

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ФАРМАЦЕВТИКА ИНСТИТУТИ

ГАЗИЕВА АЗИЗА СУННАТОВНА

**ҚАТОР 3d –МЕТАЛЛАРИНИНГ ПОЛИФУНКЦИОНАЛ КАРБОН
КИСЛОТАЛАРИ БИЛАН АРАЛАШ ЛИГАНДЛИ КОМПЛЕКСЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

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

Тошкент-2021

**Кимё фанлари бўйича фалсафа (PhD) доктори диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по
химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on chemical
sciences**

Газиева Азиза Суннатовна

Қатор 3d-металларининг полифункционал карбон кислоталари билан
аралаш лигандли комплекслари..... **5**

Газиева Азиза Суннатовна

Смешаннолигандные комплексы ряда 3d-металлов с
полифункциональными карбоновыми кислотами **21**

Gazieva Aziza Sunnatovna

Compounds of 3d-metalls with polifunksion karbon acids..... **39**

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works **43**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc 03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ ФАРМАЦЕВТИКА ИНСТИТУТИ

ГАЗИЕВА АЗИЗА СУННАТОВНА

**ҚАТОР 3d –МЕТАЛЛАРИНИНГ ПОЛИФУНКЦИОНАЛ КАРБОН
КИСЛОТАЛАРИ БИЛАН АРАЛАШ ЛИГАНДЛИ КОМПЛЕКСЛАРИ**

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 В2020.2.PhD/K297 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент фармацевтика институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (www.ik-kimyو.nuuz.uz) ва «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Фатхуллаева Муяссар

кимё фанлари номзоди, доцент

Расмий оппонентлар:

Умаров Бақо Бафоевич

кимё фанлари доктори, профессор

Ибодуллаева Мавжуда Ибодуллоевна

кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «24» 12 соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент ш, Университет кўчаси, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; e-mail: chem0102@mail.ru .

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (151 рақам билан рўйхатга олинган). Тел.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21;

Диссертациянинг автореферати 2021 йил «16» 12 да тарқатилди.

(2021 йил «16» 12 даги 23 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., профессор

Ш.А. Кадирова

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 полифункционал лигандларнинг 3d-металлар билан комплекс бирикмаларини синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини аниқлаш назарий ва амалий жиҳатдан муҳим аҳамиятга эга. Бундай металлокомплекс бирикмалардан тиббиётда биологик фаол моддалар, турли дори воситалари, антиоксидантлар, қишлоқ хўжалигида стимуляторлар сифатида фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда 3d-металларининг биологик фаол лигандлари асосида олинган дори воситалари бўйича кўплаб изланишлар олиб борилмоқда. Жумладан, кўплаб касалликларнинг олдини олиш ва уларни даволашда ишлатиладиган 3d-металлар асосида олинган дори воситаларини синтез қилиш шароитларини ишлаб чиқиш, уларнинг таркиби, тузилиши, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш алоҳида аҳамият касб этади.

Республикамизда аҳолини доривор препаратлар билан таъминлаш тизимини такомиллаштириш бўйича комплекс чора-тадбирлар амалга оширилиб, маҳаллий фармацевтика саноатини ривожлантириш учун қулай шароитлар яратиш бўйича муайян натижаларга эришилмоқда. Шу билан бирга 3d-металларининг биофаол лигандлар билан координацион бирикмалари асосида олинган арзон дори воситалари билан аҳолини ва соғлиқни сақлаш муассасаларини таъминлаш муҳим аҳамиятга эга. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «фармацевтика саноатини ривожлантириш, аҳоли ва даволаш муассасаларини сифатли, хавфсиз ва арзон дори-дармон воситалари билан таъминлаш»¹ юзасидан муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада янги, сифатли ва арзон дори воситаларини яратиш, тиббиётда фойдаланиш учун тавсия этиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида», 2017 йил 7 ноябрдаги ПФ-5229-сон «Фармацевтика тармоғини бошқариш тизимини тубдан такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2019 йил 10 апрелдаги ПФ-5707-сон «2019-2021 йилларда республиканинг фармацевтика тармоғини янада жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Фармонлари, 2019 йил 6 майдаги ПҚ-4310-сон «Тиббиёт ва фармацевтика таълими ва илм-фани тизимини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори, шунингдек, мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VI «Тиббиёт ва

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

фармакология» ҳамда VII. «Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммони ўрганилганлик даражаси. Дунёда биологик фаолликка эга бўлган полифункционал карбон кислоталари билан қатор 3d-металларининг координацион бирикмалари синтези, таркиби ва тузилиши бўйича қуйидаги олимлар томонидан тадқиқотлар олиб борилган: Спицин К.А., Цивадзе Г.В., Цинцадзе Г.В., Скопенко В.В., Войтюк А.А., Возняковская Ю.М., Кукушкин Ю.Н., Гарновский А.Д., Т. Uno, L. Steward, Hamilton W.C., Stone M.E., Горенбейн Е.В., Gentile P.S., Наумов Д.Й., Быков Э.Е., М. Nardelli, Порай-Кошиц М.А., Стручков Ю.Т., Cozlevcar В. ва бошқалар.

Республикамизда тиббиёт, қишлоқ хўжалиги ва бошқа соҳаларда ишлатилаётган қатор биологик фаол комплекс бирикмаларни синтез қилишга Азизов М.А., Харитонов Ю.А., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т., Шабилалов А.А., Юнусходжаев А.Н., Хакимов Х.Х., Ходжаев О.Ф., Тўраев Х.Х., Набиев М.Н., Ибрагимов Б.Т., Собиров В.Х., Дусматов А.Ф., Исаков Х., Умаров Б.Б., Кадирова Ш.А., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч. каби олимлар ва уларнинг шогирдлари катта ҳисса қўшишган.

Илмий манбаларнинг таҳлили шуни кўрсатадики, қатор 3d-металларининг В гуруҳ витаминлари ва унинг ҳосилалари билан комплекслари ҳақида етарли маълумотлар мавжуд. Лекин янтар, глутар, пантотен, гомопантотен, 3- ва 4-пиридинмонокарбон, салицил ҳамда хинальдин кислоталари билан 3d-металларининг аралаш лигандли комплекс бирикмалари ўрганилмаган. Шу сабабли ушбу лигандлар асосида комплекс бирикмаларни синтез қилиш, таркиби, тузилиши, физик-кимёвий ва биологик фаоллигини аниқлаш алоҳида илмий қизиқиш касб этади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент фармацевтика институти илмий тадқиқот ишлари режасининг № ИЗ-2014-0915121104 «Гриатрик амалиётда гиполлипидемик восита сифатида ишлатиладиган Пирациннинг дозалаш шаклини ишлаб чиқиш стандартлаш» (2014-2016 й) мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади қатор 3d-металларининг полифункционал карбон кислоталари билан аралашлигандли комплексларини синтез қилиш ва биологик фаоллигини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

қатор 3d-металларининг витамин В₅ (пантотен кислотаси), витамин В₃ (3-пиридинмонокарбон кислотаси), уларнинг изомерлари ва ҳосилалари, янтар, глутар, салицил ҳамда хинальдин кислоталари билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларини синтез қилиш;

олинган комплекс бирикмаларнинг таркиби, индивидуаллиги ва физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш;

дикарбон кислоталар, пантотен, гомопантотен, 3- ва 4-пиридинмонокарбон, салицил ҳамда хинальдин кислоталарнинг координацион рақобатдошлик қобилиятини аниқлаш;

электрон ҳамда ИҚ-спектроскопия, шунингдек, термик таҳлил усуллари ёрдамида полифункционал лигандларнинг координацион хусусиятини (қобилиятини) аниқлаш;

катор 3d-металларининг полифункционал карбон кислоталари билан аралаш лигандли комплексларининг электрон тузилиш геометрияси, энергетик параметрлари ва реакция қобилиятини квант-кимёвий оптималлаштириш усули ёрдамида ҳисоблаш ва таҳлил қилиш;

синтез қилинган комплекслардан энг самаралиларини тиббиётда фойдаланиш учун тавсия қилиш.

Тадқиқот объектлари сифатида Co, Ni, Cu, Zn, VO (II) ларнинг тузлари, B₃, B₅ витаминлари, уларнинг ҳосилалари ва изомерлари (гомопантотен, 4-пиридинмонокарбон кислота) ҳамда янтар, глутар, салицил, хинальдин кислоталари олинди.

Тадқиқотнинг предмети 3d-металларининг ўрганилган полифункционал карбон кислоталари билан аввал синтез қилинмаган, янги 43 та аралаш лигандли комплекс бирикмалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари элемент, рентгенофазавий, дифференциал-термик, комплексометрик ва гравиметрик таҳлил, сканерловчи электрон микроскопия, ИҚ-спектроскопия, диффузион қайтарилиш электрон спектрлари ҳамда квант-кимёвий ҳисоблаш усулларида иборат.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бора Co, Ni, Cu, Zn ва VO (II) ларнинг 43 та янги B₃, B₅ витаминлари, уларнинг ҳосилалари ва изомерлари ҳамда янтар, глутар, салицил, хинальдин кислоталари билан аралаш лигандли координацион бирикмалари синтез қилинган;

ИҚ, квант-кимёвий ҳисоблашлар, электрон спектроскопияси ва термик таҳлил усуллари асосида 3- ва 4-пиридинмонокарбон, пантотен, гомопантотен кислоталарни аввал маълум бўлмаган комплекс ҳосил қилувчи металлга цвиттер-ион ҳолда координацияланиши аниқланган;

илк бора комплекс бирикмаларда изомер пиридинмонокарбон кислоталар икки усулда: β-изомер монодентат цвиттер-ион ҳолда карбоксилато гуруҳ кислороди орқали, γ-изомер эса молекуляр ҳолда пиридиндаги азот атоми орқали металлга координацияланиши аниқланган;

илк бора Zn (II) нинг янтар ва гомопантотен кислоталари билан комплекс бирикмаси кам захарли бирикмалар синфига кириши ҳамда уни тиббиёт амалиётида шамоллашга ва гипоксияга қарши дори воситаси сифатида қўллаш мумкинлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

катор 3d-металларининг полифункционал кислоталар билан аралаш лигандли комплексларини синтез қилишнинг қулай шароитлари аниқланган;

ишлаб чиқилган синтез усуллари ва тадқиқот натижаларидан металлларнинг янги, яқин табиатли аралашлигандли координацион бирикмаларини олишда фойдаланиш мумкинлиги аниқланган;

ИК-спектроскопия, диффузион қайтарилиш электрон спектрлари, квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари, шунингдек, дериватографик таҳлил натижалари асосида CH_2 гуруҳ янтар кислотанинг тетрадентат координациясини ўзгартирмаслиги, унинг координацион хусусиятларига таъсир кўрсатмаслиги исботланган;

кам заҳарли бирикмалар синфига кирувчи Zn (II) нинг янтар ва гомопантотен кислоталари билан комплексининг шамоллашга қарши хусусияти «ИНДОМЕТАЦИН СОФАРМА» (Sopharma AD, Болгария) дори воситасидан қолишмаслиги исботланган;

«ЛИРА» («Фармак», Украина) дори воситасига рақобатдош, юқори самарали Zn (II) нинг янтар ва гомопантотен кислоталари билан комплекси яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ИК-спектроскопия, рентгенфазовий, элемент, дифференциал-термик, комплексонометрик, гравиметрик таҳлиллар, шунингдек, сканерловчи электрон микроскопия, диффузион қайтарилиш электрон спектрлари, квант-кимёвий ҳисоблаш каби замонавий тадқиқот усуллари билан фойдаланиб олингани билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти аралашлигандли комплекс бирикмалардаги лигандлар ўртасидаги рақобат, уларнинг таутомеризацияси, тузилиши ва комплекс ҳосил қилувчи металлнинг табиатига боғлиқлиги бўйича 3d-металларининг полифункционал моно- ва дикарбон кислоталари билан координацион кимёси ишлаб чиқилганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шамоллаш ва гипоксияга қарши, кам заҳарли «Цинкант» комплекс бирикмасининг аниқланганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Қатор 3d-металларининг полифункционал карбон кислоталари билан аралаш лигандли комплексларининг синтези, тузилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

«Цинкант» комплекс бирикмасининг ўткир заҳарлилик хусусияти Дори воситаларини стандартлаш Илмий Марказининг фармако-токсикология бўлимида ўрганилган (Соғлиқни сақлаш вазирлигининг 2021 йил 08 июндаги №08-04-5544-сон маълумотномаси). Натижада «Цинкант» бирикмасининг кам заҳарли бирикмалар синфига кириши маълум бўлган ва уни дори воситаси сифатида қўллаш имконини берган;

«Цинкант» бирикмасининг гипоксияга қарши хусусияти Дори воситаларини стандартлаш Илмий Марказининг фармако-токсикология бўлимида ўрганилган (Соғлиқни сақлаш вазирлигининг 2021 йил 08 июндаги №08-04-5544-сон маълумотномаси). Натижада «Цинкант» комплексини гипоксияга қарши самарали дори воситаси сифатида қўллаш имконини берган;

«Цинконт» комплексининг шамоллашга қарши хусусияти Дори воситаларини стандартлаш Илмий Марказининг фармако-токсикология бўлимида ўрганилган (Соғлиқни сақлаш вазирлигининг 2021 йил 08 июндаги №08-04-5544-сон маълумотномаси). Натижада «Цинконт» бирикмасини шамоллашга қарши самарали дори воситаси сифатида қўллаш имконини берган;

синтез қилинган комплекс бирикмалардан А-7-46 рақамли «Каолин, фосфогипс, кўмир асосидаги композитли наносорбентларни яратиш орқали чиқиндиларни қайта ишлаш» мавзусидаги амалий лойиҳада наносорбентларни синтез қилиш жараёнида фойдаланилган (Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 2020 йил 28 декабрдаги 89-03-5566-сон маълумотномаси). Натижада комплекс хоссали наносорбентлар олиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 21 та, шу жумладан, 9 та халқаро ва 12 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 42 та илмий иш чоп этилган, шулардан, 1 та монография, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестацияси комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрларда 6 та илмий мақола, жумладан, 3 та республика ва 3 та хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 118 саҳифани ташкил этади².

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган, унинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, уларнинг ишончлилиги асосланган, тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, амалиётга жорий қилиш истиқболи борасида хулосалар чиқарилган ҳамда чоп этирилган ишлар ва диссертациянинг таркиби тўғрисида маълумотлар келтирилган.

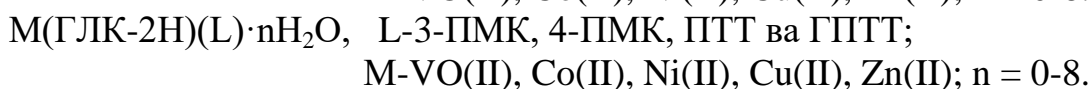
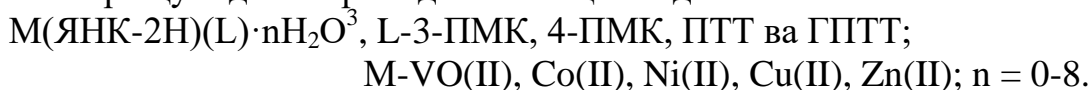
Диссертациянинг **«3d-металларининг полифункционал карбон кислоталари билан комплекс бирикмалари (адабиётлар шарҳи)»** деб номланган биринчи бобида 3d-металларининг пантотен (ПТТ), гомопантотен (ГПТТ), глутар (ГЛК), янтар (ЯНК), 3-пиридинмонокарбон (3-ПМК), 4-пиридинмонокарбон (4-ПМК), хиналин-2-карбон (ХК), салицил (СК) кислоталари ва ацетилацетонат билан комплекс бирикмаларининг синтези,

² Муаллиф диссертация ишини бажаришда берган илмий маслаҳатлари учун к.ф.д., проф. А.А. Шабилаловга миннатдорчилик билдиради.

уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва тузилишига оид маълумотлар келтирилган. Лекин бу лигандларнинг дикарбон кислоталари билан аралашлигандли комплекслари, координацион сферасидаги ўриндошлиги амалда ўрганилмаган. Ушбу маълумотларга танқидий таҳлил асосида диссертациянинг мақсад ва вазифалари белгиланди.

Диссертациянинг «**3d-металларининг полифункционал карбон кислоталари билан комплекс бирикмалари синтези**» деб номланган иккинчи бобида қўлланилган реактивлар, асбоблар, таҳлил ва тадқиқот усуллари, шунингдек, координацион бирикмаларнинг синтез усуллари ҳамда олинган бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш натижалари келтирилган.

Сувли шароитда 3d-металларининг ПТТ, ГПТТ, 3-ПМК, 4-ПМК, ЯНК ва ГЛК кислоталари билан депротонлашган аралашлигандли координацион бирикмалари қуйидаги таркибда синтез қилинди:

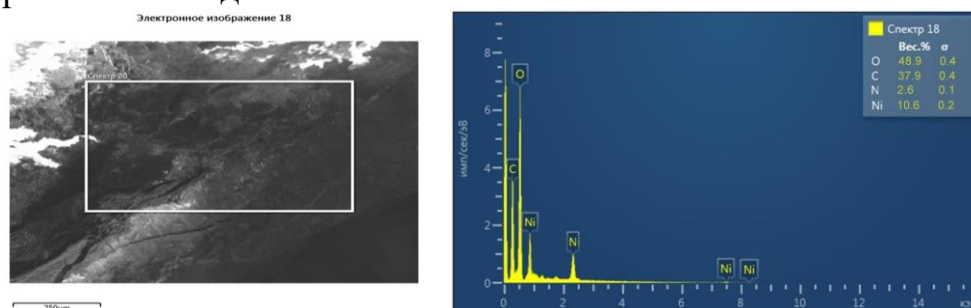


Этанолли шароитда ванадил (II) ва мис (II) ацетилацетоналарининг ХК ва СК билан аралашлигандли координацион бирикмалари қуйидаги таркибда синтез қилинди:



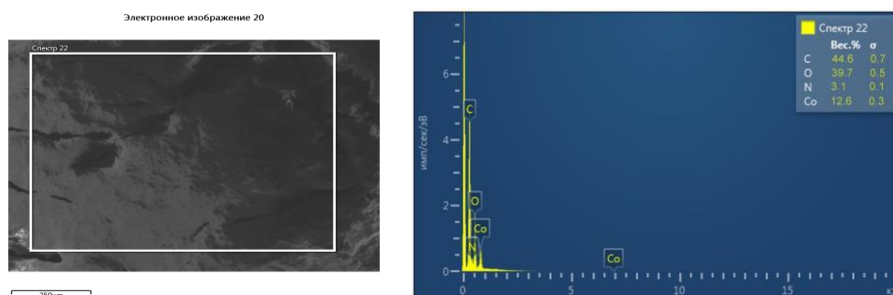
Олинган комплекс бирикмалар элемент ҳамда рентгенфазовий таҳлил усуллари билан идентификацияланган ва физик-кимёвий маълумотлар билан таснифланган.

Шунингдек, комплекс бирикмалар таркибидаги углерод, азот ва металлнинг микдори сканерлаш электрон микроскопида (СЭМ) қайд этилган энергия-дисперсион спектрлар (ЭДС) ёрдамида аниқланди. ЭДС да металл ионларига хос бўлган кўп сонли чўққилар ҳосил бўлган, бу лигандлар билан металлнинг комплекслари ҳосил бўлганини ва микро тузилмадаги ўзгаришларни кўрсатади (1-2 расм). Олинган ЭДС натижалари комплексларнинг элемент таҳлили натижаларига мос келади.



1-расм. Ni(ГЛК-2Н)(ПТТ)·5Н₂О комплексининг микроструктураси ва энергия-дисперсион спектрлари.

³«-Н» белгиси билан депротонлашган лиганд ифодаланган.



2-расм. Co(ГЛК-2Н)(ГПТТ)·3Н₂О комплексининг микроструктураси ва энергия-дисперсион спектрлари.

Бирикмаларнинг термик хусусиятларини ўрганиш натижасида комплекслардаги сув молекуласи босқичли ва битта эндоэффектда ажралиши исботланди. Бир асосли комплексларда парчаланиш хароратининг бошланиши металлларнинг Ирвинг-Уильямс қаторига мос эканлигини кўрсатди.

Диссертациянинг «3d-металларининг полифункционал карбон кислоталари билан комплексларини тузилишининг муҳокамаси» деб номланган учинчи бобда синтез қилинган аралашлигандли координацион бирикмаларнинг тузилиши муҳокама қилинган. Лигандларнинг координацион кимёси бўйича хулоса қилинган.

3d-металларининг глутар ва 3-пиридинмонокарбон кислоталари билан аралашлигандли комплексларининг спектрларида худди Na(3-ПМК-Н) нинг спектридаги каби ассоцирланган кислоталарга хос бўлган ютилиш бандлари йўқолиб, 1635-1610 ҳамда 1401-1381 см⁻¹ соҳаларда мос равишда ν_{as}(COO) ва ν_s(COO) ларга хос бўлган интенсив ютилиш бандлари пайдо бўлган. Бу комплекслар лигандларидаги карбоксил гуруҳидаги водороднинг металлга кўчганлигидан далолат беради. Карбоксил гуруҳ комплексларда ҳам монодентат, ҳам бидентат функцияларни бажара олади. Δν(COO) = ν_{as}(COO)-ν_s(COO) ифода комплексларда 254-219 см⁻¹ интервалда жойлашган. Улар кобальт, никел, мис никотинатларининг 230-215 см⁻¹ соҳада жойлашган Δν(COO) ифодасига ўхшашдир (1-жадвал). Ушбу бирикмаларда карбоксил гуруҳ бидентатлигини ҳисобга олган ҳолда, ўрганилаётган комплексларда ҳам худди шундай координация мавжуд дея оламиз.

Комплексларда 3-пиридинмонокарбон кислотадаги карбоксил гуруҳнинг депротонланиши натижасида пиридин халқанинг азот атомига водород кўчиб, протонлашган ва у координацияда иштирок этмайди.

Бунга исбот сифатида комплексларда пиридин ионига хос δ(N⁺H) 1560 см⁻¹ соҳада ютилиш банди ҳосил бўлганлигини кўрсатиш мумкин, шунингдек, Na(3-ПМК-Н) га нисбатан δ(халқа) нинг деформацион тебраниш ютилиш банди юқори частотали 31-25 см⁻¹ соҳага силжиган.

Электрон диффуз қайтарилиш спектрларининг таҳлил натижаларига кўра, Co(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·2Н₂О, Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5Н₂О, Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3Н₂О бирикмалари октаэдрик тузилишга эга. Co(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·2Н₂О бирикманинг ДҚЭС спектрларида 6100, 15000 ва 19000 см⁻¹ ютилиш бандларининг пайдо бўлгани асосий поғона ⁴T_{1g}(F) дан ⁴T_{2g}(F) га, ⁴A_{2g}(F) дан ⁴T_{1g}(P) га ўтганидан далолат беради.

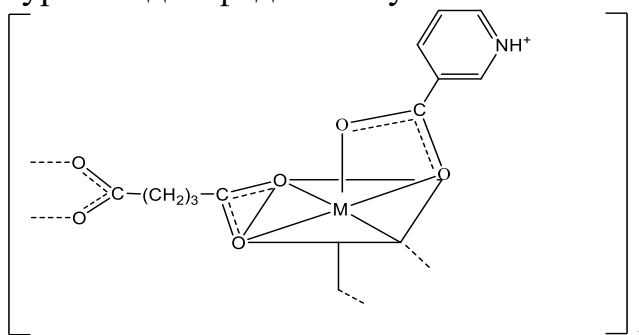
ГЛК, ЯНК, 3-ПМК, 4-ПМК ва уларнинг 3d-металлари билан аралашлигандли комплекслари ИК спектрларининг баъзи ютилиш бандлари частоталари (cm^{-1})

Бирикма	$\nu(\text{N-H})^+$	$\nu(\text{C=O}), \nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{халқа})$	$\delta(\text{N-H})^+$	$\delta(\text{халқа})$	$\nu(\text{M-O})$
ГЛК	-	1696	-	-	-	-
ЯНК	-	1684	-	-	-	-
3-ПМК	-	1710	1596 1546 π	-	1037	-
4-ПМК	-	1712	1616 1565	-	1028	-
Na(3-ПМК-Н)	-	1633, 1386	1593 1544	-	1025	-
Na(4-ПМК-Н)	-	1633, 1386	1600 1556	-	1029	-
Co(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·2H ₂ O	2600-3400	1610, 1384	1585	1564	1051	462
Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	2600-3400	1614, 1393	1588	1570	1055	450
Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H ₂ O	2600-3400	1630, 1386	1588	1570	1050	446
Zn(ГЛК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1620, 1401	1563	1537	1053	450
VO(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·H ₂ O	2600-3400	1635, 1381	1597	1570	1056	470
Co(ЯНК-2Н)(3-ПМК)·4H ₂ O	2600-3400	1608, 1384	1585	1566	1053	466
Ni(ЯНК-2Н)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	2600-3400	1610, 1386	1585	1568	1056	450
Cu(ЯНК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1625 1361	1590 π	1560	1049	453
Zn(ЯНК-2Н)(3-ПМК)·H ₂ O	2600-3400	1616 1396	1585	1564	1053	442
VO(ЯНК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1631 1379	1590	1570	1056	458
Co(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H ₂ O	2600-3400	1585 1384	перек 1480	1543	1059	460
Ni(ГЛК-2Н)(4-ПМК)	2600-3400	1592 1386	перек 1466	1551	1058	458
Cu(ГЛК-2Н)(4-ПМК)	2600-3400	1587 1385	перек 1466	1552	1062	456
Zn(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·1,5H ₂ O	2600-3400	1633 1385	перек 1470	1537	1057	454
VO(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H ₂ O	-	1709, 1614, 1410	1600 π 1556	-	1095	457 560
Co(ЯНК-2Н)(4-ПМК)·6H ₂ O	2600-3400	1587 1386	перек 1480	1544	1056	451
Ni(ЯНК-2Н)(4-ПМК)·4H ₂ O	2600-3400	1587 1384	перек 1480 π	1546	1058	450
Cu(ЯНК-2Н)(4-ПМК)	2600-3400	1614 1386	перек 1490	1543	1060	457
Zn(ЯНК-2Н)(4-ПМК)·2,5H ₂ O	2600-3400	1629 1361	перек 1480	1556	1055	424
VO(ЯНК-2Н)(4-ПМК)	-	1708, 1614, 1409	1600 π , 1570	-	1080	437, 560

Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H₂O комплексининг ДҚЭС спектрларида 10600, 16520, 26000 ва 11700 см⁻¹ соҳада ютилиш бандларининг ҳосил бўлгани ³A_{2g}(F)→³T_{2g}(F), ³A_{2g}(F)→³T_{1g}(F), ³A_{2g}(F)→³T_{1g}(P) ҳамда ³A_{2g}(F)→¹E_g(D) поғоналарда кўчиш бўлганини англатади. Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)]·3H₂O нинг ДҚЭС спектрларида 14300 см⁻¹ соҳада ютилиш бандининг ҳосил бўлиши ²E_g→²T_{2g} ўтишдан далолат беради.

Co (II), Ni (II), Cu (II) ва Zn ларнинг аралашлигандли комплекслари таркиби ҳамда ИК спектрлари ўхшаш. Шунинг учун рухнинг комплекси ҳам октаэдрик тузилишга эга дейиш мумкин.

Юқоридагилар асосида кўрилатган комплексларнинг структурасини куйидагича полимер кўринишда ифодалаш мумкин:



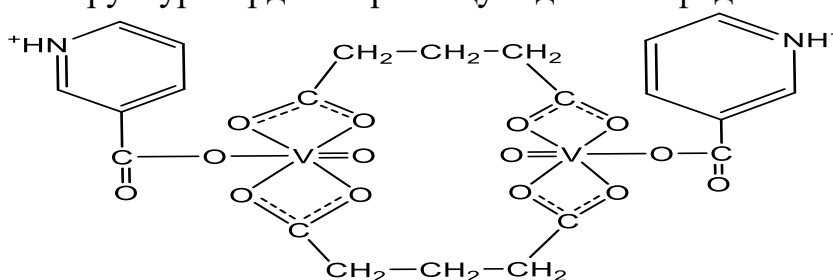
Комплекс бирикмалардаги металнинг атрофи ν(M-O) спектрларида ютилиш бандлари мавжудлигига мос келади.

M(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·nH₂O (M-Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) тузилишли комплекслардаги ИК спектрлар M(ЯНК-2Н)L·nH₂O, (L-3-ПМК, 4-ПМК; M-Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) тузилишли комплексларнинг ИК спектрлари билан ўхшашдир. Шундай қилиб, янтар кислота молекуласининг этилен занжирининг CH₂ га узайиши унинг координацион хусусиятларига таъсир қилмайди.

VO(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·H₂O бирикмасининг ИК спектрида ванадий атомининг олти координацион тузилиши учун 968 см⁻¹ соҳадаги ютилиш банди ν(V=O) хос. Комплексининг ДҚЭС спектрида ⁴A_{2g}(F) →⁴T_{1g}(F) ва ⁴A_{2g}(F) →⁴T_{1g}(P) ўтишларга хос 6170 ва 17330 см⁻¹ соҳадаги ютилиш бандлари кузатилади.

Юқоридагилардан шуни хулоса қилиш мумкинки, ванадил (II) нинг бирикмаларида глутар ва янтар кислоталари комплекс ҳосил қилувчи металлга карбоксилато гуруҳнинг иккита кислороди орқали координацияланади.

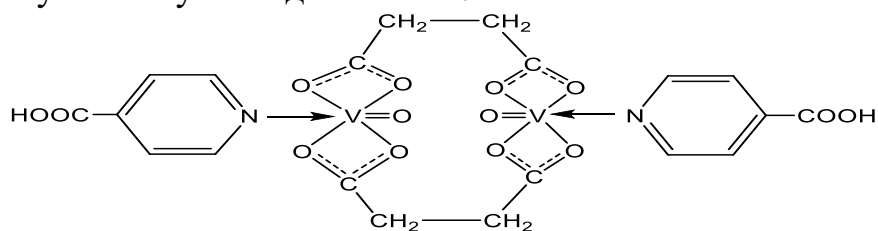
Энг муносиб структуралардан бирини куйидагича ифодалаш мумкин:



Ванадийнинг тузилиши ИК спектрда 470 см^{-1} соҳада $\nu(\text{V-O})$ боғига хос ютилиш банди билан мос келади.

