

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

УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ЖУМАНИЯЗОВА МУКАДДАС ЭГАМБЕРДИЕВНА

**ҚАТОР 3d-МЕТАЛЛАР ФОРМИАТЛАРИНИНГ АРАЛАШ АМИДЛИ
КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)

ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент-2021

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

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

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

Жуманиязова Мукадас Эгамбердиевна

Қатор 3d-металлар формиатларининг аралаш амидли координацион бирикмалари..... 3

Жуманиязова Мукадас Эгамбердиевна

Смешанноамидные координационные соединения формиатов ряда 3d-металлов 21

Jumaniyazova Mukaddas

Mixed amide coordination compounds of formates of a number of 3d-metals 39

Эълон қилинган нашрлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 43

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

УРГАНЧ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ЖУМАНИЯЗОВА МУКАДДАС ЭГАМБЕРДИЕВНА

**ҚАТОР 3d-МЕТАЛЛАР ФОРМИАТЛАРИНИНГ АРАЛАШ АМИДЛИ
КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)

ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент-2021

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси хузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/К170 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертация Урганч давлат университетида бажарилган.

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

Илмий раҳбар:	Азизов Тохир Азизович кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Рафиков Адхам Салимович кимё фанлари доктори, профессор Кадирова Зухра Чингизовна кимё фанлари доктори, доцент
Етакчи ташкилот:	Тошкент фармацевтика институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети хузуридаги DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «29» 12 соат 10⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№134 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24).

Диссертация автореферати 2021 йил «17» 12 куни тарқатилди.
(2021 йил «17» 12 даги 24-рақамли реестр баённомаси).

**З. А. Сманова**
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор
Д. А. Гафурова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.
Ш. 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 микроэлементларнинг кислород, олтингугурт, азот тутувчи органик лигандлар билан комплекс бирикмаларини олиш ва уларнинг хоссаларини аниқлаш амалий жиҳатдан муҳим аҳамият касб этади. Бугунги кунда бундай металлокомплекс бирикмалардан қишлоқ хўжалигида стимуляторлар, тиббиётда биологик фаол моддалар, антиоксидантлар сифатида фойдаланиш орқали юқори самарадорликка эришилмоқда.

Жаҳонда юқори самарадорликка эга биологик фаол моддалар ва стимуляторларни синтез қилишнинг шароитларини оптималлаштириш бўйича кўпгина изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада қишлоқ хўжалик ўсимликларининг ҳосилдорлигини оширувчи, физиологик жараёнларни тезлаштирувчи стимуляторлар яратиш бўйича илмий ечимларни асослаш, жумладан 3d-металлар формиатларининг турли амидлар билан комплекс бирикмаларни синтез қилишнинг қулай шароитларини ишлаб чиқиш; уларнинг таркиби ва хоссаларини аниқлаш, марказий атомга лигандларнинг координацияланиш механизми ва бунда ҳосил бўлган кимёвий боғ табиати, ҳамда синтез қилинган бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш муҳим вазифалардан ҳисобланади.

Республикада қишлоқ хўжалигида ишлаб чиқарилаётган маҳсулотлар спектри, қишлоқ хўжалик ерлари катта территориялариинг мавжудлиги ҳамон ўсимликларни ҳимоя қилиш воситалари, ўстириш стимуляторлари, минерал ўғитлар қўллашни тақозо этади. “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси”да “қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини изчил ривожлантириш, мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, аграр секторнинг экспорт салоҳиятини сезиларли даражада ошириш”¹га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада ўз таркибида микроэлементлар тутган, шу билан бирга хавфсиз ва атроф-муҳитни ифлослантирмайдиган янги биологик актив моддаларни қулай синтезига қаратилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Мазкур диссертация тадқиқоти натижалари маълум даражада Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида”ги Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли “Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”, 2020 йил 12 августдаги ПҚ-4805-сонли “Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги

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

қарорлари ва мазкур соҳадаги бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда кўйилган масалаларни амалга оширишга хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Қатор металл карбоксилатларининг органик лигандлар билан комплекс бирикмаларини синтез қилиш, таркиби ва тузилишини, реакцион қобилияти ва биологик активлигини ўрганиш, термик анализи бўйича илмий-тадқиқот ишлари хорижда ва бизнинг республикамизда кўпгина олимлар томонидан амалга оширилган.

