследованы с помощью элементного, дифференциально-термического, рентгенофазового, структурного, ИК-, ЭСДО- и СЭМ-ЭДТ методов анализа, а также доказано образование тетраэдрических и октаэдрических металлокомплексных соединений в зависимости от природы лигандов;

выявлена термическая стабильность комплексов в ряду Co(II)<Ni(II)<Cu(II) на основе термического анализа комплексных соединений Co (II), Ni (II), Cu (II) с тиамином и производными тиазола.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные параметры синтеза разнолигандных координационных соединений производных тиазола и тиамина с солями Co (II), Ni (II) и Cu (II);

определены строение координационного узла синтезированных новых координационных соединений, координационные центры лигандов, способность проявлять биологическую активность;

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

выявлены стимуляторы T.N-Ni и T.N-Cu, положительно влияющие на рост, развитие и урожайность пшеницы.

Достоверность результатов исследования подтверждено такими современными методами исследования, как электронная, ИК-спектроскопия, элементный, энергодисперсионный, рентгенофазовый, дифференциальный

термический, структурный и биологический анализ, а также квантово-химическими расчетами. Выводы сделаны на основании анализа экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в определении оптимальных условий синтеза одно- и разнолигандных координационных соединений производных тиазола и тиаминна с солями Co (II), Ni (II) и Cu (II), проведением определения состава, строения, устойчивости и свойств новых координационных соединений на основе современных методов анализа и обогащении химии координационных соединений новыми теоретическими материалами.

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

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов полученных при анализе новых разнолигандных металлокомплексов солей Co (II), Ni (II) и Cu (II) с производными тиазола и тиаминном:

Стимуляторы T.N-Ni и T.N-Cu внедрены в фермерских хозяйствах Янгибазарского района Хорезмской области (Справка 02/025-2617 Минсельхоза Республики Узбекистан от 24 августа 2020 года). Результаты дали возможность ускорить всхожесть хлопка на 1-2 дня, формирование и созревание урожая - 3-5 дней, вскрытие коробочек на 5-7 дней, повысить урожайность на 5-7 центнеров с гектара.

В фундаментальном проекте №ОТ-Ф7-45 «Направленный синтез координационных соединений полиэтилена с новой структурой и функциональностью для использования в сельском хозяйстве и медицине с новыми гетероциклическими полифункциональными биологически активными лигандами» использованы методы синтеза металлокомплексов (Справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан №89-06-225 от 08 февраля 2021 года). Результаты дали возможность синтеза и определения пространственного строения металлокомплексов, а также определения их свойств.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования обсуждены 7 раз, в том числе на 2 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 3 научных статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, в том числе 1 в республиканских и 2 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность, новизна и востребованность 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, приведены сведения о списке внедрений результатов, о опубликованных работах и структуре диссертации.

Первая глава диссертации, озаглавленная **«Координационные соединения переходных металлов с производными тиазола (обзор литературы)»**, описывает синтез, структуру и свойства комплексных соединений производных тиазола и тиамин с переходными металлами. Приведен анализ комплексных соединений с 4d-металлами, показано отсутствие материалов о координационных соединениях с 3d-металлами и обоснована необходимость научных исследований в этом направлении.

Во второй главе диссертации **«Синтез моно- и разнолигандных координационных соединений производных тиазола и тиамин с солями Co (II), Ni (II) и Cu (II) (экспериментальная часть)»** приведены методики синтеза координационных соединений солей Co (II), Ni (II) и Cu (II) с производными тиазола и тиамин, а также результаты элементного анализа синтезированных соединений.

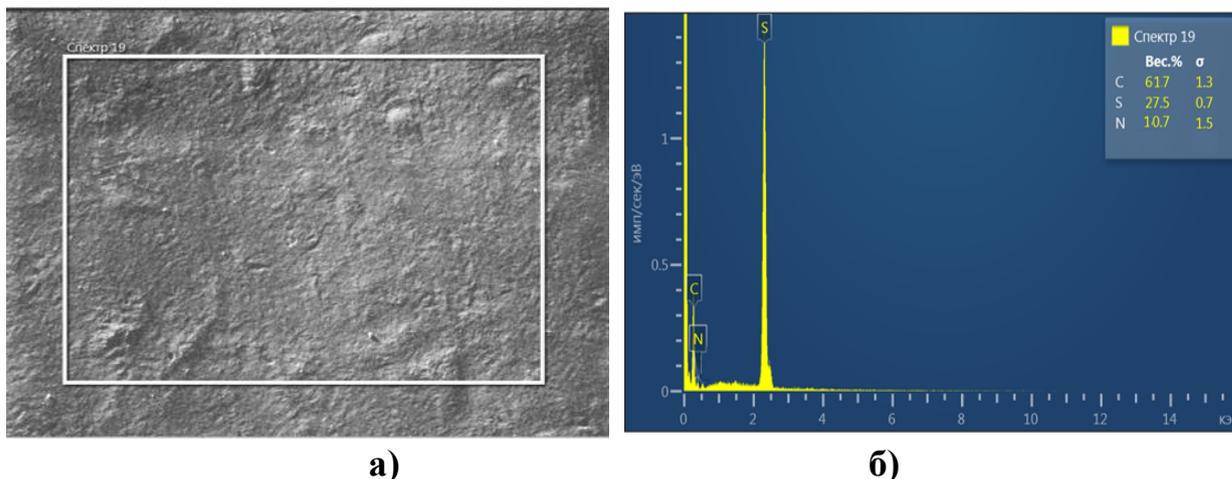
Для синтеза комплексов 3d-металлов с производными тиазолина и тиамин 0,012 моль производные тиазолина и тиамин растворяли в воде и добавляли водный раствор, содержащий 0,012 моль гидроксида калия. К полученной смеси при перемешивании добавляли водный раствор, содержащий 0,0065 моль солей 3d-металлов. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 0,5 ч и отстаивали. Через 24 ч осадок фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера. Полученный осадок промывали 3 раза дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу 0,5 часов до постоянной массы. Выход реакций 55,7-75,9%.

Для синтеза смешаннолигандных комплексов были приготовлены калиевые соли производных тиазола. Для этого продукты предварительно смешивали с раствором гидроксида калия в соотношении 1: 1. Полученные соли калия смешивали капельно с водным раствором соли металла в трехгорлой колбе. Полученный раствор нагревали, перемешивали 30 мин и оставляли на 12 ч. Образовавшийся осадок фильтровали под вакуумом на воронке Бюхнера и сушили в сушильном шкафу в течение 30 минут до постоянной массы. Выход реакции составляет 55,2-80,2%.

Проведен рентгенофлуоресцентный анализ синтезированных соединений и определен состав (табл. 1-2).