$\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(4\text{-ПМК})$ ва $\text{VO}(\text{ГЛК-2Н})(4\text{-ПМК})\cdot\text{H}_2\text{O}$ бирикмаларининг ИК спектрлари юқоридагилардан фарқ қилади. Уларда карбоксилато гуруҳ бандлари, шунингдек, 1708 , 1336 ва 1230 см^{-1} соҳада карбоксил гуруҳ бандлари намоён бўлади. Охириги бандлар 4-пиридинмонокарбон кислотанинг спектрлари билан деярли бир хил. Комплексларнинг спектрларида пиридиний ионига характерли бандлар мавжуд эмас. Натижада кислота молекуляр шаклда комплексларда жойлашган бўлиб, $\text{Na}(4\text{-ПМК-Н})$ да 1556 ҳамда 1029 см^{-1} соҳадаги юқори частотали $\nu(\text{халқа})$ ва $\delta(\text{халқа})$ бандлар комплексларда 14 ва 51 см^{-1} га силжиган. Бу лиганд гетероатом халқасидаги азот орқали координацияланишини кўрсатади.

Юқоридагилар асосида $\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(4\text{-ПМК})$ бирикмаси қуйидаги тузилишга эга бўлиши мумкин дея оламиз:



Бу структурани квант-кимёвий ҳисоблашлар ҳам тасдиқлайди. Лиганд молекулаларининг донор атомларида электрон зичликнинг тақсимланиши ва самарали зарядларнинг табиатини, шунингдек, танланган молекулалар учун энг муносиб ҳисоблаш усулини аниқлаш мақсадида квант-кимёвий ҳисоблашларнинг DFT / B3LYP усули танланди.

Қизил ва кўк рангдаги МЕР (молекуляр электростатик потенциал) схемалари мос равишда манфий ва мусбат электростатик потенциалларни ифодалайди. МЕР графигининг рангли схемасида қизил майдон жуфтлашган атомлар борлигини ёки манфий электростатик потенциалга эга атомларни кўрсатади; ранг интенсивлиги потенциал энергиянинг абсолют қийматига тўғри пропорционалдир. Мусбат электростатик потенциаллар кўк/сарик майдонда кўрсатилган ва Э-Н боғларидаги кутбли водородни тавсифлайди. Молекуланинг электростатик патенциллари нолга яқин бўлган майдон яшил ранг билан қопланган (C – C, C – N боғлар).

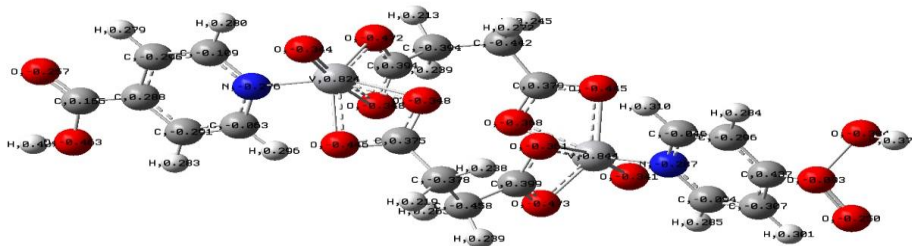
$\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(4\text{-ПМК})$ комплекс бирикма молекуласидаги зарядларнинг тақсимланиши, геометрик тузилиши ва МЕР ни келтирилган (3, 4-расм). Зарядларнинг қийматларини ҳамда ЮБМО (юқори бандланган молекуляр орбитал) нинг локализациясини таҳлил қилиш натижалари 4-ПМК молекуласининг метал иони билан координацияланиши мумкин бўлган марказлар халқанинг донор азот атомлари (N) (-0.287 , -0.276 хартри) ва карбоксил гуруҳи кислороди (-0.384 , $-0,463$ хартри) эканини кўрсатади.

Карбоксил гуруҳининг кислород атоми халқадаги азот атомига қараганда икки барабар катта зарядга эга. Карбоксил гуруҳининг кислород атомида эффектив манфий заряднинг юқори концентрациясига қарамай, комплекс ҳосил бўлишида иштирок этмайди. Чунки кислород атомидаги

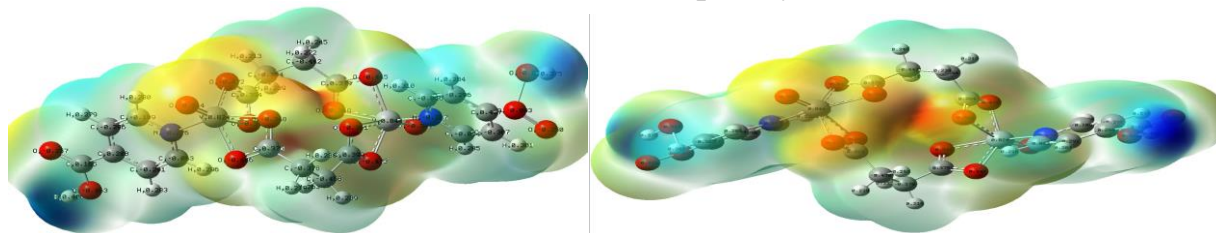
жуфтлашган электронлар гетероцикл билан копланар ҳисобланади ва у мезомер эффект ҳисобига халқага йўналтирилган.

Электрофил ва нуклеофил жараёнларнинг реакцион марказларини башорат қилиш учун V3LYP / 6–311G (d, p) / Lanl2DZ оптималлаштирилган геометрияси бўйича электростатик сирт потенциаллари олинган. Сиртдаги электростатик потенциалнинг турли қийматлари ҳар хил ранглар билан ифодаланади ва потенциал қуйидаги тартибда ортади: қизил<тўқ сарик<сарик<яшил<кўк. МЭП нинг манфий қизил майдонлари нуклеофил реакцион қобилият билан, мусбат (кўк) майдонлари эса электрофил реакцион қобилият билан боғлиқ. 4-ПМК даги манфий (сарик) ҳудудлар халқанинг азот атомлари устида, мусбат (кўк) ҳудудлар водород атомлари атрофида жойлашган. Шундай қилиб, электрофил азот ҳолатида лигандга устунлик билан хужум қилади, деб тахмин қилиш мумкин. Ҳисобланган маълумотларга кўра (3-расм), МЭП харитаси манфий потенциаллар халқадаги азот атрофида эканини кўрсатади (4-расм).

Яшил рангли майдон молекуланинг электростатик потенциаллари нолга яқин бўлган қисмларини қамраб олади (C–C, C–N боғлар). Шундай қилиб, V3LYP/6–311G (d, p) усули бўйича квант-химёвий ҳисоблашларга асосланиб, комплекс ҳосил бўлиш реакциясида 4-ПМК комплекс ҳосил қилувчи ионга монодентат ҳолда азот атоми орқали координацияланади, деган хулоса чиқаришимиз мумкин.



3-расм. 6-311G (d,p) базиси билан DFT/ V3LYP усулда ҳисобланган VO(ЯНК-2Н)(4-ПМК) комплекс бирикмаси молекуласидаги зарядларнинг тақсимланиши ва геометрик тузилиши.



4-расм. VO(ЯНК-2Н)(4-ПМК) комплекс бирикмасидаги молекуляр электростатик потенциал (МЭП) майдонлари.

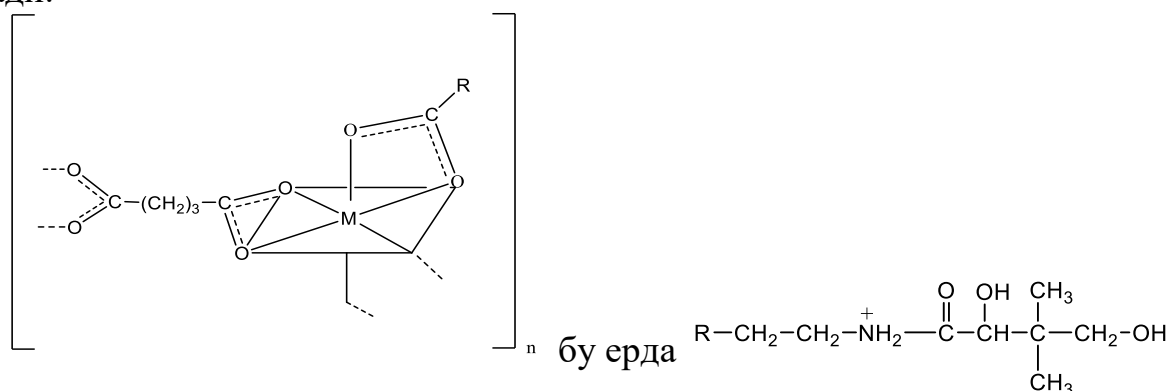
Лигандларнинг спектрларидан 3d-металларининг янтар ва пантотен кислоталари билан аралашлигандли комплекслари спектрларига ўтганда 1583-1541 ва 1409-1388 cm^{-1} соҳада мос равишда $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ҳамда $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ларга қарашли карбоксил гуруҳининг ютилиш бандларининг йўқолиши кузатилади (2-жадвал). Бу комплексдаги лиганднинг карбоксил гуруҳининг водородини металлга алмашганини кўрсатади.

ГЛК, ЯНК, ПТТ, ГПТТ ва уларнинг 3d-металлари билан аралашлигандли комплекслар ИК спектрларининг баъзи ютилиш бандлари частоталари (cm^{-1})

Бирикма	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{COO})$	$\nu(\text{N H}_2)$	“Амид-I” $\nu(\text{C}=\text{O})$	“Амид-II” $(\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN}))$	“Амид-III” $(\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH}))$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
ГЛК	1696	-	-	-	-	-
ЯНК	1684	-	-	-	-	-
ПТТ	1720	-	1646	1545	1290	-
ГПТТ	1712	-	1633	1537	1255	-
$\text{Co}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ПТТ}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1556, 1402	3124, 2966	1625	1556	1317	464
$\text{Ni}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ПТТ}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1556, 1402	3255, 2962	1620	1556	1311	443
$\text{Cu}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ПТТ})$	1583, 1409	3394, 3296	1620	1583	1319	430
$\text{Zn}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ПТТ}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1541, 1388	3320, 3097	1550	Перек.	1313	410
$\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ПТТ})$	1558, 1400	3200, 3100	1620	1550	1360	497
$\text{Co}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ГПТТ}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1556, 1404	3253, 3110	1625	1556	1307	460
$\text{Ni}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ГПТТ}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1556, 1409	3261, 3100	1625	1556	1309	457
$\text{Cu}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ГПТТ})$	1608, 1433	3367, 3257	1608	Перек.	1301	441
$\text{Zn}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ГПТТ}) \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	1531, 1392	3300, 3111	1570	1540	1313	436
$\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(\text{ГПТТ})$	1541, 1400	3200, 3100	1625	1541	1350	495
$\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ПТТ}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1552, 1398	3250, 2950	1630	1552	1319	467
$\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ПТТ}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1558, 1394	3250, 2980	1625	1558	1320	460
$\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ПТТ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1581, 1406	3250, 2940	1600	1581	1304	460
$\text{Zn}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ПТТ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1530, 1402	3200, 2956	1584	1530	1302	447
$\text{VO}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ПТТ})$	1556, 1398	3200, 2964	1620	1556	1328	465
$\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ГПТТ}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1556, 1402	3250, 3100	1625	1556	1323	450
$\text{Zn}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ГПТТ})$	1531, 1402	3200, 3100	1560	Перек	1303	464
$\text{VO}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ГПТТ})$	1556, 1398	3200, 3100	1630	1556	1313	470

«Амид-I» паст частотали 96-26 см⁻¹ га, «амид-II ва III» эса мос равишда юқори частотали 38-10 см⁻¹ ҳамда 70-23 см⁻¹ га силжиган. Бизнинг фикримизча, бу карбоксил гуруҳидаги водороднинг иккиламчи азот атомига кўчиши билан боғлиқ. Ушбу фикр комплекслар спектрларида $\nu(\text{N}^+\text{H}_2)$ бандларининг пайдо бўлиши билан тасдиқланади (2-жадвал), иккиламчи амиддаги азот атомининг металл-ион билан координацияланишини истисно қилади. Бинобарин, кўриб чиқиладиган аралаш лигандли комплексларда пантотен кислота карбоксилат гуруҳининг кислороди орқали координацияланади. Со (II), Ni (II), Cu (II) ва Zn комплексларининг таркибини, шунингдек, янтар кислотанинг икки марта депротонлашган тетрадентат ҳолатда координацияланишини ҳисобга олган ҳолда металлга лигандларнинг бидентат координацияси ҳам мавжудлигини тахмин қилиш мумкин.

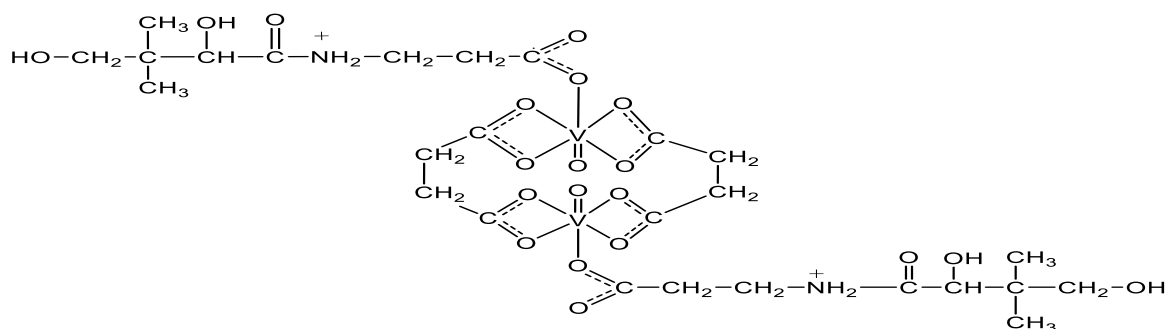
Юқори эҳтимоллик билан октаэдрик комплексларнинг полимер тузилишида лигандларнинг бундай координацияланиши куйидагича содир бўлади:



Комплексларнинг бундай тузилиши уларнинг ИК спектрларида 464-410 см⁻¹ соҳада $\nu(\text{V}=\text{O})$ га хос ютилиш бандларининг мавжудлиги, шунингдек, бирикмаларнинг дериватографик таҳлили натижаларига кўра, улардаги сув битта эндоэффактда ажралиши ва ташқи сферада жойлашганлиги билан тасдиқланади.

VO(ЯНК-2Н)(ПТТ) комплексининг ИК спектри ванадийнинг олти координацион ҳолатига мос келадиган 964 см⁻¹ соҳада интенсив $\nu(\text{V}=\text{O})$ ютилиш банди билан тавсифланади. Янтар кислотанинг тетрадентат функцияси ҳамда пантотен кислотадаги карбоксил гуруҳининг кислород атоми сабабли координацион кўпбурчак тетрагонал бипирамида ҳосил қилади.