Металлоамидли комплекслар кимёсига Hay B.P, Hancock R.D, Clement O., Sandrone G., Dixon D.A., Zhu Z.-Y., Zhang D.-C., Lin Z.-J., Patrovsky V. каби хорижий олимларнинг илмий изланишлари бағишланган. Россиялик олимлар Савинкина Е.В., Голубев Д.В., Замилацков И.А., Алиқберова Л.Ю., Головнев Н.Н., Лешок А.А., Трифонов А.А., Басалов И.В. ва бошқалар томонидан амидларнинг кам-ер элементлари, ҳамда баъзи d-металллар билан комплексларининг хоссалари ва тузилиши ўрганилган.

Республикамизда органик лигандлар билан комплекс бирикмалар асосидаги биологик фаол моддаларнинг синтези ва хоссаларини ўрганиш бўйича акад. Парпиев Н.А. илмий мактаби, Шарипов Х.Т., Умаров Б.Б., Шобилолов А.А., Ходжаев О.Ф., Хақимов Х.Х. ва бошқа олимлар илмий тадқиқотлар олиб бормоқдалар.

Шу билан бирга мазкур тадқиқот иши бошланишига қадар, адабиёт манбалари таҳлилининг кўрсатишича, турли металл карбоксилатлари амидли комплексларинининг механокимёвий синтези тўғрисида маълумотлар бўлган, аммо d-металл формиаларининг амидли комплексларини олиш ва тузилишини ўрганиш бўйича маълумотлар кам бўлиб, уларнинг аралаш амидли координацион бирикмаларини олиш ва ўрганиш тўғрисида маълумотлар бўлмаган.

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

Тадқиқотнинг мақсади икки валентли кобальт, никель ва мис формиатларининг баъзи аралаш амидли координацион бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

икки валентли кобальт, никель ва мис формиатларининг аралаш лигандли комплекс бирикмаларини эритмада синтез қилиш;

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

кобальт (II), никель (II), мис (II) формиатлари аралаш амидли координацион бирикмаларининг геометрик, энергетик параметрларини замонавий квант-кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

синтез қилинган координацион бирикмалар биологик активлигини баҳолаш.

Тадқиқотнинг объекти кобальт (II), никель (II) ва мис (II) формиатларининг формаид, ацетаид, карбаид, тиокарбаид ва никотинаид билан аралаш амидли координацион бирикмалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети янги координацион бирикмаларнинг индивидуаллиги, таркиби, тузилиши, физик-кимёвий ва биологик хоссалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари сифатида спектрофотометрия, ИҚ спектроскопия, рентгенфазавий анализ, хроматомасс-спектрометрия, дифференциал-термик анализ, диффуз қайтарилш электрон спектроскопияси, рентгенструктуравий анализ усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгиллиги қуйидагилардан иборат:

илк бор кобальт ва никель формиатларининг никотинаид билан бир хил амидли координацион бирикмалари синтез қилинган ва тузилиши рентгенструктуравий таҳлил методи билан исботланган;

илк бор 22 та янги аралаш амидли координацион бирикма синтез қилинган ва тузилиши, термик хоссалари аниқланган;

илк бор ғўзани ўсишини тезлаштирувчи ҳамда ҳосилдорлигини оширувчи янги полифункционал таъсирли стимулятор яратилган;

квант-кимёвий усуллар ёрдамида лигандлар ва синтез қилинган бирикмаларнинг геометрик ва энергетик параметрлари, атомларда зарядларнинг тақсимоли, геометрияси ҳамда реакцион қобилияти аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

кобальт (II), никель (II) ва мис (II) формиатлари аралаш амидли координацион бирикмаларини сувли эритмаларда синтез қилиш шароитлари аниқланган;

олинган иккита координацион бирикма диаквабис(формиато)-бис(придин-3-карбоксамид)-кобальт ва диаквабис(формиато)-бис(придин-3-карбоксамид)-никелларнинг тузилиши тўғрисидаги маълумотлар Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига жойлаштирилган;

қишлоқ хўжалиги экинларини ўсишини тезлаштирувчи кам захарли ва самарали бўлган $\text{CuF} \cdot \text{AA} \cdot \text{АНК}$ полифункционал таъсирли стимулятор яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги ИҚ- спектроскопия, рентгенфазавий, элемент, дифференциал термик таҳлил, хроматомасс-спектрометрия, монокристал рентген-структура таҳлили, электрон диффуз қайтарилш спектри, биологик таҳлил ва квант-кимёвий ҳисоблашлар каби