Содержание элементов в лигандах и синтезированных комплексах (углерод, кислород, сера и металл) проанализировано с помощью метода

SEM-EDX. По данным, полученным из анализа процентное содержание Co, C, N и S в составе смешаннолигандного комплекса кобальта составляет: Co – 15 %, C – 24,9%, N – 9,3%, O – 10 % и S – 40,5% (рис. 2), это соответствует брутто-формуле $\text{CoC}_{14}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$. На основе приведенной формулы состав комплекса выражается координационной формулой $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис.2).



Микроструктура (а) и данные (б) СЕМ-ЭДА меркаптобензтиазола (L^1)

2-

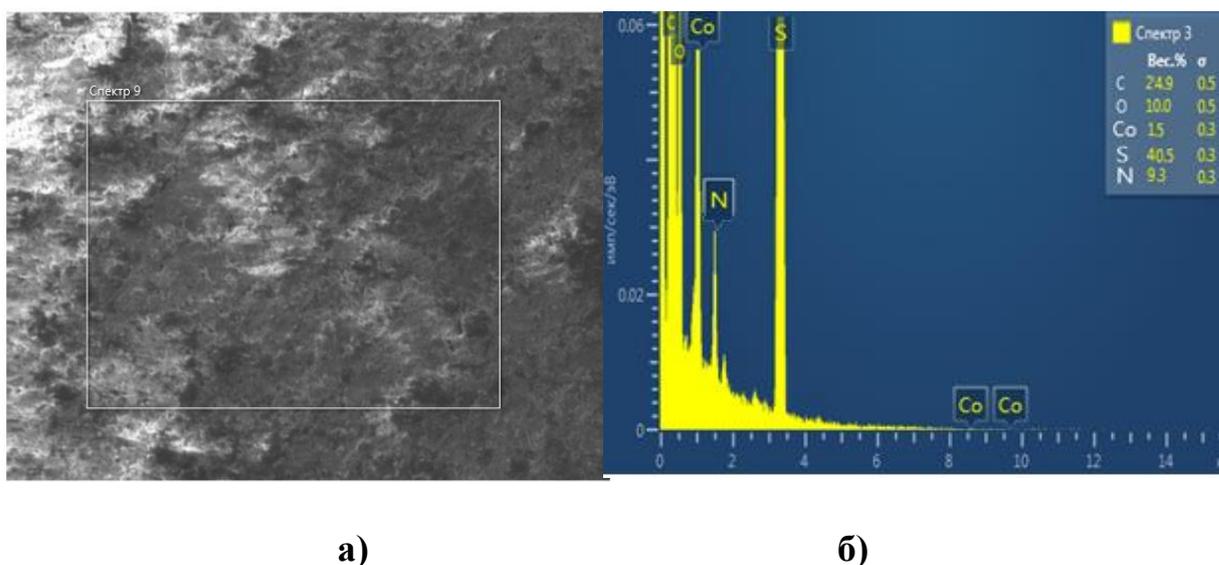


Рис. 2. Микроструктура (а) и данные (б) СЕМ-ЭДА комплексного соединения $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

В третьей главе диссертации “Физико-химический анализ и биологическая активность металлокомплексов солей $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ с производными тиазола и тиамином” приведены результаты анализа моно- и разнолигандных координационных соединений кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с производными тиазола и тиамином. Строение синтезированных соединений проанализированы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и электронными спектрами диффузного отражения. На основании анализов предложены структуры синтезированных соединений.

Таблица 1

Элементный анализ комплексов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 2-меркаптотиазолин, 2-меркаптобензтиазол и тиамином

Соединение	Me, %		S, %		N, %		C, %		H, %		Cl, %		Цвет комплекса	Выход реакции, %	Брутто формула
	найдено	вычислено													
[Co(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	15,18	15,09	32,84	32,74	7,73	7,16	42,40	42,97	2,67	2,05	-	-	Красный	56,7	CoC ₁₄ H ₁₂ N ₂ S ₄ O ₂
[Co(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	19,97	20,14	43,86	43,69	8,06	9,56	24,79	24,57	2,46	2,04	-	-	Розовый	68,8	CoC ₆ H ₁₀ N ₂ S ₄ O ₂
[Co(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	13,22	13,14	27,15	28,5	5,99	6,2	25,40	26,7	2,11	2,4	15,1	15,8	Розовый	75,9	CoC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂ Cl ₂
[Ni(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	15,18	15,09	32,84	32,74	7,73	7,16	42,40	42,97	2,67	2,05	-	-	Зеленый	65,4	NiC ₁₄ H ₁₂ N ₂ S ₄ O ₂
[Ni(L ²) ₂ (H ₂ O)]	19,97	20,14	43,86	43,69	8,06	9,56	24,79	24,57	2,46	2,04	-	-	Светло-зеленый	69,5	NiC ₆ H ₁₀ N ₂ S ₄ O ₂
[Ni(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	13,2	13,4	27,15	28,7	5,99	6,2	25,40	26,7	2,16	2,4	15,5	15,76	Коричневый	65,7	NiC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂ Cl ₂
[Cu(L ¹) ₂ (H ₂ O) ₂]	16,18	16,16	32,84	32,32	7,73	7,07	42,40	42,42	1,67	2,02	-	-	Синий	55,7	CuC ₁₄ H ₁₂ N ₂ S ₄ O ₂
[Cu(L ²) ₂ (H ₂ O) ₂]	20,97	21,47	43,00	42,95	9,06	9,39	24,79	24,16	2,05	2,01	-	-	Зеленый	73,4	CuC ₆ H ₁₀ N ₂ S ₄ O ₂
[Cu(L ³) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	15,22	14,1	30,15	28,2	6,25	6,17	25,2	26,4	2,16	2,42	15,2	15,64	Зеленый	61,2	CuC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂ Cl ₂

Таблица 2

Элементный анализ смешанолигандных координационных соединений Co (II), Ni (II) и Cu (II) с 2-меркаптотиазолин, 2-меркаптобензтиазол и тиамином