Юқоридагиларга асосланиб, ванадил (II) бирикмаси учун полимер тузилишини ҳам истисно қилмаган ҳолда, куйидаги димер структурани ёзиш мумкин:



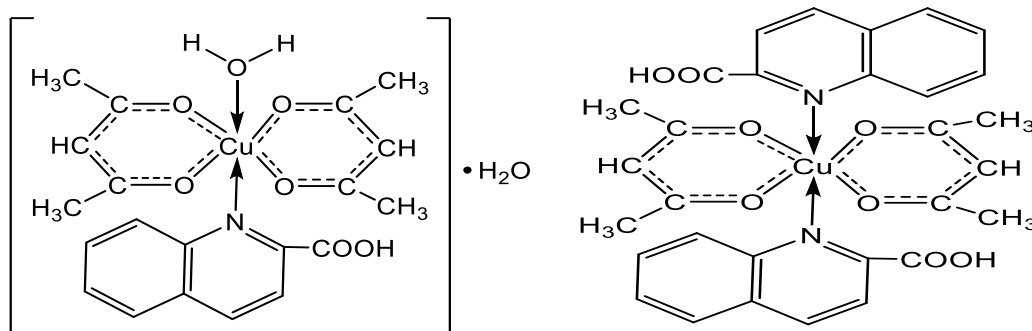
Ванадил (II) координацион бирикмасининг бундай тузилиши унинг спектрида 497 см^{-1} да $\nu(\text{V-O})$ бандининг мавжудлиги билан ҳам тасдиқланади.

$\text{M}(\text{ЯНК-2Н})\text{L}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{ГЛК-2Н})\text{L}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бу ерда M-Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) , VO(II)); L-ПТТ ёки ГПТТ ; $n=0-8$) таркибли бирикмаларнинг ўхшаш тузилишини ИК-спектроскопия ва ДҚЭС таҳлил маълумотлари тасдиқлайди.

$\text{Cu}(\text{асас})_2\text{ХК}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{асас})_2(\text{ХК})_2$, $\text{VO}(\text{асас})_2\text{ХК}\cdot \text{H}_2\text{O}$ аралаш лигандли комплекслари спектрларида $\text{Cu}(\text{асас})_2$ ва $\text{VO}(\text{асас})_2$ ларга хос ютилиш бандлари деярли ўзгармаган (3-жадвал). Бинобарин, аралашлигандли комплексларда лиганднинг координацияси ўзгаришсиз қолади. Аралаш лигандли комплексларда хинальдин кислотанинг цвиттер-ион таутомер шаклига хос 1619 см^{-1} соҳада $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$, 1392 см^{-1} соҳада $\nu_{\text{с}}(\text{COO})$ ва 1534 см^{-1} соҳада $\delta(\text{N}^+\text{H})$ ютилиш бандлари йўқ. Бу лиганднинг хинолин азот гетероатоми орқали координацияланганининг натижасидир.

Буни халқанинг валент тебранишлари паст частотали $7-17\text{ см}^{-1}$ соҳага силжиши ҳам кўрсатади. $\text{Cu}(\text{асас})_2\text{ХК}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Cu}(\text{асас})_2(\text{ХК})_2$ комплекслари спектрларида 454 ҳамда 485 см^{-1} да $\nu(\text{Cu-O})$ га хос, 525 ҳамда 567 см^{-1} да $\nu(\text{Cu-N})$ га хос ютилиш бандлари кузатилади.

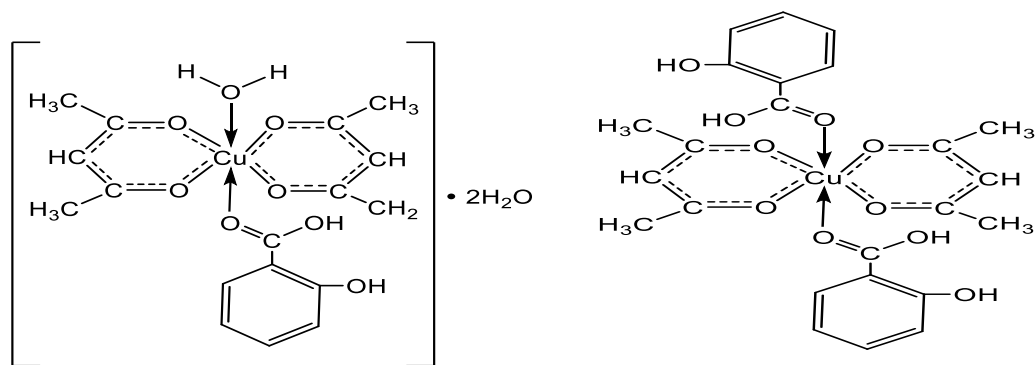
Мис (II) комплекс бирикмалари қуйидагича тузилишга эга бўлиши мумкин:



$\text{Cu}(\text{асас})_2\text{СК}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Cu}(\text{асас})_2(\text{СК})_2$ аралаш лигандли комплекслар спектрларида $\text{Cu}(\text{асас})_2$ нинг хатарли ютилиш бандлари сақланиб қолган (5-жалвал). Шунинг учун бирикмаларда лиганднинг транс-октаэдрал координацияси сақланиб қолади. Спектрларда карбоксил ионининг ютилиш бандлари кузатилмайди, $\nu(\text{C=O})$ ҳамда $\nu(\text{C-O})$ Ар-О лар эса деярли ўзгармаган. Бу комплексларда карбонил гуруҳининг сақланиб қолишидан далолат беради. Фенол гидроксилнинг $\nu(\text{C-O})$ частотаси ўзгармаган. Бу унинг металл билан координацияда иштирок этмаслигини кўрсатади.

$\text{Cu}(\text{асас})_2\text{СК}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ бирикманинг дериватографик таҳлил натижалари ундаги учта сув молекуласидан бирининг ички сферада жойлашишини кўрсатди.

Юқоридагиларга асосланиб шунингдек, $\text{Cu}(\text{асас})_2\text{СК}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Cu}(\text{асас})_2(\text{СК})_2$ бирикмаларининг таркибини ҳисобга олган ҳолда уларнинг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



3-жадвал.

ХК, СК, мис (II) ва ванадил (II) ацетилацетонатлари ҳамда улар ҳосил қилган аралашлигандли комплекслари ИК спектрларидаги асосий частоталари (cm^{-1})

Частоталар	ХК	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{XK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{XK})_2$	$\text{VO}(\text{acac})_2$	$\text{VO}(\text{acac})_2 \cdot \text{XK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	СК	$\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{CK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{CK})_2$
$\nu(\text{OH}), \nu(\text{CH})$	2400-3200	-	2600-3350	2600-3350	-	2600-3500	2500-3200	2500-3200	2500-3200
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1694, 1647	-	1636	1637	-	1645	1656	1657	1657
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1619	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{C} \equiv \text{C})$	-	1580	1580	1597	1580	1593	-	1578	1578
$\nu_{\text{кольца}}$	1585 1560	-	1578 1552	1568	-	1567	-	-	-
$\nu(\text{C} \equiv \text{O})$	-	1554 1534	1530	1514	1555 1530	1515	-	1552 1530	1552 1530
$\nu(\text{C} \equiv \text{O}) + \delta(\text{C}-\text{H})$	-	1460	1462	1462	1460	1462	-	1464	1464
$\delta^+(\text{N}-\text{H})$	1534	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	-	1415	1375	1375	1418	1370	-	1413	1413
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1392	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	-	1356	1346	1346	1373	перек	-	1354	1355
$\delta(\text{OH})$	1315	-	1347	1346	-	1341	1295	1275	1275
$\nu(\text{C}-\text{O})$ Ar-O	-	-	-	-	-	-	1248	1248	1248
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1152	-	1188	1187	-	1157	1156	1189	1189
$\nu(\text{V}=\text{O})$	-	-	-	-	997	978	-	-	-
$\nu(\text{Cu}-\text{O})$	-	456	454	485	-	-	-	454	454
$\nu(\text{V}-\text{O})$	-	-	-	-	483	428	-	-	-
$\nu(\text{Cu}-\text{N})$	-	-	525	567	-	498	-	-	-
$\nu(\text{V}-\text{N})$	-	-	-	-	-	498	-	-	-

Диссертациянинг «Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг тиббий-биологик хусусиятлари» деб номланган тўртинчи бобида олинган аралашлигандли комплекс бирикмаларнинг тиббий-биологик таҳлил натижалари келтирилган.

Бунда антигипоксик ва шамоллашга қарши фаолликка эга бўлган янги, кам захарли «Цинкант» препарати аниқланди. Экспериментал тадқиқот натижаларига кўра, «Цинкант» нинг антигипоксик хоссаси «ЛИРА» (ПАО «Фармак», Украина) дори воситасидан 40 % фаолроқ, шамоллашга қарши хусусияти эса «ИНДОМЕТАЦИН СОФАРМА» (Sopharma AD, Болгария) дан қолишмаслиги исботланди.

ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор қаттиқ ҳолатда ванадил (II) ва қатор 3d-металларининг янтар, глутар, 3- ва 4-пиринмонокарбон, пантотен, гомопантотен кислоталар, шунингдек, VO (II) ҳамда Cu (II) ацетилацетонатларининг хинальдин ва салицил кислоталари билан янги 43 та аралашлигандли координацион бирикмаларининг синтез шароитлари ишлаб чиқилди. Комплексларнинг термик ва баъзи физик-кимёвий хоссалари аниқланди.

2. VO (II), Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) комплексларида янтар ҳамда глутар кислоталарнинг 3- ва 4-пиридинмонокарбон, пантотен, гомопантотен кислоталари билан, шунингдек, VO (II) ҳамда Cu (II) ацетилацетонатларининг хинальдин ва салицил кислоталари билан координацион сферада мутаносиблиги тажрибалар орқали изоҳланди.

3. ИҚ-спектроскопия, дериватографик таҳлил, электрон диффуз қайтарилиш спектрлари, шунингдек квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари натижасида, этилен занжирининг $-CH_2$ гуруҳга узайиши янтар кислотанинг тетрадентат координациясини ўзгартирмаслиги, унинг координацион хусусиятларига таъсир кўрсатмаслиги исботланди.

4. 3- ва 4-пиридинмонокарбон, пантотен, гомопантотен кислоталарни комплекс ҳосил қилувчи металлга координацияланиши аввал маълум бўлмаган цвиттер-ион ҳолда эканлиги билан изоҳланди.

5. VO(ЯНК-2Н)ПМК ва VO(ГЛК-2Н)ПМК·nH₂O таркибли ванадил (II) нинг аралашлигандли комплекслари димер ҳолатда квадрат-бипирамидал тузилишга эга эканлиги исботланди. Изомер пиридинмонокарбон кислоталар комплекс бирикмаларда икки хил кўринишда: β-изомер монодентат цвиттер-ион ҳолда карбоксилато гуруҳ кислороди орқали, γ-изомер эса молекуляр ҳолда пиридиндаги азот атоми орқали координацияланиши аниқланди.

6. Аралашлигандли ванадил (II) ва мис (II) ларнинг координацион бирикмаларида хинальдин ҳамда салицил кислота молекулалари аксиаль ўринни эгаллаб, биринчиси азот атоми, иккинчиси эса карбониль гуруҳ кислороди орқали координацияланиши аниқланди.

7. Тиббий-биологик таҳлил натижаларига кўра антигипоксик ва шамоллашга қарши фаолликка эга бўлган, кам захарли (LD₅₀=939,1(584,7÷1293,4) мг/кг) «Цинкант» комплекси аниқланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ГАЗИЕВА АЗИЗА СУННАТОВНА

**СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЯДА 3d-МЕТАЛЛОВ С
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

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

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии по химическим наукам (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2020.2.PhD/K297.

Диссертация выполнена в Ташкентском фармацевтическом институте
Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета ik-kimyo.niu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

Фатхуллаева Муяссар
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Умаров Бако Бафоевич
доктор химических наук, профессор

Ибодуллаева Мавжуда Ибодуллоевна
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «27» 12 2021 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном Университете Узбекистана (адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; e-mail: chem0102@mail.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального Университета Узбекистана (регистрационный номер 159) по адресу: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24; факс: (+99871) 246-53-21.

Автореферат диссертации разослан «16» 12 / 2021 года
(реестр протокола рассылки № 23 от «16» 12 2021 г.).



З.А.Сманова
Председатель Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.,
профессор

Д.А. Гафурова
ученый секретарь Научного
совета по присуждению ученых
степеней, д.х.н., доцент

Ш.А. Кадилова
Председателя научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире синтез комплексных соединений полифункциональных лигандов с 3d-металлами и определение их свойств имеют теоретическое и практическое значение. Важным является использование в медицине таких металлокомплексных соединений, как биологически активные вещества, различные лекарственные препараты, антиоксиданты, стимуляторы в сельском хозяйстве.

В мире проводится много исследований лекарств на основе биологически активных лигандов 3d-металлов. Разработка синтеза лекарственных средств на основе 3d-металлов, используемых для профилактики и лечения многих заболеваний, определения их состава, строения, физико-химических и биологических свойств является важным значением.

В республике принимаются комплексные меры по совершенствованию системы обеспечения населения лекарственными средствами, и достигаются определенные результаты в создании благоприятных условий для развития местной фармацевтической промышленности. В связи с этим, является важным обеспечение населения и медицинских учреждений дешевыми качественными лекарственными препаратами, полученными на основе координационных соединений 3d-металлов с биоактивными лигандами. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи по «развитию фармацевтической отрасли, обеспечению населения и медицинских учреждений качественными, безопасными и доступными лекарствами»¹. В связи с этим важно создавать новые качественные и недорогие препараты и рекомендовать их для использования в медицине.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в указе и постановлении Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017-2021 годы», УП-5229 от 7 ноября 2017 года «О мерах по кардинальному совершенствованию системы управления фармацевтической отраслью», УП-5707 от 10 апреля 2019 года «О дальнейших мерах по ускоренному развитию фармацевтической отрасли республики в 2019 — 2021 годах», ПП-4310 от 6 мая 2019 года «О мерах по дальнейшему развитию системы медицинского и фармацевтического образования и науки», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики VI. «Медицина и фармакология» и VII. «Химия, химическая технология и нанотехнология».

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

Степень изученности проблемы. В мире исследования по синтезу, установлению состава и строения координационных соединений ряда 3d-металлов с биологически активными полифункциональными карбоновыми кислотами проводились следующими исследователями: Спицин К.А., Цивадзе Г.В., Цинцадзе Г.В., Скопенко В.В., Войтюк А.А., Возняковская Ю.М., Кукушкин Ю.Н., Гарновский А.Д., T. Uno, L. Steward, Hamilton W.C., Stone M.E., Горенбейн Е.В., Gentile P.S., Наумов Д.Й., Быков Э.Е., M. Nardelli, Порай-Кошиц М.А., Стручков Ю.Т., Cozlevcar B. и другие.

Синтезировать ряд биологически активных комплексных соединений, используемых в медицине, сельском хозяйстве и других областях нашей страны внесли большой вклад такие ученые и их ученики, как Азизов М.А., Харитонов Ю.А., Парпиев Н.А., Шарипов Х.Т., Шабилалов А.А., Юнусходжаев А.Н., Хакимов Х.Х., Ходжаев О.Ф., Тўраев Х.Х., Набиев М.Н., Ибрагимов Б.Т., Собиров В.Х., Дусматов А.Ф., Исаков Х., Умаров Б.Б., Кадирова Ш.А., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч.