замонавий тадқиқот усуллар билан исботланган. Хулосалар тажриба натижалари асосида таҳлил қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти Со (II), Ni (II) ва Cu (II) формиатларининг баъзи амидлар билан аралаш амидли координацион бирикмалари синтезининг оптимал шароитлари аниқланиши ва олинган комплекс бирикмалар таркиби, тузилиши ва хоссалари замонавий физик-кимёвий усуллар асосида исботланишидан иборат.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, Со (II), Ni (II) ва Cu (II) формиатлари аралаш амидли координацион бирикмаларини эритмада олиш усули ишлаб чиқилди ҳамда улар асосида ўсимликларни ўстирувчи янги стимулятор яратилди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Икки валентли кобальт, никель ва мис формиатларининг янги аралаш амидли координацион бирикмаларининг синтези, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

кобальт ва никель формиатларининг никотинамид билан координацион бирикмаларининг тузилишининг рентгенструктуравий таҳлил усулида аниқланган кристаллографик параметрлари Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (The Cambridge Crystallographic Data Centre, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/mystructures>, CCDC № 2081143 ва № 2092828). Натижада ўхшаш янги кимёвий бирикмаларни синтез қилиш ва тузилишини тавсифлаш имконини берган;

CuF·AA·АНК стимулятори Хоразм вилояти фермер хўжаликлари майдонларида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2021 йил 30 июндаги № 02/025-2763 маълумотномаси). Натижада CuF·AA·АНК стимуляторини пахта экишда қўллаш пахта униб чиқишини 2-3 кунга, барча фазаларда назоратга нисбатан пахтанинг ривожланиши тезлашишини, ҳосил шаклланиши ва етилиши 3-5 кунга эрта бўлиши ва ҳосилдорликни 5 %га ошириш имконини берган;

синтез қилинган аралаш амидли координацион бирикмалар ФА-Ф7-010 “Нанотузилишли фозажит типдаги цеолитлар панжаралари сиртида молекуляр кластерларнинг энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши” фундаментал лойиҳасида координацион бирикмалар сорбция механизмини аниқлашда қўлланилди (Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг 2021 йил 17 июндаги № 4/1255-1780 маълумотномаси). Натижада турли хил тузилишли ва фаол марказли координацион бирикмалар ион-молекуляр хусусиятларини ўрганиш имконини берган.

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

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича 11 та илмий иш чоп этилган бўлиб, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссияси томонидан фалсафа доктори

(PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та илмий мақола, жумладан 1 та хорижий ва 3 та Республика журналларида чоп этилган.

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

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация иши мавзусининг долзарблиги ва зарурати асослаб берилган, тадқиқотларнинг мақсад ва вазифалари белгиланган, тадқиқот объектлари ва предмети ёритилган, тадқиқотларнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технология ривожланишининг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқотларнинг илмий ва амалий янгилиги баён қилинган, олинган натижалар ишончлилиги асосланган, диссертация натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга тадбиқ этишнинг истиқболлари тўғрисида хулоса чиқарилган ва чоп қилинган илмий ишлар ҳамда диссертация тузилиши ҳақида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Металл тузларининг амидлар билан координацион бирикмалари синтези ва тадқиқоти (адабиётлар шарҳи)”** деб номланган биринчи бобида турли металлларнинг амидли ва тиоамидли комплексларини синтез қилиш ва тузилиши аниқлаш бўйича қилинган илмий ишларнинг шарҳи келтирилган. Бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши, комплекс бирикмалар тузилишининг лигандлар ва комплекс ҳосил қилувчи табиатига боғлиқ равишда ўзгариш қонуниятлари тўғрисида мавжуд бўлган маълумотлар таҳлил қилинган.

Диссертациянинг **“Икки валентли кобальт, никель ва мис формиатларининг аралаш амидли координацион бирикмаларининг олиниши ва тадқиқот методлари (экспериментал қисм)”** деб номланган иккинчи бобида Co (II), Ni (II) ва Cu (II) формиатларининг баъзи амидлар: ацетамид, карбамид, формаид, тиокарбамид ва никотинамид билан аралаш амидли координацион бирикмалари, ҳамда икки валентли кобальт ва никель формиатларининг никотинамид билан бир хил амидли координацион бирикмаларини синтез қилиш ва таркиби, тузилишини тадқиқ қилиш методлари ёритилган.