Соединение	Me, %		S, %		N, %		C, %		H, %		Cl, %		Цвет комплекса	Выход реакции, %	Брутто формула
	найдено	вычислено													
[CoL ¹ L ² (H ₂ O) ₂]	17,28	17,25	37,48	37,43	8,37	8,19	35,04	35,09	2,76	2,05	-	-	Темно-красный	60,7	CoC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂
[CoL ¹ L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	11,79	10,2	30,76	33,1	7,52	7,27	33,97	35,2	2,8	2,6	6,2	6,12	Красный	62,8	CoC ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[CoL ² L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	12,22	11,12	36,05	36,19	8,02	7,92	30,1	29,4	2,11	2,64	6,01	6,7	Розовый	65,5	CoC ₁₃ H ₁₄ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[NiL ¹ L ² (H ₂ O) ₂]	17,28	17,25	37,48	37,43	8,37	8,19	35,04	35,09	2,76	2,05	-	-	Светло-зеленый	62,5	NiC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂
[NiL ¹ L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	11,79	10,2	30,76	33,1	7,52	7,27	33,97	35,2	2,28	2,6	6,01	6,12	Зеленый	65,5	NiC ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[NiL ² L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	12,02	11,12	36,15	36,19	8,19	7,92	30,1	29,4	2,15	2,64	6,09	6,7	Синезеленый	60,0	NiC ₁₃ H ₁₄ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[CuL ¹ L ² (H ₂ O) ₂]	18,67	18,44	37,00	36,89	8,00	8,07	34,76	34,58	2,14	2,02	-	-	Синий	65,7	CuC ₁₀ H ₁₁ N ₂ S ₄ O ₂
[CuL ¹ L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	11,79	11,95	30,76	33,1	7,52	7,27	33,97	35,2	2,28	2,6	6,01	6,12	Светло-зеленый	63,4	CuC ₁₇ H ₁₅ N ₃ S ₆ O ₂ Cl
[CuL ² L ³ (H ₂ O) ₂ Cl]	12,02	11,92	36,15	36,19	8,19	7,92	30,1	29,1	2,15	2,64	6,19	6,7	Светло-зеленый	61,2	CuC ₁₃ H ₁₄ N ₃ S ₆ O ₂ Cl

Квантовохимическими расчетами изучены производные тиазола: 2-меркаптотиазолин и 2-меркаптобензтиазол, а также моно- и разнолигандные координационные соединения с ионами кобальта (II), никеля (II) и меди (II). Расчеты проводились с использованием программ Gaussian 09W, Gauss View 6.0.16 и Avogadro 1.1. Оптимизацию строения молекул проводили для изолированной молекулы в газовой фазе методом DFT с использованием трехпараметрического гибридного обменного функционала Бекке и функционала корреляции Ли-Янга-Парра в базисе (B3LYP) в базисе 6-311 G (d, p) {C, H, N, O, S} / Lanl2DZ {M = Co}.

Причина выбора этого метода заключается в том, что метод прост и требует меньшего количества вычислений, но обеспечивает более высокую точность, чем другие методы расчета. В базовый набор Lanl2DZ входит расчет искусственных потенциалов основных электронов металла.

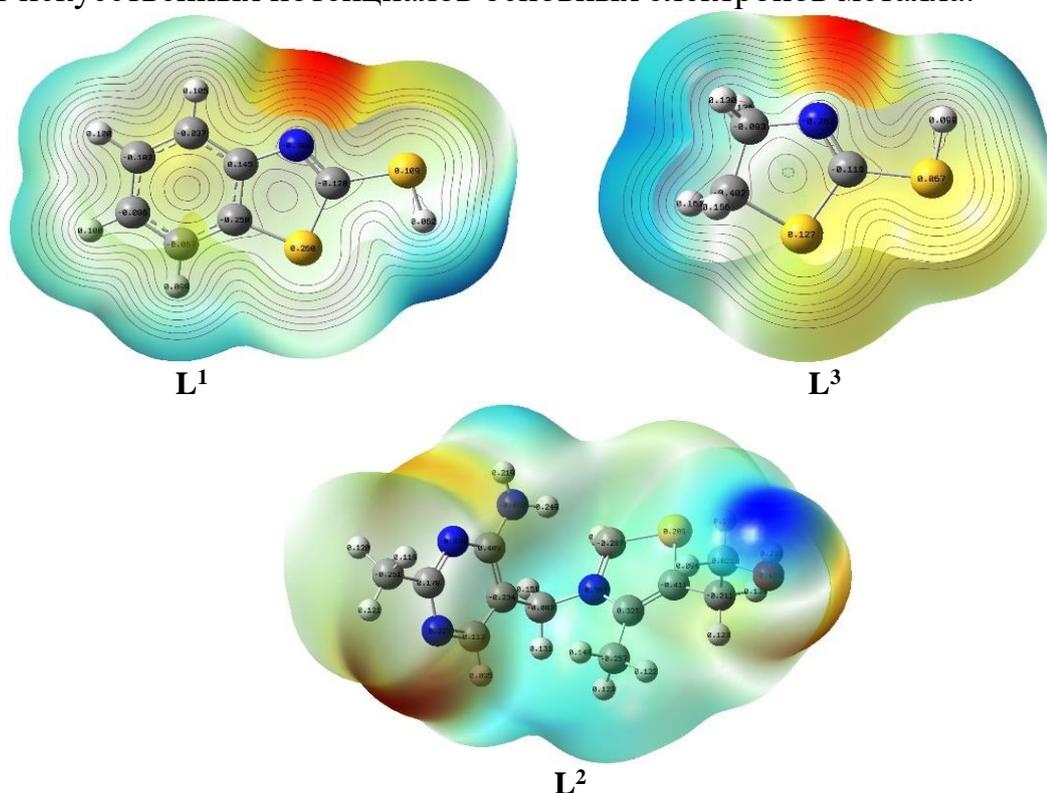


Рис.3. Геометрическое строение, заряды и распределение МЭП в молекулах лигандов

Красная и синяя схемы МЭП (молекулярные электростатические потенциалы) на рисунке 3 представляют собой отрицательные и положительные электростатические потенциалы, соответственно. В цветовой схеме графика МЭП красное поле указывает на атомы с необобщенной электронной парой или с отрицательным электростатическим потенциалом; интенсивность цвета пропорциональна абсолютному значению потенциальной энергии. Положительные электростатические потенциалы показаны в синих / желтых полях, которые характеризуют полярный водород в связях Э - Н. Зеленые области покрывают части молекулы (связи С - С, С - N и С - S), где электростатические потенциалы близки к нулю. Рисунок 3

иллюстрирует геометрическую структуру, заряды и распределение МЭП молекул лигандов L^1 , L^2 и L^3 .

Таким образом, на основе квантово-химических расчетов по методике V3LYP / 6-311G (d, p) можно сделать вывод, что в реакции комплексообразования лиганд координируется с комплексообразующим ионом, проявляя монодентатность за счет атома азота в третьем положении тиазольного кольца (рис. 4). Позднее эти теоретические предположения были подтверждены экспериментальными данными.