Анализ научных источников показал, что имеется достаточно информации о комплексах ряда 3d-металлов с витаминами группы В и их производными. Однако, не изучена смешаннолигандные комплексные соединения 3d-металлов с янтарной, глутаровой, пантотеновой, гомопантотеновой, 3- и 4-пиридинмонокарбоновой, салициловой и хинальдиновой кислотами. Поэтому, изучение синтеза, строение, состава, физико-химических и биологических свойств комплексных соединений на основе этих лигандов представляет особый научный интерес.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Ташкентского фармацевтического института в рамках фундаментальных проекта на тему: № ИЗ-2014-0915121104 «Разработка и стандартизация лекарственной формы Пирацина, применяемого в качестве гипополипидемического средства в гериатрической практике» (2014-2016 гг.).

Целью исследования является, синтез и изучение биологической активности координационных соединений ряда 3d-металлов с полифункциональными карбоновыми кислотами.

Задачи исследования:

синтез смешаннолигандных комплексов ряда 3d-металлов с витаминами В₅ (пантотеновой кислотой), В₃ (3-пиридинмонокарбоновой кислотой), их изомерами и производными, янтарной, глутаровой, салициловой и хинальдиновой кислотами;

установление индивидуальности и состава соединений, изучение их физико-химических свойств;

выяснение конкурентной координации дикарбоновых, 3- и 4-пиридинмонокарбоновой, пантотеновой, гомопантотеновой, салициловой и хинальдиновой кислот;

определение методами электронной и ИК-спектроскопии, а также термического анализа способы координации полифункциональных лигандов;

оценка и анализ геометрии электронного строения, энергетических параметров и реакционных способностей смешаннолигандных координационных соединений ряда 3d-металлов с полифункциональными кислотами на основе метода квантово-химической оптимизации;

выявление из числа полученных комплексов наиболее эффективных соединений с целью рекомендации их для применения в медицине.

Объектами исследования послужили соли Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), VO (II) и витамины B₅, B₃, их производные и изомеры (гомопантотеновая, 4-пиридинмонокарбоновая кислота), а также янтарная, глутаровая, салициловая и хинальдиновая кислоты.

Предметами исследования были синтезированные 43 ранее неизвестные смешаннолигандные координационные соединения 3d-металлов с изучаемыми полифункциональными лигандами.

Методы исследования. Элементный, рентгенофазовый, дифференциально-термический, комплексометрический и гравиметрический анализы, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, электронные спектры диффузного отражения и метод квантово-химического вычисления.

Научная новизна исследования:

впервые синтезированы 43 новые смешаннолигандные координационные соединения Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) и VO (II) с витаминами B₃, B₅, их изомерами, производными и янтарной, глутаровой, салициловой, хинальдиновой кислотами;

определена координация 3- и 4-пиридинмонокарбоновой, пантотеновой, гомопантотеновой кислот ранее неизвестным виде цвиттер-иона с металлом методами ИК, квантово-химических расчетов, электронной спектроскопии и термического анализа;

впервые установлено, что изомерные пиридинмонокарбоновые кислоты в комплексных соединениях координируются с металлом двумя способами: β-изомер через кислород карбоксилатной группы монодентатно в форме цвиттер-иона и γ-изомер – атомом азота пиридинового кольца.

впервые выявлено комплексное соединение Zn (II) с янтарной и гомопантотеновой кислотами, входящий в класс малотоксичных соединений, которое может быть использовано в медицинской практике как средство от простуды и гипоксии.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методы и условия синтеза смешаннолигандных координационных соединений 3d-металлов с полифункциональными кислотами;

разработанные методы синтеза и результаты исследований могут быть использованы при получении новых, близких по природе смешаннолигандных координационных соединений металлов.

доказано на основе ИК-спектроскопии, расчета спектрохимических параметров ЭСДО, методов квантово-химических расчетов, а также дериватографического анализа, группа CH_2 не изменяет тетраэдрическую координацию янтарной кислоты и не влияет на ее координационные свойства;

доказано по противовоспалительным свойствам комплекс Zn (II) с янтарной и гомопантотеновой кислотами не уступает препарату «ИНДОМЕТАЦИН СОФАРМА» (Sopharma AD, Болгария) и относится к классу малотоксичных соединений;

создан высокоэффективный новый комплекс Zn (II) с янтарной и гомопантотеновой кислотами, конкурирующий препарату «ЛИРА» («Фармак», Украина).

Достоверность полученных результатов обосновывается использованием современных исследовательских методов, таких как, ИК-спектроскопия, рентгенофазный, элементный, дифференциально-термический, комплексометрический, гравиметрический анализы, сканирующая электронная микроскопия, электронные спектры диффузного отражения и квантово-химические методы вычисления.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в разработке координационной химии 3d-металлов с полифункциональными моно- и дикарбоновыми кислотами в плане изучения конкурентной координации лигандов в смешаннолигандных комплексных соединениях в зависимости от их строения, таутомеризации и природы металла комплексообразователя.

Практическая значимость результатов исследования заключается в определении мало токсичного комплекса «Цинкант», обладающий противовоспалительным и антигипоксическим действием.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по синтезу, определению состава строения и свойств координационных соединений ряда 3d-металлов с полифункциональными карбоновыми кислотами:

исследована острая токсичность полученного комплекса «Цинкант» в фармако-токсикологическом отделении Научного центра стандартизации лекарственных средств (Справка Министерства здравоохранения №08-04-5544 от 8 июня 2021 года). В результате дана возможность использовать мало токсичное соединение «Цинкант» в качестве лекарственного средства.

исследовано антигипоксическое свойство полученного комплекса «Цинкант» в фармако-токсикологическом отделении Научного центра стандартизации лекарственных средств (Справка Министерства здравоохранения №08-04-5544 от 8 июня 2021 года). В результате дана возможность использовать его в качестве эффективного средства против гипоксии.

исследовано противовоспалительное свойство полученного комплекса «Цинкант» в фармако-токсикологическом отделении Научного центра стандартизации лекарственных средств (Справка Министерства

здравоохранения №08-04-5544 от 8 июня 2021 года). В результате дана возможность использовать его в качестве эффективного противовоспалительного средства.

использованы синтезированные комплексные соединения в процессе синтеза наносорбентов в практическом проекте № А-7-46 «Утилизация отходов путем создания композитных наносорбентов на основе каолина, фосфогипса, угля» (справка 89-03-5566 Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 28 декабря 2020 года). В результате дана возможность получать наносорбенты с комплексными свойствами.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования, доложены и обсуждены на 21 конференциях, из них 9 международных и 12 республиканские научно-практические конференции.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликованы 42 научных работ, из них 1 монография, 6 научных статей в научных журналах, в том числе, 3 в Республиканских и 3 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 118 страниц.²

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы данных исследований, поставлены цели и задачи исследований, приведены и описаны объекты и предметы исследований, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

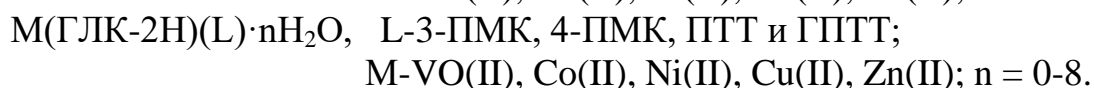
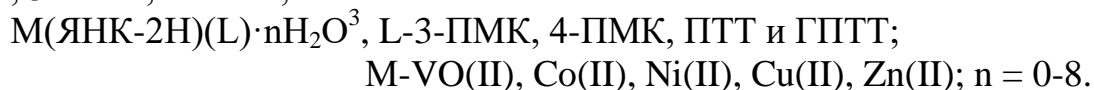
В первой главе диссертации «**Комплексные соединения 3d-металлов с полифункциональными карбоновыми кислотами (литературный обзор)**» приведены литературные данные по синтезу, изучению строения и физико-химических свойств, в основном, однородных координационных соединений 3d-металлов с пантотеновой (ПТТ), гомопантотеновой (ГПТТ), глутаровой (ГЛК), янтарной (ЯНК), 3-пиридинмонокарбоновой (3-ПМК), 4-пиридинмонокарбоновой (4-ПМК), хинолин-2-карбоновой (ХК), салициловой (СК) кислотами и ацетилацетоном (асас). Однако, в литературе имеются скудные данные о смешаннолигандных координационных соединениях рассматриваемых лигандов, их совместимости в координационной сфере

² Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Шабилалову А.А. за данные научные советы по выполнению диссертационной работы

3d-металлов. На основании критического анализа этих данных определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе «Синтез комплексных соединений 3d-металлов с полифункциональными карбоновыми кислотами» перечислены использованные реактивы, приборы, методики анализов и исследования, описаны способы синтеза координационных соединений, а также данные по изучению физико-химических и термических свойств выделенных соединений.

В водной среде синтезированы смешаннолигандные координационные соединения 3d-металлов содержащие депротонированные молекулы ПТТ, ГПТТ, 3-ПМК, 4-ПМК, ЯНК и ГЛК состава:



В этанольной среде получены смешаннолигандные координационные соединения ацетилацетонатов ванадила (II) и меди (II) с ХК и СК состава:



Синтезированные координационные соединения идентифицированы элементным, рентгенофазовым анализами и охарактеризованы физико-химическими данными.

Также для сравнения количественный анализ углерода, азота и металла, входящих в состав комплексных соединений, проведен с помощью энерго-дисперсионных спектров (ЭДС), снятых на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), оснащенный рентгеновском детектором. На ЭДС отмечено большое количество пиков, характерных для ионов металлов, что обозначает образование комплексов металлов с лигандами и изменения микроструктуры (рис. 1). Полученные результаты ЭДС соответствуют результатом элементного анализа комплексов.

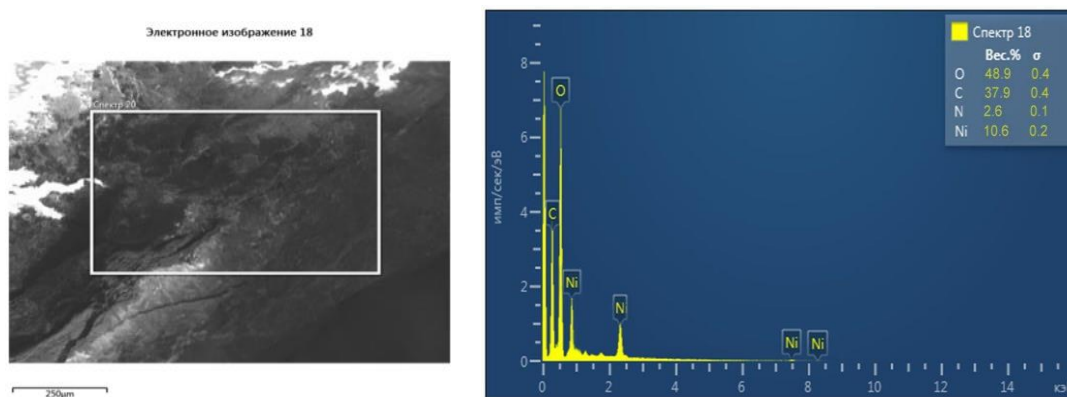


Рис. 1. Микроструктура и энерго-дисперсионный спектр комплексного соединения $\text{Ni}(\text{ГЛК-2H})(\text{ПТТ}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

³ Знаком “-H”указан депротонированный лиганд

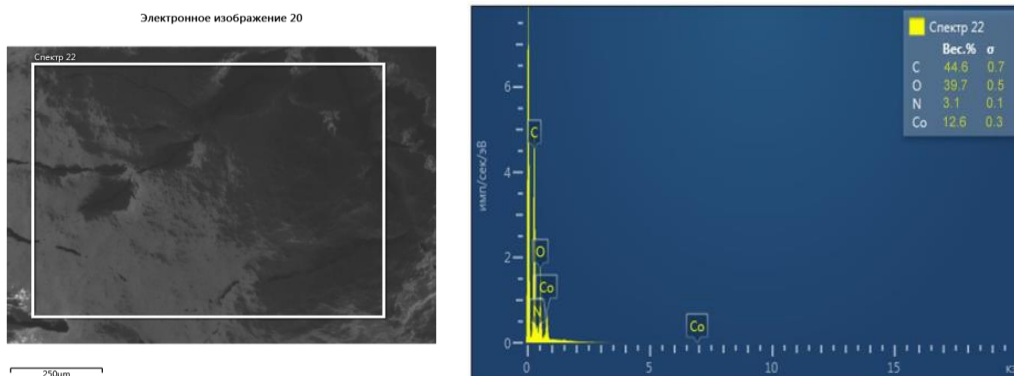


Рис. 2. Микроструктура и энерго-дисперсионный спектр комплексного соединения $\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(\text{ГПТТ}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Изучение термических свойств соединений показало, что в комплексах удаление молекул воды происходит как ступенчато, так и при одном эндоэффекте. В однотипных комплексах температура начала разложения соответствует расположению металла в ряд Ирвинга-Уильямса.

В третьей главе диссертации «**Обсуждение строения комплексных соединений 3d-металлов с полифункциональными карбоновыми кислотами**» обсуждается строение синтезированных координационных соединений. Сделаны выводы относительно координационной химии лигандов.

В спектрах смешаннолигандных комплексов 3d-металлов с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновой кислотами, так же как и в спектре $\text{Na}(\text{3-ПМК-Н})$, полосы, характерные для ассоциированных кислот исчезают и появляются интенсивные полосы при $1635\text{-}1610$ и $1401\text{-}1381 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ соответственно. Это, очевидно, свидетельствует о замещении водорода карбоксильной группы лиганда в комплексах на металл (табл. 1). Карбоксилатогруппа в комплексах может выполнять как монодентатную, так и бидентатную функцию. Значение $\Delta\nu(\text{COO}) = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ в комплексах находится в интервале $254\text{-}219 \text{ см}^{-1}$. Они близки значению $\Delta\nu(\text{COO})$ безводных никотинатов кобальта, никеля, меди, которые находятся в интервале $230\text{-}215 \text{ см}^{-1}$. Учитывая то, что в этих соединениях карбоксилатогруппы проявляют бидентатность, можно допустить подобную координацию их и в изучаемых соединениях.

В комплексах пиридиновый атом азота 3-пиридинмонокарбоновой кислоты протонирован за счет миграции атома водорода депротонированного карбоксила и в координации не участвует. Свидетельством этому является наличие интенсивной полосы в спектрах комплексов около 1560 см^{-1} , характерная для иона пиридиния отнесенная к $\delta(\overset{+}{\text{N}}\text{H})$, а также высокочастотное смещение полосы плоских деформационных колебаний кольца $\delta(\text{кольца})$ на $31\text{-}25 \text{ см}^{-1}$ по сравнению такового спектра $\text{Na}(\text{3-ПМК-Н})$.

Таблица 1.