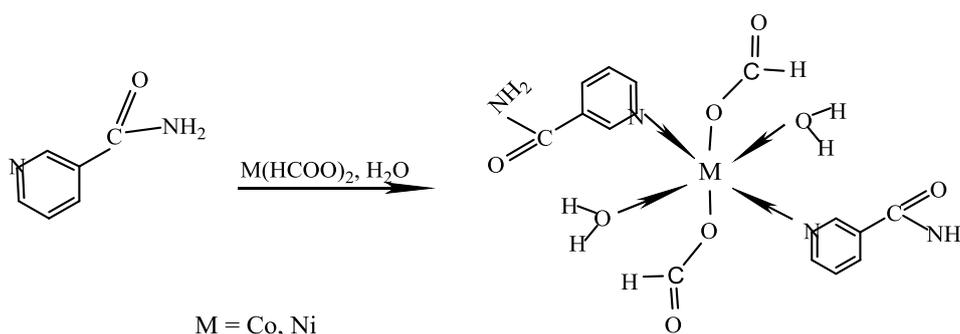
Синтез қилинган бирикмалардаги металлларнинг миқдорлари спектрофотометрик усулда Shimadzu фирмасининг UV-1800 спектрофотометрида аниқланган. Углерод, водород, азот ва олтингугурт миқдорлари эса EuroEA3000 CHNS-O Analyzer (Италия) асбобида аниқланган.

Моддаларнинг хроматомасс-спектрлари 6420 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies, USA) асбоби ёрдамида олинган. Рентгенограммалар Cu-антикатодли ДРОН-3,0 қурилмасида олинган. ИҚ спектрлар Shimadzu фирмасининг IRTraser – 100 спектрометри ҳамда Perkin-Elmer фирмасининг

“FTIR system 2000” спектрометрида туширилган. Синтез қилинган бирикмаларини термогравиметрик таҳлили Паулик-Паулик-Эрдей системаси дериватографида амалга оширилган. Электрон диффуз қайтарилиш спектрлари 100 – 900 нм оралиғида Shimadzu фирмасининг UV-2600 спектрофотометрида ёзиб олинди. Лигандлар ҳамда аралаш амидли координацион бирикмаларнинг дастлабки моделлари Avogadro ва GaussView программалари ёрдамида тузилди.

Кобальт ва никель формиатларининг никотинамид билан координацион бирикмаларининг рентгеноструктуравий тадқиқоти CuK α -нурланиш қўлланилган ҳолда CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) дифрактометрида амалга оширилди.

Кобальт (II) ва никель (II) формиатларининг никотинамидли координацион бирикмаларининг монокристаллари мос металл формиати сувли эритмасига никотинамид киритилиши орқали олинди. Бунда 1 моль металл формиатига 3 моль никотинамид тўғри келган. Никотинамид тўлиқ еригандан кейин эритма хона температурасида қолдирилган. Эритма аста секин буғланиб боргани билан бир неча кундан кейин ундан мос координацион бирикманинг кристаллари ажралиб чиқади. Кристаллар эритмадан ажратиб олиниб оз миқдордаги совуқ сувда ювилган.



Янги аралаш амидли координацион бирикмалар синтези қуйидаги схема бўйича амалга оширилган:



Диссертациянинг “**Физик-кимёвий тадқиқотларнинг натижалари**” деб номланган 3 бобида синтез қилинган бирикмалар тузилишини замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида тадқиқ қилиш натижалари ва уларнинг тузилишини квант-кимёвий ҳисоблашлар муҳокама қилинган.

Кобальт ва никель формиатларининг никотинамид билан координацион бирикмалари тузилишининг кристаллографик характеристикалари 1-жадвалда келтирилган. [Co(HCO₂)₂(NC₅H₄CONH₂)₂(H₂O)₂] (I) ва [Ni(HCO₂)₂(NC₅H₄CONH₂)₂(H₂O)₂] (II) бирикмалари (1-расм) бир бирига изоструктуравий бўлиб нейтрал комплекслардан иборат (КС = 6), буларнинг таркибида металл атоми иккита никотинамид молекуласи билан азот