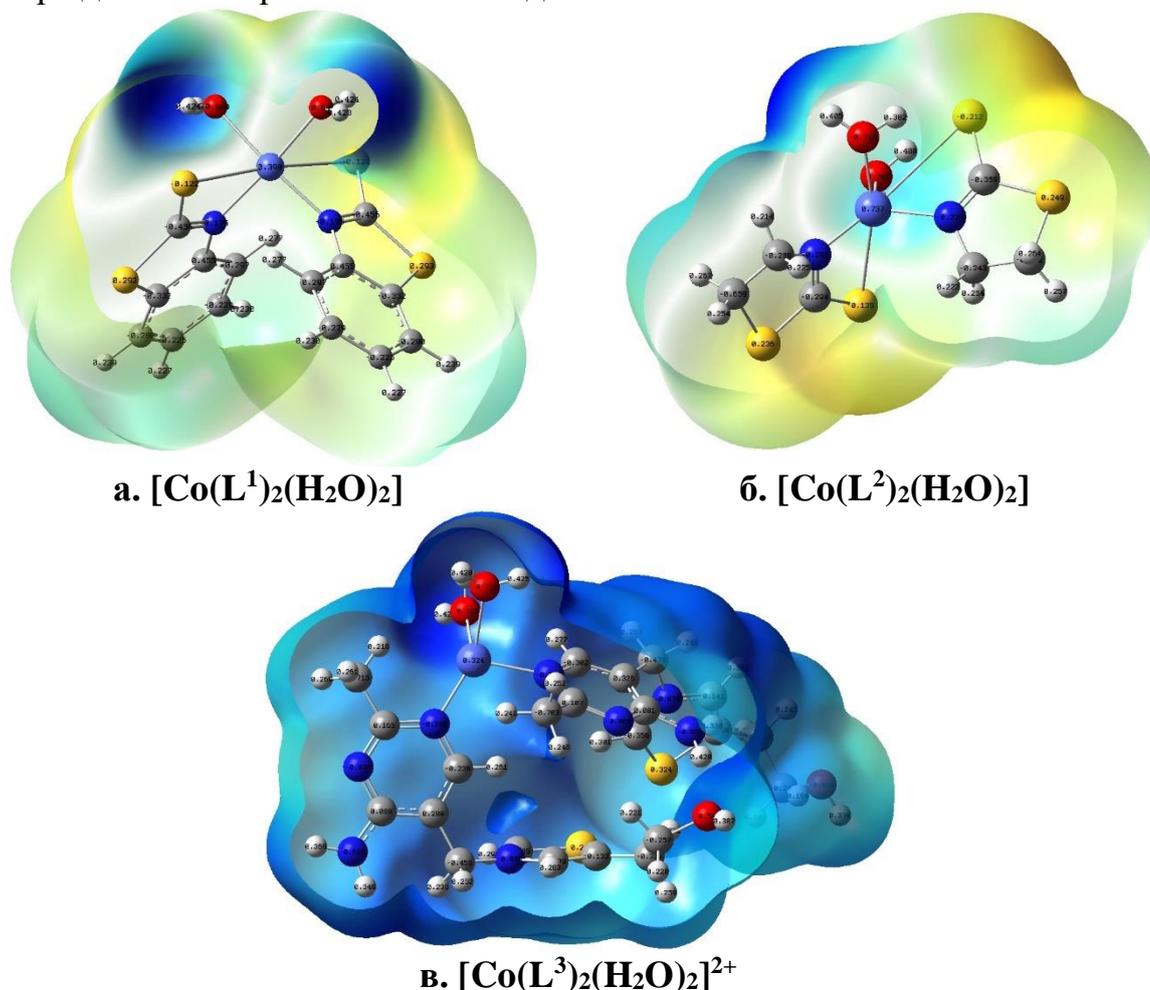


Рис.4. Области молекулярного электростатического потенциала (МЭП) в комплексах

Для идентификации синтезированных соединений проведен рентгенофазовый анализ свободных лигандов и синтезированных веществ, индивидуальность синтезированных веществ доказана сравнением полученных рентгенограмм.

Межплоскостные расстояния для лигандов наблюдались в следующих областях: 2-меркаптобензтиазол - 3,79 (100%), 3,15 (92%) и 7,63 Å (77%), 2-меркаптотиазол - 5,05 (100%), 2,52 (22%). и 4,48 Å (20%). Для синтезированных соединений: $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ - 3,67 (100%), 3,77 (99%) и 4,38 (92%) Å, $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ - 11,38 (100%), 3,99 (46%) и 4,15 Å (38%), $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ - 11,69 (100%), 5,42 (51%) и 7,18 Å (46%),

$[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ - 9,40 (100%), 6,94 (89%) и 8,66 Å (41)%, $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ - 11,15 (100%) , 9,77 (85%) и 8,68 Å (72%) (рис. 5).

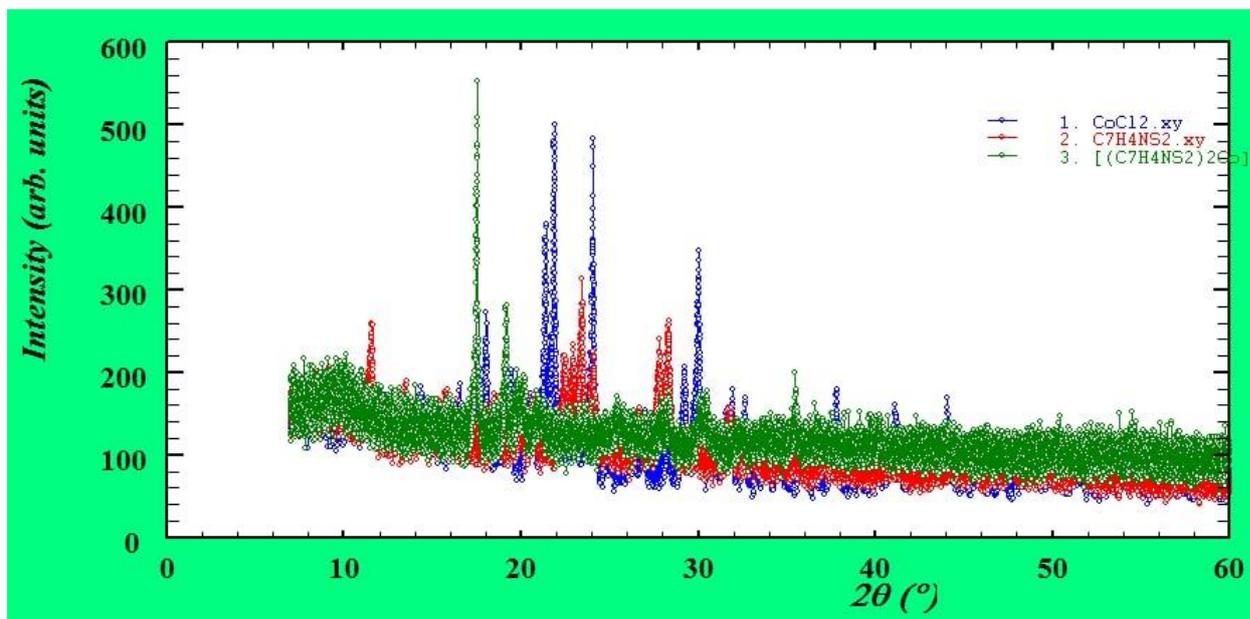


Рис.5. Рентгенограммы. CoCl_2 (1), L^1 (2) и $[\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (3)

При изучении ИК спектров полученных комплексных соединений в однолигандных координационных соединениях кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 2-меркаптотиазолином наблюдается изменение валентных колебаний связей C-N, валентные колебания связи C-N увеличиваются на 24-51 cm^{-1} . Частоты колебаний связи C = N снижаются на 5-88 cm^{-1} , соответственно. Поглощение при частоте 2560 cm^{-1} , которая характерна для связи S-H, исчезает, что указывает на образование вместо нее ионной связи с металлом. Можно сделать вывод о координации 2-меркаптотиазолина с ионами кобальта, никеля и меди через атом азота гетерокольца, а также образование ионной связи с серой тиогруппы.