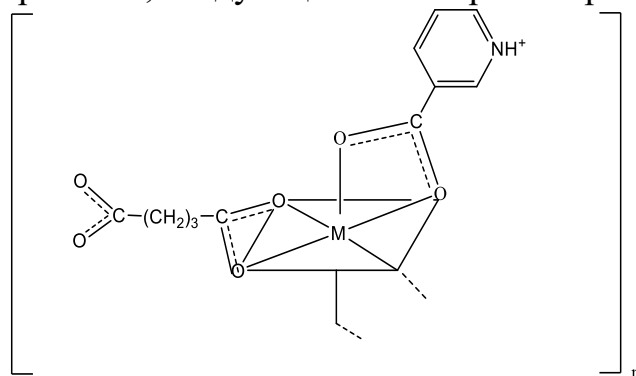
Частоты (см^{-1}) некоторых полос поглощения ИК спектров ГЛК, ЯНК, 3-ПМК, 4-ПМК и их смешаннолигандных комплексов с 3d-металлами

Соединения	$\nu(\text{N-H})^+$	$\nu(\text{C=O}), \nu_{\text{as}}(\text{COO})$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{кольца})$	$\delta(\text{N-H})^+$	$\delta(\text{кольца})$	$\nu(\text{M-O})$
ГЛК	-	1696	-	-	-	-
ЯНК	-	1684	-	-	-	-
3-ПМК	-	1710	1596 1546п	-	1037	-
4-ПМК	-	1712	1616 1565	-	1028	-
Na(3-ПМК-Н)	-	1633, 1386	1593 1544	-	1025	-
Na(4-ПМК-Н)	-	1633, 1386	1600 1556	-	1029	-
Co(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·2H ₂ O	2600-3400	1610, 1384	1585	1564	1051	462
Ni(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	2600-3400	1614, 1393	1588	1570	1055	450
Cu(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·3H ₂ O	2600-3400	1630, 1386	1588	1570	1050	446
Zn(ГЛК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1620, 1401	1563	1537	1053	450
VO(ГЛК-2Н)(3-ПМК)·H ₂ O	2600-3400	1635, 1381	1597	1570	1056	470
Co(ЯНК-2Н)(3-ПМК)·4H ₂ O	2600-3400	1608, 1384	1585	1566	1053	466
Ni(ЯНК-2Н)(3-ПМК)·3,5H ₂ O	2600-3400	1610, 1386	1585	1568	1056	450
Cu(ЯНК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1625 1361	1590 п	1560	1049	453
Zn(ЯНК-2Н)(3-ПМК)·H ₂ O	2600-3400	1616 1396	1585	1564	1053	442
VO(ЯНК-2Н)(3-ПМК)	2600-3400	1631 1379	1590	1570	1056	458
Co(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H ₂ O	2600-3400	1585 1384	перек 1480	1543	1059	460
Ni(ГЛК-2Н)(4-ПМК)	2600-3400	1592 1386	перек 1466	1551	1058	458
Cu(ГЛК-2Н)(4-ПМК)	2600-3400	1587 1385	перек 1466	1552	1062	456
Zn(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·1,5H ₂ O	2600-3400	1633 1385	перек 1470	1537	1057	454
VO(ГЛК-2Н)(4-ПМК)·H ₂ O	-	1709, 1614, 1410	1600п 1556	-	1095	457 560
Co(ЯНК-2Н)(4-ПМК)·6H ₂ O	2600-3400	1587 1386	перек 1480	1544	1056	451
Ni(ЯНК-2Н)(4-ПМК)·4H ₂ O	2600-3400	1587 1384	перек 1480п	1546	1058	450
Cu(ЯНК-2Н)(4-ПМК)	2600-3400	1614 1386	перек 1490	1543	1060	457
Zn(ЯНК-2Н)(4-ПМК)·2,5H ₂ O	2600-3400	1629 1361	перек 1480	1556	1055	424
VO(ЯНК-2Н)(4-ПМК)	-	1708, 1614, 1409	1600п, 1570	-	1080	437, 560

В соединениях $\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 2\text{Н}_2\text{О}$, $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{Н}_2\text{О}$, $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{Н}_2\text{О}$ как показал анализ электронных спектров, металлы имеют октаэдрическое окружение. Так, в спектре ЭСДО комплекса $\text{Co}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 2\text{Н}_2\text{О}$ имеются полосы при 6100, 15000 и 19000 см^{-1} , которые можно идентифицировать как полосы перехода с основного уровня ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ на ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ и ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ уровни. В спектре ЭСДО $\text{Ni}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3,5\text{Н}_2\text{О}$ наблюдаются полосы при 10600, 16520, 26000 и 11700 см^{-1} , которые можно отнести к переходам ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow{}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow{}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$, ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow{}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ и ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow{}^1\text{E}_g(\text{D})$. В спектре ЭСДО $\text{Cu}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot 3\text{Н}_2\text{О}$ имеется полоса при 14300 см^{-1} отнесенная к переходу ${}^2\text{E}_g\rightarrow{}^2\text{T}_{2g}$.

Смешаннолигандные комплексы $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и Zn имеют близкий состав и схожие ИК спектры. Можно полагать, что комплекс цинка также имеет октаэдрическое строение.

На основании выше приведенного рассматриваемым комплексам можно приписать, наиболее вероятное, следующее полимерное строение:



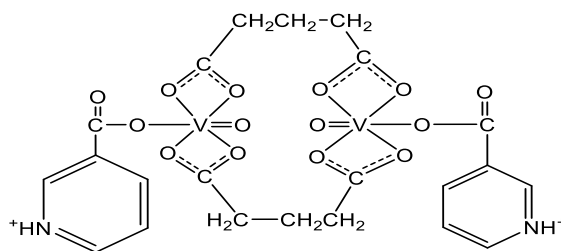
Окружение металла в комплексных соединениях хорошо согласуется наличием в их ИК спектрах полосы $\nu(\text{M-O})$.

Интерпретация ИК спектров комплексов состава $\text{M}(\text{ГЛК-2Н})(4\text{-ПМК})\cdot n\text{Н}_2\text{О}$ ($\text{M-Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$), а также $\text{M}(\text{ЯНК-2Н})\text{L}\cdot n\text{Н}_2\text{О}$, (L-3-ПМК , 4-ПМК ; $\text{M-Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$) подтвердила аналогичное их строение. Таким образом удлинение этиленовой цепи молекулы янтарной кислоты на CH_2 не влияет на ее координационные свойства.

Для ИК спектра соединения $\text{VO}(\text{ГЛК-2Н})(3\text{-ПМК})\cdot \text{Н}_2\text{О}$ характерна интенсивная полоса $\nu(\text{V=O})$ при 968 см^{-1} , соответствующая шести координационному состоянию атома ванадия в комплексе. В спектре ЭСДО комплекса наблюдаются полосы при 6170 и 17330 см^{-1} , отнесенные к переходу ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow{}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ и ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F})\rightarrow{}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$.

Резюмируя выше приведенные, можно заключить, что в соединении ванадила (II) глутаровая (также, янтарная) кислота, координированы к металлу-комплексобразователю атомами кислорода двух карбоксилато групп.

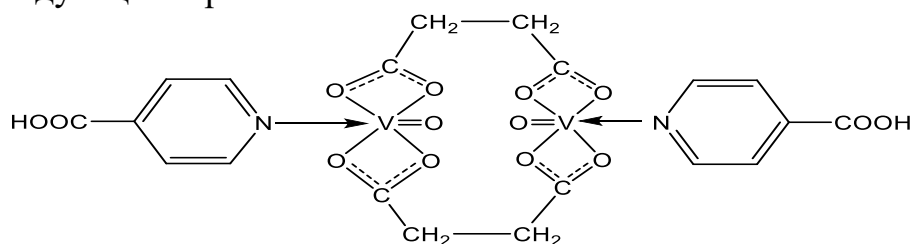
Один из наиболее вероятных структур можно представить следующем образом:



Окружение ванадия в соединении хорошо согласуется наличием в его ИК спектре полосы $\nu(\text{V-O})$ при 470 см^{-1} .

Иначе выглядят ИК спектры соединений $\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(4\text{-ПМК})$ и $\text{VO}(\text{ГЛК-2Н})(4\text{-ПМК}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. В них наблюдаются полосы карбоксилато группы, а также проявляются полосы карбоксильной группы при 1708 , 1336 и 1230 см^{-1} . Последние практически идентичны с таковыми спектра 4-пиридинмонокарбоновой кислоты. В спектрах комплексов отсутствуют характерные полосы иона пиридиния. Следовательно, кислота находится в комплексах в молекулярной форме, а высокочастотное смещение полос $\nu(\text{кольца})$ и $\delta(\text{кольца})$ спектра на $\text{Na}(4\text{-ПМК-Н})$ при 1556 и 1029 см^{-1} в спектрах комплексов на 14 и 51 см^{-1} , соответственно свидетельствует о координации лиганда через гетероатом азота кольца.

На основании приведенного соединению $\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(4\text{-ПМК})$ можно приписать следующее строение:



Подтверждает это строение и квантово-химические методы расчета. Для определения характера распределения электронной плотности и эффективных зарядов на донорных атомах в молекулах лигандов, а также для выбора наиболее подходящего метода расчета для выбранных молекул нами проведен квантово-химический расчет реакционной способности лигандов DFT/B3LYP методом расчета.

Схемы МЭП (молекулярный электростатический потенциал) красного и синего цвета представляют собой отрицательные и положительные электростатические потенциалы, соответственно. В цветовой схеме графика МЭП красная область показывает атомы с не поделенными парами или отрицательными электростатическими потенциалами; интенсивность цвета пропорциональна абсолютному значению потенциальной энергии. Положительные электростатические потенциалы показаны в области синего/желтого цвета и характеризуют полярный водород в связях Э – Н. Зеленые области покрывают части молекулы, где электростатические потенциалы близки к нулю (связи С – С, С – N).

Геометрическое строение, распределение зарядов и МЭП в молекуле комплексного соединения $\text{VO}(\text{ЯНК-2Н})(4\text{-ПМК})$ представлены на рис 3,4. Анализируя значения зарядов и локализацию ВЗМО (высшая занятая

молекулярная орбиталь) можно судить о том, что вероятными центрами координации с ионом металла в молекуле 4-ПМК являются донорные атомы азота (N) (-0.287, -0.276 хартри) кольца и кислород СООН группы (-0.384, -0,463 хартри).

Атом кислорода карбоксильной группы имеет в два раза большее значение зарядов чем атомы азотов цикла. Несмотря на высокую концентрацию эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода карбоксильной группы данный донорный атом вероятно, не будет участвовать в комплексообразовании, вследствие того, что не поделённая электронная пара атома кислорода является копланарной с гетероциклом и направлена в кольцо из-за мезомерного эффекта.

Для прогнозирования реакционных центров электрофильных и нуклеофильных процессов были получены электростатические поверхностные потенциалы при оптимизированной геометрии B3LYP/6-311G (d, p)/Lan12DZ. Различные значения электростатического потенциала на поверхности представлены разными цветами, и потенциал увеличивается в следующем порядке: красный < оранжевый < желтый < зеленый < синий. Отрицательные красные области МЭП были связаны с нуклеофильной реакционной способностью, а положительные (синие) - с электрофильной реакционной способностью. Отрицательные (желтые) области в 4-ПМК обнаружены над азотами кольца и положительные области (синие) вокруг водородов. Таким образом, можно прогнозировать, что электрофил будет преимущественно атаковать лиганд в азотных позициях. Согласно расчетным данным (рис. 3), карта МЭП показывает, что отрицательные потенциалы находятся вокруг азота цикла (рис. 4).

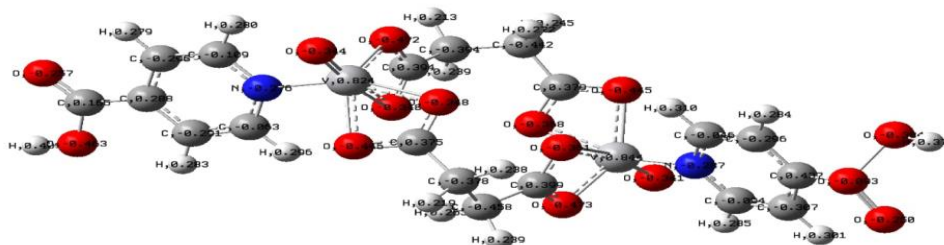


Рис. 3. Геометрическое строение, МЭП и распределение зарядов в комплексе VO(ЯНК-2Н)(4-ПМК), рассчитанные по методу DFT/ B3LYP с базисам 6-311G(d,p)

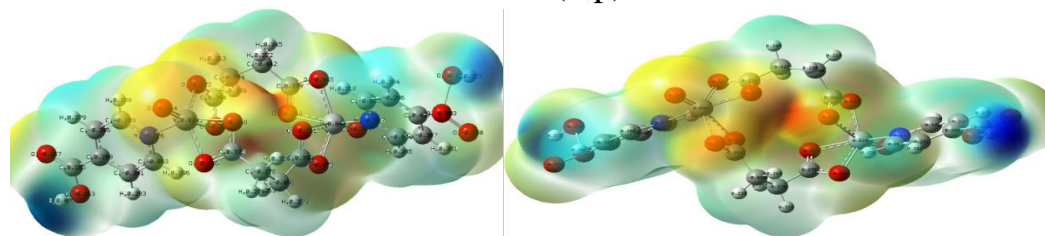


Рис. 4. Молекулярный электростатический потенциал (МЭП) участки комплекса VO(ЯНК-2Н)(4-ПМК)

Область с зелёным цветом покрывают те части молекулы, где электростатические потенциалы близки к нулю (связи C-C, C-N).

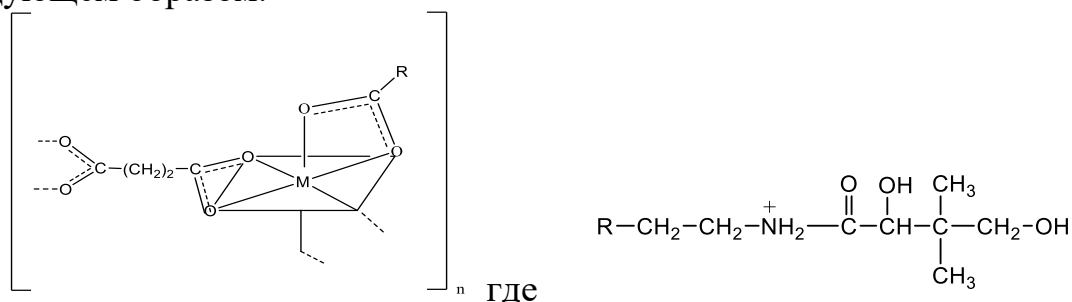
Таким образом, на основании квантово-химического расчета методом B3LYP/6-311G (d, p) можно сделать качественный вывод о том, что при реакции комплексообразования 4-ПМК координируется к иону-комплексообразователя за счет атома азота, проявляя монодентатность.

При переходе от спектров лигандов к спектрам смешаннолигандных комплексов 3d-металлов с янтарной и пантотеновой кислотами наблюдается исчезновение полос карбоксильной группы и появление полос при 1583-1541 и 1409-1388 см⁻¹ (табл. 2.), отнесенные к $\nu_{as}(\text{COO})$ и $\nu_s(\text{COO})$ соответственно. Это, очевидно, свидетельствует о замещении водорода карбоксильной группы лиганда в комплексах на металл.