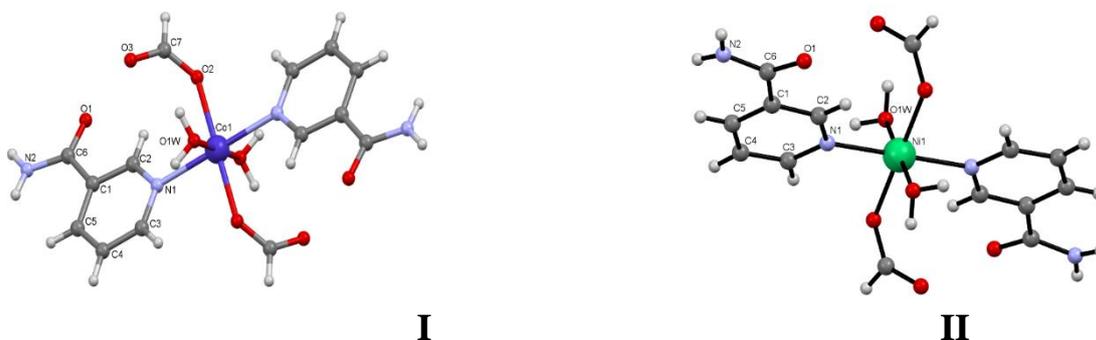
гетероатомлари орқали, иккита сув молекулалари ва иккита монодатат формиат гуруҳлари билан боғланган. Координацион полиэдр қийшайган октаэдрдан иборат бўлиб, унда никотинамид молекулалари азот гетероатомлари транс-ҳолатда жойлашган.

1-Жадвал

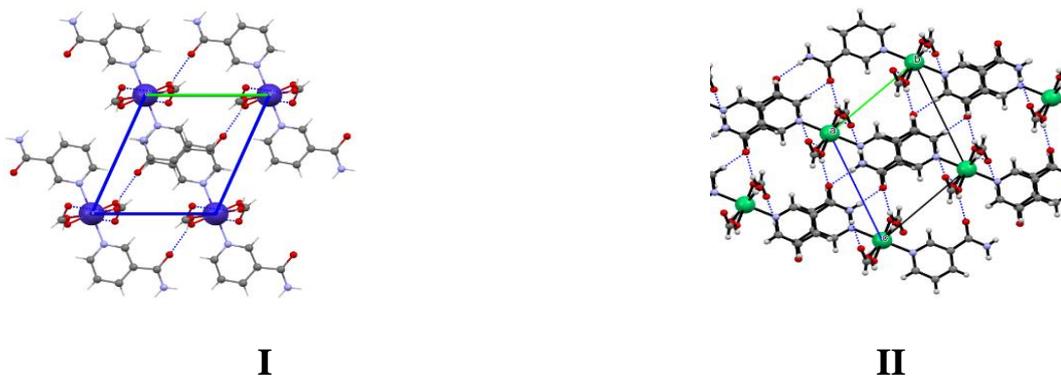
Со (II) ва Ni (II) формиатларининг никотинамид билан координацион бирикмалари тузилишининг кристаллографик характеристикалари

Бирикма	I	II
Эмпирик формула	$C_{14}H_{18}CoN_4O_8$	$C_{14}H_{18}NiN_4O_8$
Молекуляр масса	429,25	429,03
Сингония	Триклин	Триклин
Фазовий гуруҳ	P-1 (№ 2)	P-1 (№ 2)
a , Å	7,2857(4)	7,2824(4)
b , Å	7,4540(6)	7,4749(3)
c , Å	8,7274(7)	8,6572(4)
α , град.	110,165(7)	110,747(4)
β , град.	100,586(6)	99,950(4)
γ , град.	96,345(5)	96,858(4)
V , Å ³	429,51(6)	425,64(4)
$\rho_{\text{ввч}}$, Г/см ³	1,66	1,674
Нурланиш, Å	CuK α , 1,54184	CuK α , 1,54184

Комплексадаги никотинамид молекулалари ва формиат гуруҳлари, ҳамда никотинамид молекулалари ва сув молекулалари ўртасида ички комплекс водород боғланишлар амалга ошади.