В ИК-спектрах координационных соединений 2-меркаптобензтиазола частота поглощения связи C-N увеличивается на 4-24 cm^{-1} , частота колебаний связи C = N уменьшается на 35-75 cm^{-1} . Частота связи S-H в области 2560 cm^{-1} исчезает, и наблюдаются поглощения в области 428 cm^{-1} , характерные для связи M-S. Из этого можно сделать вывод, что в комплексах 2-меркаптобензтиазола координационная связь образована атомами азота кольца, в то время как сера тиогруппы образует ионную связь с ионом металла (рис.6).

В комплексах тиамин с солями кобальта (II), никеля (II) и меди (II) частоты поглощения валентных колебаний атома азота в кольце уменьшаются на 13-18 cm^{-1} , это показывает, что она координируется через атом азота.

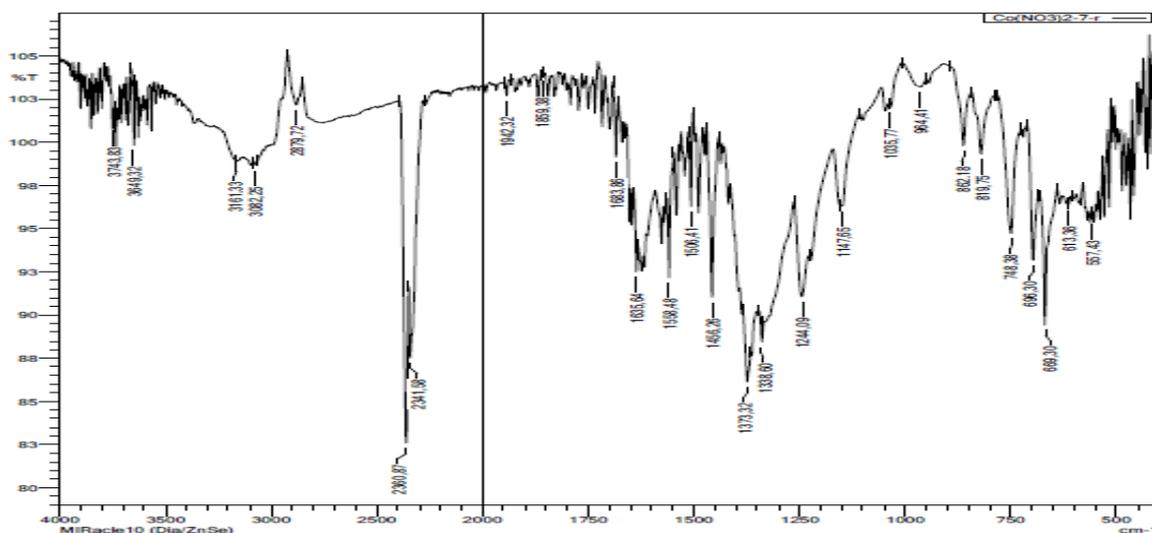


Рис.6. ИК-спектры металлокомплекса $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Дифференциальный термический анализ и литературные данные показали, что наблюдалось разложение 2-меркаптотиазолина в диапазоне 150–170 °С и эндоэффекты, связанные с плавлением каптакса при 200–230 °С. Установлено, что при 230–270 °С происходит изомеризация координационного соединения в тиаминовых комплексах. Последующий нагрев приводит к полному разложению координационных соединений, горению продуктов термоллиза и образованию оксидов металлов.

На кривой нагревания соединения $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ были обнаружены один эндо-эффект и четыре экзотермических эффекта при 200°С при 370°С, 407°С, 518°С и 659°С (таблица 3). Эндо-эффект соответствует началу разложения 2-меркаптотиазолина. Характер последующих термоэффектов объясняется разложением тиазольного продукта и горением продуктов разложения, образованием оксида меди (II). В интервале температур 80–800°С общая потеря массы на ТГ составила 85,61% (рис. 7).