Полоса “амид-I” претерпевает низкочастотное смещение на 96-26 см⁻¹, а полосы “амид-II и III” высокочастотное смещение на 38-10 см⁻¹ и 70-23 см⁻¹, соответственно. Это, на наш взгляд, связано с мигрированием отщепившегося протона карбоксильной группы к азоту вторичного амида. Данная версия подтверждается появлением в спектрах комплексов полос $\nu(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)$ (табл. 2.), что исключает участие атома азота вторичного амида в координации с металл-ионом. Следовательно, в рассматриваемых смешаннолигандных комплексах пантотеновая кислота координируется к металлу с участием кислорода карбоксилато группы.

Учитывая состав комплексов Co (II), Ni (II), Cu (II) и Zn, а также выявленную большую склонность янтарной кислоты к координации в дважды депротонированном состоянии тетрадентатно, можно полагать, что и в данном случае имеет место бидентатная координация карбоксилато группы лигандов к металлу.

Подобная координация лигандов, с большой вероятностью, осуществляется при полимерном строении октаэдрических комплексов следующим образом:



Данное строение комплексов подтверждается наличием в их ИК спектрах полосы $\nu(\text{M-O})$ при 464-410 см⁻¹, а также данными дериватографического изучения соединений, судя по которым молекулы воды удаляются при одном эндоэффекте и являются внешнесферными.

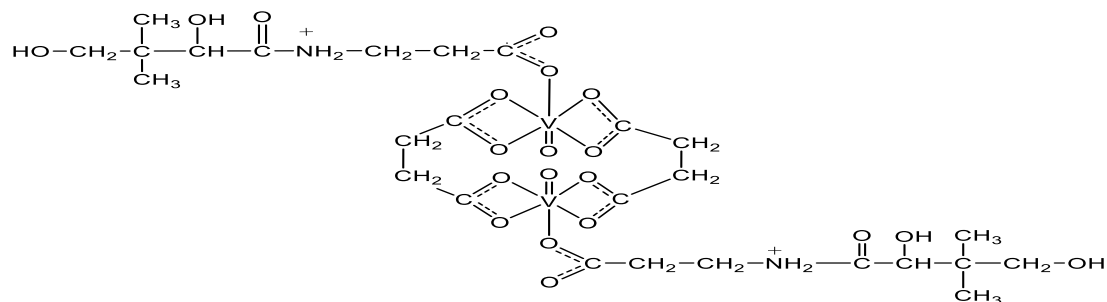
Для ИК спектра комплекса VO(ЯНК-2H)(ПТТ) характерна довольно интенсивная полоса $\nu(\text{V=O})$ при 964 см⁻¹, соответствующая шести координационному состоянию атома ванадия. Координационный многогранник достраивается до тетрагональной бипирамиды, очевидно, за счет тетрадентатной функции янтарной кислоты и атома кислорода карбоксилато группы пантотеновой кислоты.

Таблица 2.

Частоты (см^{-1}) некоторых полос поглощения ИК спектров ГЛК, ЯНК, ПТТ, ГПТТ и их смешаннолигандных комплексов с 3d-металлами

Соединения	$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\nu(\text{COO})$	$\nu(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)$	“Амид-I” ($\nu(\text{C}=\text{O})$)	“Амид-II” ($\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$)	“Амид-III” ($\nu(\text{CN}) + \delta(\text{NH})$)	$\nu(\text{M}-\text{O})$
ГЛК	1696	-	-	-	-	-
ЯНК	1684	-	-	-	-	-
ПТТ	1720	-	1646	1545	1290	-
ГПТТ	1712	-	1633	1537	1255	-
Co(ЯНК-2H)(ПТТ)·4H ₂ O	1556, 1402	3124, 2966	1625	1556	1317	464
Ni(ЯНК-2H)(ПТТ)·8H ₂ O	1556, 1402	3255, 2962	1620	1556	1311	443
Cu(ЯНК-2H)(ПТТ)	1583, 1409	3394, 3296	1620	1583	1319	430
Zn(ЯНК-2H)(ПТТ)·H ₂ O	1541, 1388	3320, 3097	1550	Перек.	1313	410
VO(ЯНК-2H)(ПТТ)	1558, 1400	3200, 3100	1620	1550	1360	497
Co(ЯНК-2H)(ГПТТ)·8H ₂ O	1556, 1404	3253, 3110	1625	1556	1307	460
Ni(ЯНК-2H)(ГПТТ)·4H ₂ O	1556, 1409	3261, 3100	1625	1556	1309	457
Cu(ЯНК-2H)(ГПТТ)	1608, 1433	3367, 3257	1608	Перек.	1301	441
Zn(ЯНК-2H)(ГПТТ)·2,5H ₂ O	1531, 1392	3300, 3111	1570	1540	1313	436
VO(ЯНК-2H)(ГПТТ)	1541, 1400	3200, 3100	1625	1541	1350	495
Co(ГЛК-2H)(ПТТ)·5H ₂ O	1552, 1398	3250, 2950	1630	1552	1319	467
Ni(ГЛК-2H)(ПТТ)·5H ₂ O	1558, 1394	3250, 2980	1625	1558	1320	460
Cu(ГЛК-2H)(ПТТ)·2H ₂ O	1581, 1406	3250, 2940	1600	1581	1304	460
Zn(ГЛК-2H)(ПТТ)·2H ₂ O	1530, 1402	3200, 2956	1584	1530	1302	447
VO(ГЛК-2H)(ПТТ)	1556, 1398	3200, 2964	1620	1556	1328	465
Co(ГЛК-2H)(ГПТТ)·3H ₂ O	1556, 1402	3250, 3100	1625	1556	1323	450
Zn(ГЛК-2H)(ГПТТ)	1531, 1402	3200, 3100	1560	Перек	1303	464
VO(ГЛК-2H)(ГПТТ)	1556, 1398	3200, 3100	1630	1556	1313	470

На основании вышеизложенного соединению ванадила (II) можно приписать следующее димерное строение, не исключая возможность его полимерного строения:



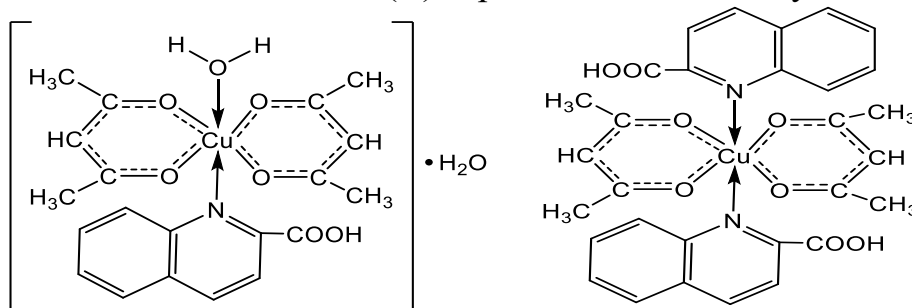
Данное строение координационного соединения ванадила (II) также подтверждается наличием в его спектре полосы $\nu(\text{V-O})$ при 497 см^{-1} .

Данные ИК спектроскопии и ЭСДО подтвердили аналогичное строение соединений состава $\text{M}(\text{ЯНК-2Н})\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}(\text{ГЛК-2Н})\text{L} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ где (M-Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), VO(II)); L-ПТТ или ГПТТ; $n=0-8$).

В спектрах смешаннолигандных комплексов $\text{Cu}(\text{асас})_2\text{ХК} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{асас})_2(\text{ХК})_2$, $\text{VO}(\text{асас})_2\text{ХК} \cdot \text{H}_2\text{O}$ характерные полосы поглощения $\text{Cu}(\text{асас})_2$ и $\text{VO}(\text{асас})_2$ проявляются практически без изменения (табл.3). Следовательно, транс-октаэдрическая координация лиганда в смешаннолигандных комплексах остается без изменения.

В спектрах смешаннолигандных комплексов отсутствуют полосы поглощения $\nu_{\text{ас}}(\text{COO})$ при 1619 см^{-1} , $\nu_{\text{с}}(\text{COO})$ при 1392 см^{-1} и $\delta(\text{N}^+\text{H})$ при 1534 см^{-1} характерные для цвиттер-ионной таутомерной форме хинальдиновой кислоты, что является следствием координации лиганда через хинолиновый гетероатом азота. На это указывает также низкочастотное смешение валентных колебаний кольца на $7-17 \text{ см}^{-1}$. В спектрах комплексов $\text{Cu}(\text{асас})_2\text{ХК} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{асас})_2(\text{ХК})_2$ наблюдаются полосы $\nu(\text{Cu-O})$ при 454 и 485 см^{-1} , а полосы $\nu(\text{Cu-N})$ при 525 и 567 см^{-1} , соответственно.

Комплексные соединения меди (II) вероятно, имеют следующее строение:



В спектрах смешаннолигандных комплексов состава $\text{Cu}(\text{асас})_2\text{СК} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{асас})_2(\text{СК})_2$ характерные полосы $\text{Cu}(\text{асас})_2$ сохранены без изменения (табл.3). В спектрах не наблюдаются полосы карбоксилат-иона, а $\nu(\text{C=O})$ и $\nu(\text{C-O})$ Ar-O остаются практически без изменения. Полоса $\nu(\text{C-O})$ притерпевает высокочастотное смещение на 34 см^{-1} .

Дериватографические исследования соединения $\text{Cu}(\text{асас})_2\text{СК} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ показали внутрисферное расположение в нем одной из трех молекул воды.

На основании выше приведенного, а также учитывая состав соединений $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{СК}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{СК})_2$ их строение можно представить следующем образом:

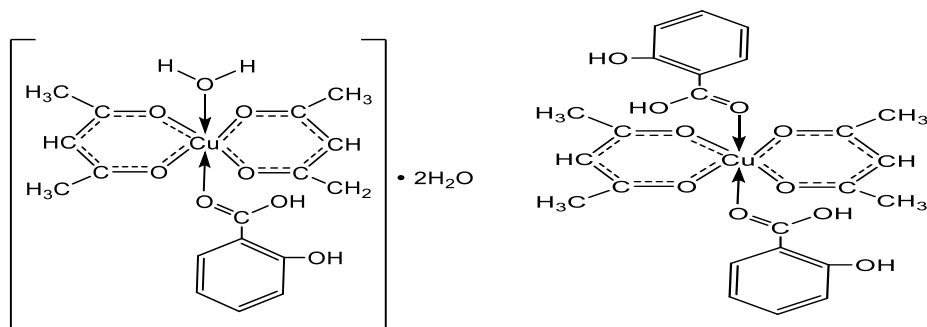


Таблица 3.

Основные частоты (см^{-1}), найденные в ИК спектрах ХК, СК, ацетилацетоната меди (II) и ванадила (II) и их смешаннолигандных комплексов

Отнесение частот	ХК	$\text{Cu}(\text{acac})_2$	$\text{Cu}(\text{acac})_2\text{ХК}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{ХК})_2$	$\text{VO}(\text{acac})_2$	$\text{VO}(\text{acac})_2\text{ХК}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	СК	$\text{Cu}(\text{acac})_2\text{СК}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{СК})_2$
$\nu(\text{OH}), \nu(\text{CH})$	2400-3200	-	2600-3350	2600-3350	-	2600-3500	2500-3200	2500-3200	2500-3200
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1694, 1647	-	1636	1637	-	1645	1656	1657	1657
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1619	-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu(\text{C}=\text{C})$	-	1580	1580	1597	1580	1593	-	1578	1578
$\nu_{\text{кольца}}$	1585 1560	-	1578 1552	1568	-	1567	-	-	-
$\nu(\text{C}=\text{O})$	-	1554 1534	1530	1514	1555 1530	1515	-	1552 1530	1552 1530
$\nu(\text{C}=\text{O})^+$ $\delta(\text{C-H})$	-	1460	1462	1462	1460	1462	-	1464	1464
$\delta^+(\text{NH})$	1534	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	-	1415	1375	1375	1418	1370	-	1413	1413
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1392	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	-	1356	1346	1346	1373	перек	-	1354	1355
$\delta(\text{OH})$	1315	-	1347	1346	-	1341	1295	1275	1275
$\nu(\text{C-O})$ Ar-O	-	-	-	-	-	-	1248	1248	1248
$\nu(\text{C-O})$	1152	-	1188	1187	-	1157	1156	1189	1189
$\nu(\text{V}=\text{O})$	-	-	-	-	997	978	-	-	-
$\nu(\text{Cu-O})$	-	456	454	485	-	-	-	454	454
$\nu(\text{V-O})$	-	-	-	-	483	428	-	-	-
$\nu(\text{Cu-N})$	-	-	525	567	-	498	-	-	-
$\nu(\text{V-N})$	-	-	-	-	-	498	-	-	-

В главе 4 приведены результаты медико-биологических испытаний синтезированных координационных соединений.

При этом выявлен новый малотоксичный комплекс «Цинкант», обладающий антигипоксической и противовосполительной активностью. В результате экспериментального изучения доказано, что по антигипоксическому действию «Цинкант» активнее на 40% чем препарат «ЛИРА» (ПАО «Фармак», Украина), а противовосполительному действию не уступает препарату «ИНДОМЕТАЦИН СОФАРМА» (Sopharma AD, Болгария).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработаны условия синтеза, выделены в твердом состоянии 43 новых смешаннолигандных координационных соединений ванадила (II) и ряда 3d-металлов с янтарной, глутаровой, 3- и 4-пиридинмонокарбоновой, пантотеновой и гомопантотеновой кислотами, а также ацетилацетонатов VO (II) и Cu (II) с хинальдиновой и салициловой кислотами. Изучены термические свойства и охарактеризованы некоторыми физико-химическими свойствами.

2. Экспериментально подтверждено хорошая совместимость в координационной сфере VO (II), Cu (II), Co (II), Ni (II), Zn (II) янтарной и глутаровой кислоты с 3- и 4-пиридинмонокарбоновой, пантотеновой и гомопантотеновой кислотами, а также хинальдиновой и салициловой кислоты с ацетилацетонатами VO (II) и Cu (II).

3. Методами ИК-спектроскопии, дериватографии, электронные спектры диффузного отражения, также расчетами квантово-химических параметров выявлено, удлинение этиленовой цепи на -CH₂ группу не изменяет тетрадентатную координацию янтарной кислоты и не оказывает влияния на ее координационные свойства.

4. Выявлено, ранее неизвестный способ координации 3- и 4-пиридинмонокарбоновой, пантотеновой и гомопантотеновой кислот к металлу-комплексобразователю в цвиттер-ионной форме.

5. Установлено, что атом ванадия в смешаннолигандных комплексах ванадила (II) состава VO(ЯНК-2Н)ПМК и VO(ГЛК-2Н)ПМК·nH₂O имеет квадратно-бипирамидальное окружение при димерном строении комплекса. Изомерные пиридинмонокарбоновые кислоты в комплексных соединениях координируются двумя способами: β-изомер в цвиттер-ионной форме через кислород карбоксилато группы монодентатно, а γ-изомер в молекулярной форме через пиридиновый атом азота.

6. В смешаннолигандных координационных соединениях ванадила (II) и меди (II) молекулы хинальдиновой и салициловой кислоты занимают аксиальные позиции, при этом первая координируется через атом азота, а вторая – через карбонильной кислород.

7. На основании медико-биологических исследований выявлен новый малотоксичное комплекс «Цинкант», (LD₅₀=939,1 (584,7÷1293,4) мг/кг), обладающее антигипоксическим и противовосполительным действием.