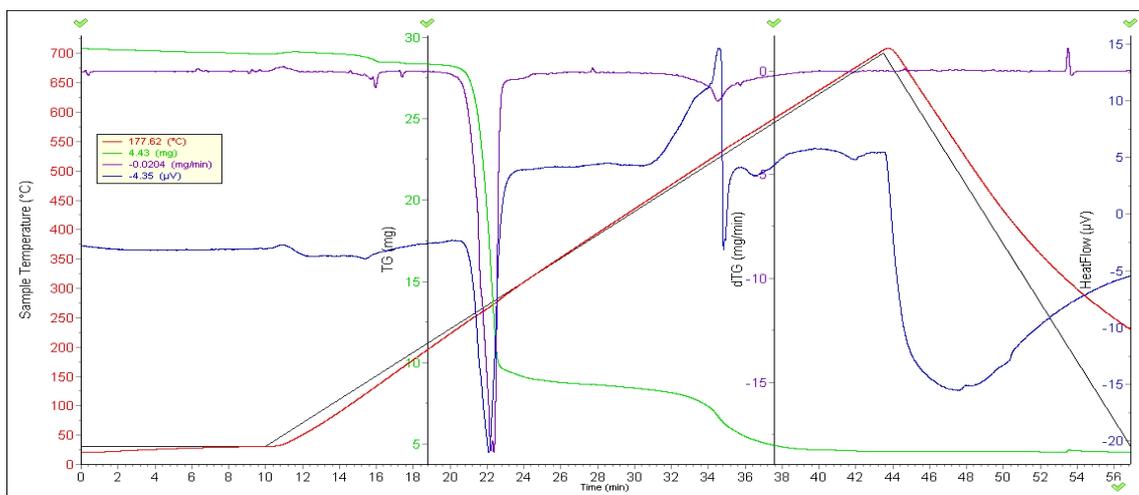


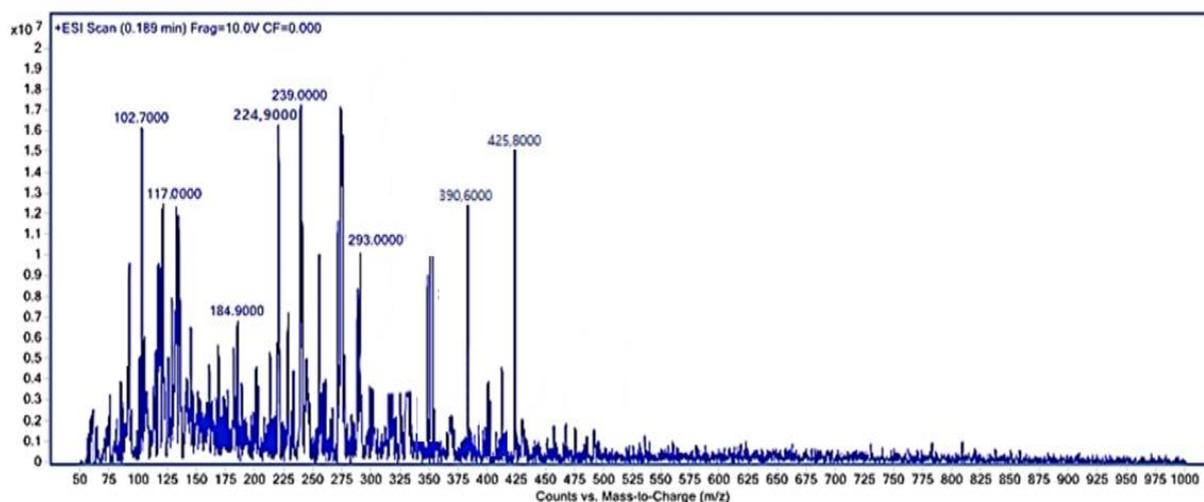
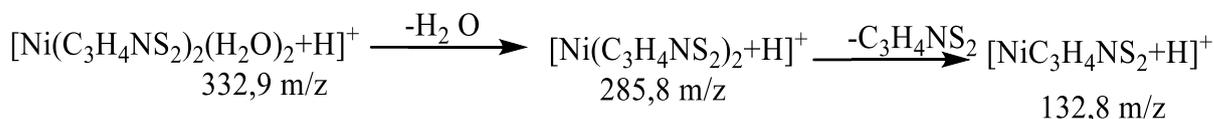
Рис.7. Дериватограмма $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Анализ кривых ДТГА и ДСК $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

№	Температура, °С	Убыль массы, %	Скорость разложения вещества, мг/мин	Количество энергии ($\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$)
1	50	0,825	0,136	1,46
2	100	3,885	0,555	2,54
3	200	7,055	0,653	2,21
4	300	14,15	0,487	3,22
5	400	31,85	1,147	2,02
6	500	52,69	0,455	3,03
7	600	76,81	1,499	1,65
8	700	84,01	2,156	1,21

Для определения относительной молекулярной массы комплексных соединений образцы анализировали методом ВЭЖХ-масс-спектрометрии в растворе метанола.

Из масс-спектра комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (рис. 8) видно, что разложение вещества происходит ступенчато. В этом случае образование пика, соответствующего массовому числу 165,700, соответствует разделению молекулы $\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2$ в комплексе. Последующее разложение показывает образование комплексов, содержащих металл: лиганд в различных соотношениях. Пик при 391 700 соответствует полному комплексу. Результаты масс-спектрометрии подтвердили наши выводы о соответствии формулы предлагаемого комплекса.

Рис.8. Масс-спектр $[\text{Ni}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 

В электронных спектрах диффузного отражения комплексного соединения состава $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ проявляются два пика при 13192 см^{-1} и 24500 см^{-1} . В электронных спектрах наблюдаются электронные переходы ${}^2\text{E}_g({}^2\text{T}_{2g}) \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ и ${}^2\text{T}_{1g}$, соответствующие геометрии искаженного октаэдра. Рассчитанные параметры Рака показывают, что полиэдр комплекса соответствует октаэдрическому строению (табл.4).

Таблица 4

Основные переходы, соответствие линий и параметры Рака

Комплексное соединение	Точечные группы	Основные переходы			Параметры Рака	
		ν_1	ν_2	ν_3	Dq	B
$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	32679	24500	13192	1490	616
$[\text{CoL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	34843	14472	12547	1610	973
$[\text{CoL}^3_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	Td	35460	19379	12062	1512	524

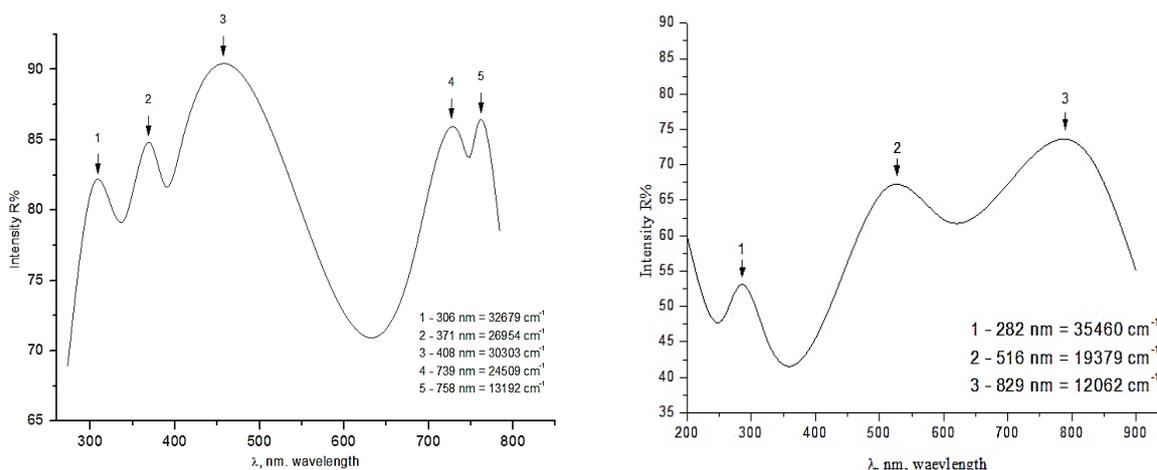


Рис.9. Электронные спектры диффузного отражения комплексов $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Co}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

В ходе исследования была определена кристаллическая структура комплекса, образованного ионом кобальта (II) с 2-меркаптобензазолом обработкой дифрактограммы рентгенофазового анализа, с использованием программы FullProf (таблица 5). Структурный анализ полученного комплекса проводился в лаборатории «Физика твердого тела» Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан. Согласно результатам структурного анализа, в полученном комплексном соединении при координации ион кобальта (II) и атомы серы 2-меркаптобензиазола связываются посредством ионной связи, а атомы азота и атомы кислорода в двух молекулах воды соединяются через координационную связь. В этом

случае выявлено, что координационное число иона кобальта равно 6, а геометрия координационного узла октаэдрическая (рис. 10).

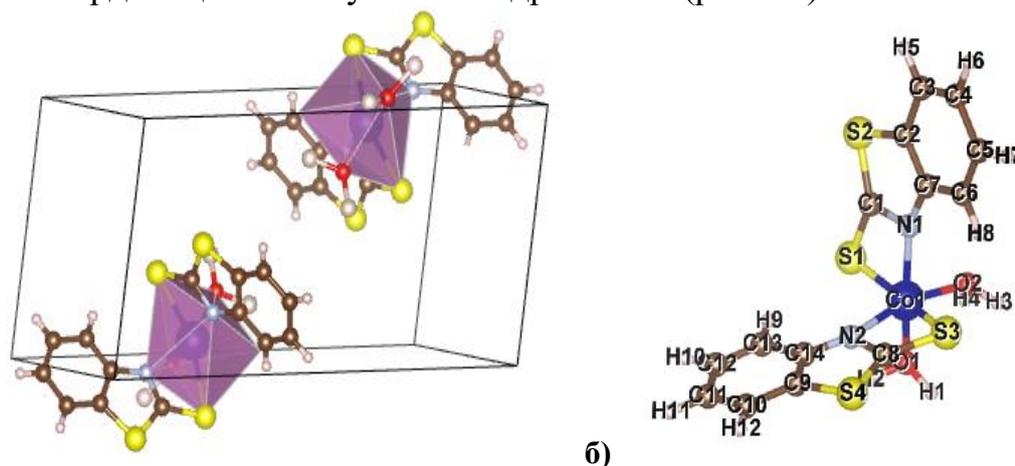


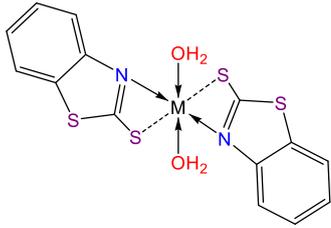
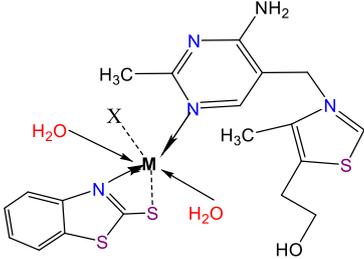
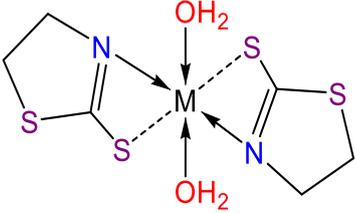
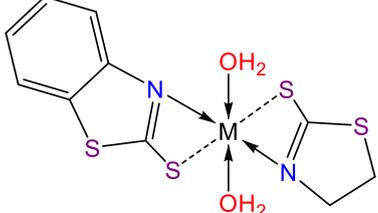
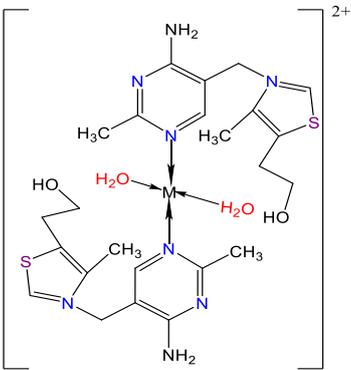
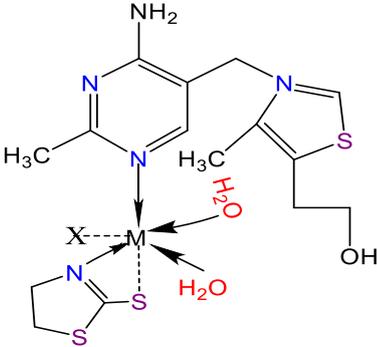
Рис.10. Вид полиэдра (а) и расположение элементов (б) в комплексе $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Таблица 5

Кристаллографические сведения и детали структуры комплекса $[\text{Co}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Параметр	Величина	Параметр	Величина
Формула	$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$		
Молекулярная масса	427	Т, °К	293
Сингония	Триклинная	$\theta, ^\circ$	0.63
Пространственная группа	P 1	Интервал h,k,l	$-11 \leq h \leq 11,$ $-14 \leq k \leq 14,$ $-18 \leq l \leq 18$
a, Å	9.3667(9)	Рефлекс	12600
b, Å	11.6251(11)	Показатель проницаемости	3700
β	85.453(2)	$F^2 \geq 2\sigma(F^2)$ критерий	2444
V, Å ³	1517.80(5)	Параметр	370
D _x , г/см ³	1.514	R ₁ , wR ₂ (I>2σ(I))	0.0493, 0.0972, 1.06
$\mu(\text{CuK}\alpha)$, мм ⁻¹	1.75	$\Delta\rho_{\text{min/max}}$, eÅ ⁻³	0.483, -0.456

На основании полученных и проанализированных результатов физико-химических исследований было показано, что при использованном методе синтеза были получены моно- и смешаннолигандные комплексы металлов. В зависимости от природы гетероциклических лигандов в монолигандных комплексах было установлено, что образуются полиэдры со структурой O_h и T_d . Для синтезированных комплексов были предложены следующие структуры:

	Монолигандные комплексы		Смешанолигандные комплексы
L1		L1 L3	
L2		L1 L2	
L3		L3 L2	

Изучены стимулирующие свойства синтезированных координационных соединений и идентифицированы два биологически активных комплекса, способных повышать урожай пшеницы и хлопка. Изучено влияние полифункциональных стимуляторов роста Т.Н-Ni и Т.Н-Cu на развитие агрономически важных групп микроорганизмов в почве (олиготрофы, аммонификаторы, бациллы, минеральные азотфиксирующие бактерии, актиномицеты) и их влияние на рост и урожайность пшеницы.

Таблица 5

Влияние стимулятора на урожайность пшеницы, ц/га
(урожайность за три года)

№	Варианты	2018	2019	2020	Среднее за три года	Разница
1	Контроль	50,4	53,4	52,6	52,1	-
2	Т-86, 0,002%	55,8	59,4	58,6	57,9	5,8
3	Т.Н-Ni, 0,002%	56,1	60,0	59,8	58,6	6,5
4	Т.Н-Cu, 0,002%	56,3	60,1	60,0	58,8	6,7

Эффективность синтезированных стимуляторов апробирована в фермерских хозяйствах Янгибазарского района Хорезмской области. При

использовании с замачиванием зерна в 0,002% растворе стимуляторов Т.Н-Ni и Т.Н-Cu прорастание семян пшеницы ускори́лось на 1-2 дня. Урожайность увеличилась на 5–7 центнеров с гектара. В результате ускорения формирования элементов урожая полив сокращается на 1 раз. Применение стимулятора для пшеницы привело к увеличению урожайности на 5–7 центнеров. Результаты урожайности пшеницы за три года представлены в таблице 5.

Таким образом, использование стимуляторов увеличивает урожай в среднем на 5-7 центнеров, что составляет 12%.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы 18 новых моно- (металл:лиганд=1:2) и смешаннолигандных ($M:L^n:L^m=1:1:1$) координационных соединений, при этом показано, что полидентатные лиганды по своей природе могут образовывать нейтральные и катионные комплексы, проявляя моно- и бидентатность.

2. Электронное строение энергетические параметры лигандов и комплексов на их основе анализированы посредством квантовохимических расчетов в программном пакете Gaussian 09, при этом определены предпочтительные центры координации лигандов с ионами переходных металлов, рассчитаны координационные узлы комплексов и предложено образование полидентатных внутренних комплексов октаэдрического и монодентатных комплексов тетраэдрического строения.