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

TASHKENT PHARMACEUTICAL INSTITUTE

GAZIEVA AZIZA

**MIXED LIGAND COMPLEXES OF A SERIES 3d-METALS WITH
POLYFUNCTIONAL CARBONIC ACIDS**

02.00.01 – Inorganic chemistry

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

Tashkent-2021

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

The aim of the study is to synthesize and study the biological activity of coordination compounds of a number of 3d-metals with polyfunctional carboxylic acids.

The object of the study is the salts Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), VO (II) and vitamins B₅, B₃, their derivatives and isomers (homopantothenic, 4-pyridine monocarboxylic acid), as well as succinic, glutaric, salicylic and quinaldic acids.

The scientific novelty of the study is as follows:

for the first time there were synthesized 43 new mixed-ligand coordination compounds Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II) and VO (II) with vitamins B₃, B₅, their isomers, derivatives and succinic, glutaric, salicylic, quinaldic acids;

the coordination of 3- and 4-pyridine monocarboxylic, pantothenic, homopantothenic acids was determined by a previously unknown form of zwitter ion with a metal by IR methods, quantum chemical calculations, electron spectroscopy and thermal analysis;

for the first time was established the isomeric pyridine monocarboxylic acids in complex compounds are coordinated with the metal in two ways: the β -isomer through the oxygen of the carboxylate group in the monodentate zwitter-ion form and the γ -isomerate of nitrogen in the pyridine ring.

for the first time, a complex compound of Zn (II) with succinic and homopantothenic acids, included in the class of low-toxic compounds, was determined and can be used in medical practice as a remedy for colds and hypoxia.

The implementation of research results. Based on the obtained scientific results on the synthesis, determination of the structure composition and properties of coordination compounds of a number of 3d-metals with polyfunctional carboxylic acids:

the acute toxicity of the obtained complex "Zinkant" was investigated in the pharmaco-toxicological department of the Scientific Center for Standardization of Medicines (Certificate of the Ministry of Health No. 08-04-5544 on June 8, 2021). As a result, they made it possible to use the slightly toxic compound "Zincant" as a medicine.

the antihypoxic properties of the obtained complex "Zinkant" were investigated in the pharmaco-toxicological department of the Scientific Center for Standardization of Medicines (Certificate of the Ministry of Health No. 08-04-5544 on June 8, 2021). As a result, they made it possible to use it as an effective agent against hypoxia.

the anti-inflammatory properties of the obtained complex "Zinkant" were investigated in the pharmaco-toxicological department of the Scientific Center for Standardization of Medicines (Certificate of the Ministry of Health No. 08-04-5544 on June 8, 2021). As a result, they made it possible to use it as an effective anti-inflammatory agent.

the synthesized complex compounds were used in the process of synthesis of nanosorbents in practical project No. A-7-46 "Waste disposal by creating composite nanosorbents based on kaolin, phosphogypsum, coal" (reference 89-03-5566 of the Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of

Uzbekistan on December 28, 2020). As a result, they made it possible to obtain nanosorbents with complex properties.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, three chapters, conclusions, list of references and appendices. The volume of the dissertation is 118 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I бўлим (I часть; part I)

1. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Координационные соединения ацетилацетоната и ацетата ванадила (II) с салициловой и хинальдиновой кислотами. – Ташкент: IQTISODIYOT, 2020. – 64 с.

2. Gazieva A.S., Shabilalov A.A., Fatkhullaeva M. Synthesis, study of the structure and acute toxicity of the coordinating compounds of Zn (II) with succinic and pantothenic acids // Pharmacology Online, 2021. Vol. 2. – P. 1346-1355. URL: Pharmacology OnLine | Archives | 2021 | Volume 2 (silae.it) (Scopus, IF=0,224).

3. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М., Пулатова Г.У., Чиннибекова Н.К. Координационные соединения Zn (II), Ni (II) и Cu (II) с глутаровой и 3-пиридинмонокарбоновыми кислотами // Universum: Химия и биология. Электрон. научн. журн., 2021. – № 12 (90). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12688> (02.00.00. № 2).

4. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Синтез координационных соединений цинка (II) с янтарной, 3- и 4-пиридинмонокарбоновыми кислотами // Фармацевтический журнал. – Ташкент, 2020. – № 2. – С. 43-49 (02.00.00. № 2).

5. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Синтез биологически активных веществ на основе координационных соединений ацетилацетоната меди (II) с салициловой кислотой // Фармацевтический журнал. – Ташкент, 2020. – № 3. – С. 36-43 (02.00.00. № 2).

6. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Координационные соединения ацетилацетоната меди (II) с хинальдиновой кислотой // Universum: Химия и биология. Электрон. научн. журн., 2018. – № 7 (49). – С. 65-67. URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6100> (02.00.00. № 2).

7. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Координационное соединение ацетилацетоната ванадила (II) с хинальдиновой кислотой // Фармацевтический журнал. – Ташкент, 2017. – № 2. – С. 44-47 (02.00.00. № 2).

II бўлим (II часть; part II)

8. Gazieva A.S., Fathullaeva M., Kolesnik S.V., Umarov U.A. Synthesis of biologically active substances based on coordination compounds of copper (II) with acetylacetone and salicylic acid // International Journal of Psychosocial Rehabilitation. – United Kingdom, 2020. Vol. 8. – P. 6504-6511. URL: <https://www.psychosocial.com/article-category/issue-8/> (Scopus, IF=0,028).

9. Газиева А.С. Синтез координационного соединения Со (II) с янтарной кислотой и витамином В₃ / «Современное состояние фармацевтической отрасли: проблемы и перспективы» материалы

Международной научно-практической конференции. – Ташкент, 2021. – С. 455-456.

10. Газиева А.С., Фатхуллаева М. Синтез фармакологически активных веществ на основе координационного соединения Ni (II) с глутаровой кислотой и витамином B₃ / «Современное состояние фармацевтической отрасли: проблемы и перспективы» материалы Международной научно-практической конференции. – Ташкент, 2021. – С. 458.

11. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Шабилалов А.А. Синтез биологически активных веществ на основе координационного соединения Zn (II) с янтарной кислотой и витамином B₅ / «Современное состояние фармацевтической отрасли: проблемы и перспективы» материалы Международной научно-практической конференции. – Ташкент, 2021. – С. 198-199.

12. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Синтез высокоэффективных координационных соединений цинка (II) с янтарной, 3- и 4-пиридинмонокарбоновыми кислотами / «Абу Али ибн Сино и инновации в современной фармацевтике» (нашрда).

13. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Синтез координационных соединений меди (II) с ацетилацетоном и салициловой кислотой / «Абу Али ибн Сино и инновации в современной фармацевтике» (нашрда).

14. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Синтез биологически активных веществ на основе координационного соединения Ni (II) с глутаровой и никотиновой кислотами / Парпиев Нусрат Агзамович таваллудининг 90 йиллик хотирасига бағишланган Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси материаллари. – Тошкент, 2021. – Б. 74.

15. Bobojonova Ch.M., Gazieva A.S., Fatxullaeva M. Synthesis of drugs based on coordinating compounds of Zn (II) with glutaric acid and vitamin B₅ // Topical issues of new medicines development. – Harkov, Ukrain, 2021. – P. 6-7.

16. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Бобожонова Ч. Синтез биологически активных веществ на основе координационных соединений Ni (II), Zn (II) с гомопантотеновой и янтарной кислотами / «Современные аспекты создания лекарственных средств» посвященная 100-летию кафедры аналитической химии НФаУ. – Харьков, 2021. – С. 79.

17. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Маккамов Х.К. Смешаннолигандные координационные соединения ванадила с глутаровой кислотой и витамином B₃ / «Современные аспекты создания лекарственных средств» посвященная 100-летию кафедры аналитической химии НФаУ. – Харьков, 2021. – С. 78.

18. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Шабилалов А.А., Гафурова М.И. Синтез биологически активных веществ на основе координационного соединения VO (II) с глутаровой и никотиновой кислотами / Материалы Международной научно-практической конференции «Фармацевтическая наука

и практика: проблемы, достижения, перспективы развития». – Харьков, 2021. – С. 19-21.

19. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Синтез координационного соединения меди (II) с глутаровой и пантотеновой кислотами / «Инновацион техника ва технологияларнинг атроф-муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари» мавзусидаги конференция материаллари. – Тошкент, 2020. – Б. 200-202.

20. Газиева А.С., Фатхуллаева М. Синтез координационного соединения Zn (II) с глутаровой и изоникотиновой кислотами / «Инновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари» мавзусидаги конференция материаллари. – Тошкент, 2020. – Б. 183-184.

21. Газиева А.С., Фатхуллаева М. Смешаннолигандное координационное соединение Cu (II) с глутаровой и никотиновой кислотами / Scientific ideas of young scientists. International scientific and practical conference. – Warsaw, Poland, 2020. – P. 39-40.

22. Газиева А.С., Маккамов Х. Синтез смешаннолигандных координационных соединений цинка (II) с витамином B₅ и янтарной кислотами / «Илм маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили»га бағишланган талабалар илмий жамиятининг анъанавий 77-илмий анжуман материаллари тўплами. – Тошкент, 2020. – Б. 337-340.

23. Газиева А.С., Тухтаева Д.З. Синтез смешаннолигандных координационных соединений кобальта (II) с витамином B₃ и янтарной кислотами / «Илм маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили»га бағишланган талабалар илмий жамиятининг анъанавий 77-илмий анжуман материаллари тўплами. – Тошкент, 2020. – Б. 350-353.

24. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Шабилалов А.А., Алексеева Г.М. Синтез и изучение комплексных соединений Ni (II) с глутаровой и 3,4-пиридинмонокарбоновой кислотами / «Современное состояние фармацевтической отрасли: проблемы и перспективы» материалы Международной научно-практической конференции. – Ташкент, 2020. – С. 213-215.

25. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Чинибекова Н.К., Гриценко И.С. Синтез фармакологически активных веществ на основе координационного соединения ванадила (II) с глутаровой и пантотеновой кислотами / «Современное состояние фармацевтической отрасли: проблемы и перспективы» материалы Международной научно-практической конференции. – Ташкент, 2020. – С. 210-212.

26. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Шабилалов А.А., Колесник С.В. Смешаннолигандные координационные соединения Zn (II) с глутаровой кислотой и витамином B₃ / «Современное состояние фармацевтической отрасли: проблемы и перспективы» материалы Международной научно-практической конференции. – Ташкент, 2020. – С. 209-210.

27. Газиева А.С., Тухтаева Д.З. Координационные соединения Co (II) с янтарной и никотиновой кислотами // *Modern issues of pharmacotherapy and prescription of medicine.* – *Xarkov, Ukrain, 2020.* – P. 180-181.

28. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Маккамов Х. Синтез лекарственных препаратов на основе координационного соединения Zn (II) с янтарной и гомопантотеновой кислотами // *Modern issues of pharmacotherapy and prescription of medicine.* – *Xarkov, Ukrain, 2020.* – P. 179-180.

29. Газиева А.С. Смешаннолигандные координационные соединения Co (II), Zn (II) с глутаровой и гомопантотеновой кислотами // «Фармацевтика соҳасининг бугунги ҳолати: муаммолар ва истиқболлар» мавзусидаги конференция материаллари. – Тошкент, 2019. – Б. 370-372.

30. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Шабилалов А.А., Чинибекова Н.К. Синтез фармакологически активных веществ на основе координационного соединения ванадила (II) с салициловой кислотой / «Фармацевтика соҳасининг бугунги ҳолати: муаммолар ва истиқболлар» мавзусидаги конференция материаллари. – Тошкент, 2019. – Б. 369-370.

31. Газиева А.С., Фатхуллаева М. Смешаннолигандные координационные соединения Co (II), Zn (II) с глутаровой и пантотеновой кислотами // «Фармацевтика соҳасининг бугунги ҳолати: муаммолар ва истиқболлар» мавзусидаги конференция материаллари. – Тошкент, 2019. – Б. 367-369.

32. Gazieva A.S., Shabilalov A.A., Fatxullaeva M. Coordination compounds of vanadyl (II) with salitsil acid // *Modern structure and development of science in our life.* – *Andijan, 2019.* – P. 87-93.

33. Gazieva A.S., Chinnibekova N.K., Saidov S.S., Fatxullaeva M. Synthesis of physiologically active substances based on the coordination compound of VO (II) with glutar and 3,4-pyridinmonocarbon acids // *Topical issues of new medicines development.* – *Xarkov, Ukrain, 2019.* – P. 12.

34. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М., Байназарова К. Синтез лекарственных препаратов на основе координационных соединений Co(II) и Ni (II) с янтарной и гомопантотеновой кислотами // *Medical drugs for human. Modern issues of pharmacotherapy and prescription of medicine.* – *Xarkov, Ukrain, 2019.* – P. 66.

35. Газиева А.С., Шабилалов А.А., Фатхуллаева М. Синтез биологически активных веществ на основе координационного соединения ацетилацетоната меди (II) салициловой кислотой // *Medical drugs for human. Modern issues of pharmacotherapy and prescription of medicine.* – *Xarkov, Ukrain, 2019.* – P. 64.

36. Маккамов Х.К., Газиева А.С., Фатхуллаева М. Координационные соединения ацетилацетоната ванадила (II) с хинальдиновой и салициловой кислотами / *Global science and innovations 2018: central asia II International-scientific practical conference.* – *Astana, 2018.* – P. 466-470.

37. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Шабилалов А.А., Қосимова М.Б. Смешаннолигандные координационные соединения Co (II), Ni (II) с глутаровой

и гомопантотеновой кислотами / «Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари» Республика илмий-амалий анжумани. – Тошкент, 2018. – Б. 152-153.

38. Газиева А.С., Фатхуллаева М., Шабилалов А.А. Координационное соединение ацетата ванадила с хинальдиновой кислотой / «Синтез и анализ биологический активных веществ и лекарственных субстанций» материалы Международной научно-практической конференции. – Харьков, 2018. – С. 152.

39. Фатхуллаева М., Шабилалов А.А., Газиева А.С. Синтез комплексного соединения ацетилацетоната ванадила (II) с хинальдиновой кислотой / «Академик А.Ф.Фаниевнинг 85 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V Республика илмий-амалий анжумани материаллари. – Термиз, 2017. – Б. 456-457.

40. Газиева А.С., Фатхуллаева М. Синтез и изучение комплексных соединений ацетилацетоната ванадила (II) с хинальдиновой и салициловой кислотами / «Фармацияда таълим, фан ва ишлаб чиқариш интеграцияси» мавзусидаги илмий-амалий анжуман тўплами. – Тошкент, 2016. – Б. 363-365.

41. Фатхуллаева М., Газиева А.С., Шабилалов А.А. Смешаннолигандные координационные соединения $VO(II)$, $Zn(II)$ с глутаровой и 3,4-пиридин монокарбоновой кислотами / «Фармацияда таълим, фан ва ишлаб чиқариш интеграцияси» мавзусидаги илмий-амалий анжуман тўплами. – Тошкент, 2016. – Б. 392-394.

42. Газиева А.С. Синтез ацетилацетоната ванадила (IV) с хинальдиновой кислотой / «Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривож ва келажаги» мавзусидаги илмий-амалий анжуман тўплами. – Тошкент, 2016. – Б. 153-154.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журналі таҳририятида таҳрирдан
ўтказилди