3. Термическим анализом лигандов и синтезированных комплексов идентифицированы продукты термической деструкции, установлено ступенчатое разложение комплексов с горением органической части молекул, термолиза комплексов, окислением продуктов разложения и образованием оксидов металлов, при этом объяснено уменьшение термической устойчивости комплексов в ряду $Cu(II) > Ni(II) > Co(II)$.

4. Из анализа электронных спектров комплексов рекомендовано, что комплексы $Co(II)$ и $Cu(II)$ с лигандами L^1 и L^2 имеют октаэдрическое окружение с O_h симметрией, а комплексы с лигандом L^3 тетраэдрическую геометрию с симметрией T_d .

5. Впервые методом структурного анализа установлено кристаллическое строение комплексного соединения $Co(II)$ с 2-меркаптобензтиазолом, предложено октаэдрическое строение комплекса и соответствие его нейтральным комплексам.

6. При анализе биологической активности синтезированных координационных соединений обнаружены новые стимуляторы Т.Н-Ni и Т.Н-Cu для хлопка и пшеницы и рекомендованы в качестве стимуляторов для сельскохозяйственных растений.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

URGENCH STATE UNIVERSITY

MATKARIMOVA NAZOKAT

**SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES OF MONO- AND MIXED
LIGAND COMPLEXES OF THIAZOLE AND THIAMINE DERIVATIVES
WITH SALTS Co(II), Ni(II) AND Cu(II)**

02.00.01-Inorganic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON CHEMICAL SCIENCES**

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 B2020.4.PhD/K105.

The dissertation has been carried out in the Urgench State university.

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.ziynet.uz.

Scientific supervisor: **Parpiev Nusrat**
Doctor of chemical sciences, professor, academician

Official opponents: **Daminova Shakhlo**
Doctor of Chemical Sciences, Docent

Fatxullayeva Muyassar
Candidate of Chemical Sciences, Docent

Leading organization: **Institute of General and Inorganic Chemistry**

The defense of the dissertation will take place on «16» 12 2021 at 15 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 140). (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 «4» 12 2021 year.

(protokol at the registr № 12 dated «4» 12 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. Kadirova
Chairman of Scientific Seminar
Council for awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor.

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

The aim of research work is to synthesize mono- and multi-ligande coordination compounds of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) salts with thiazole and thiamine derivatives, to study the physicochemical properties and structure of the synthesized compounds.

The object of research are salts of cobalt (II), nickel (II) and copper (II), thiamine, thiazole derivatives.

Scientific novelty of the research consists of:

18 new mono- and multi-ligande coordination compounds of Co (II), Ni (II) and Cu (II) salts with thiazole and thiamine derivatives were synthesized for the first time;

the composition, structure and properties of metal complexes have been studied using elemental, differential-thermic, X-ray phase, structural, IR spectroscopy, Diffuse Reflection Electron Spectroscopy and SEM-EDT methods of analysis, and the formation of tetrahedral and octahedral metal complex compounds under the influence of the nature of ligands has been proven;

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained during the analysis of new multi-ligand metal complexes of salts Co (II), Ni (II) and Cu (II) with thiazole and thiamine derivatives:

T.N-Ni and T.N-Cu stimulants were introduced in farms of Yangibazar district of Khorezm region (Reference 02/025-2617 of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan dated August 24, 2020). As a result of soaking seeds for 12 hours with a 0.002% solution of TN-Ni and TN-Cu stimulants, the germination of cotton was accelerated for 1-2 days, the formation and ripening of the crop - 3-5 days, the opening of the boxes was 5-7 days earlier. ;

In the fundamental project No. OT-F7-45 "Directed synthesis of coordination compounds of polyethylene with a new structure and functionality for use in agriculture and medicine with new heterocyclic polyfunctional biologically active ligands", methods of synthesis of metal complexes were used (Reference of the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan No. 89-06-225 of February 8, 2021). As a result, it became possible to synthesize and determine the spatial structure of metal complexes, as well as determine their 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. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.Б.Хасанов. Синтез и исследование координационных соединений двухвалентных кобальта, никеля и меди с 2-меркаптобензтиазолом // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* – 2019. – № 11(68). – С. 54-56. (02.00.00. №2).
2. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.Б.Хасанов. ИК–спектроскопическое исследование координационного соединения 2-меркаптотиозолина с солями двухвалентных кобальта, никеля и меди // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* – 2019. – № 10(64). – С. 62-64. (02.00.00. №2).
3. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Синтез и спектроскопическое исследование координационных соединений никеля (II) с производными тиазола // *АнДУ Илмий хабарнома* – 2020. – № 7. – С. 60-67. (02.00.00. №13).

II бўлим (II часть; II part)

4. N.Matkarimova, N.Parpiyev, Sh.Kadirova, Sh.Khasanov Complexes with the participation of salts Cu (II), Co (II), Ni (II) with 2 mercaptothiazoline, 2-mercaptobenzothiazole and thiamine hydrochloride // *European Journal of Molecular & Clinical Medicine.* – 2020. – №7/2. – P. 1039-1043.
5. N.Matkarimova, Sh.Khasanov Ambident mixed-ligands complexes salicylates zinc with some amides // *Open innovation сборник статей международной научно-практической конференции, Пенза, 2017,* – С. 19-21.
6. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.Б.Хасанов. Комплексы металлов с органическими лигандами // *Modern scientific challenges and trends: a collection scientific works of the International scientific conference "iScience", 2018,* , – С. 9-10.
7. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.Б.Хасанов. Органик лигандлар билан металл комплекслари // *Илм сарчашмалари, 2018,* – 15-17 бетлар.
8. Н.А.Маткаримова, Ш.Б.Хасанов. Синтез и исследование координационных соединений 2-меркаптотиозолина с солями 3d-металлов // *Ўзбекистонда илмий-амалий тадқиқотлар мавзусидаги конференция материаллари, 2020,* – 195-196 бетлар.
9. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.А.Кадирова, Ш.Б.Хасанов. Синтез и исследование координационных соединений двухвалентных кобальта и никеля с тиамин // *Ҳозирги Ўзбекистон шароитида илм-фан ва инновациялар, 2020,* – 90 бет.
10. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.Б.Хасанов. 2-меркаптотиазолин, 2-меркаптобензтиазол ва тиамин гидрохлорид билан металл

комплекслари // “Таълим тизимида инновацион ислохотлар: Олимлар ва ёшлар нигоҳида” Республика илмий -назарий конференцияси, 2020, – 315-318 бетлар.

11. Н.А.Маткаримова, Н.А.Парпиев, Ш.Б.Хасанов. Синтез и электронное спектроскопическое исследование координационных соединений никеля (II) с 2-меркаптотиазолин // “Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами, 2021, – 129-130 бетлар.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали
тахририятида таҳрирдан ўтказилди.
(23.11.2021 йил)