1-Расм. I ва II бирикмаларининг тузилиши



2-Расм. I ва II бирикмалар кристалл панжараларининг элементар ячейкаси

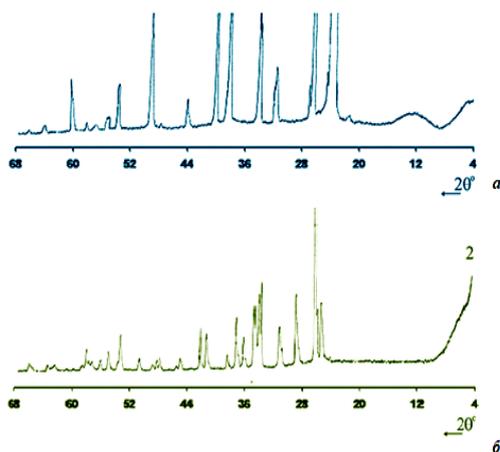
Комплекслар кристаллда кўп сондаги водород боғланишлар орқали ушланиб туради (2-расм).

Синтез қилинган аралаш амидли координацион бирикмаларнинг индивидуаллигини исботлаш мақсадида рентгенфазавий анализ ўтказилди.

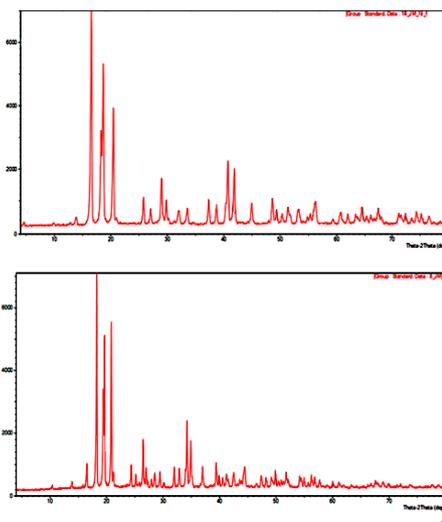
2-Жадвал

Карбамид, никотинамид эркин молекулалари ва уларнинг никель (II) формиат билан аралаш координацион бирикмасининг текисликлараро масофалари ва нисбий интенсивликлари

CO(NH ₂) ₂		NC ₅ H ₄ CONH ₂		Ni(HCO ₂) ₂ ·K·NA·2H ₂ O	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
3.96	92	6.45	67	5.35	43
3.00	26	4.78	19	4.23	30
2.80	86	4.19	63	4.12	45
2.50	100	3.97	19	4.04	100
1.980	90	3.61	100	3.95	46
1.827	68	3.38	81	3.86	63
1.665	97	2.66	15	3.80	26
1.258	22	2.24	19	3.62	46
-	-	-	-	3.50	24
-	-	-	-	3.31	34

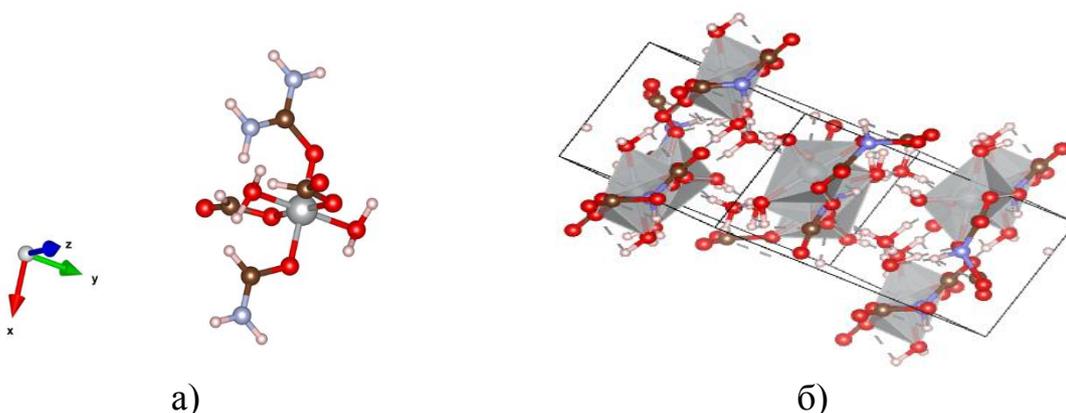


3-Расм. Рентгенограммлар: а - (NH₂)₂CO, б - (NH₂)₂CS, в - Ni(HCO₂)₂ и г - Ni(HCO₂)₂·K·TK



Ацетамид (5,58 (100)), карбамид (3,98 (100)), тиокарбамид (4,30 (100)), никотинамид (5,92 (100)) эркин молекулалари ва янги аралаш амидли комплексларнинг спектрларидаги текисликлараро масофалари (d, Å) ва чизиқлар нисбий интенсивликларини (I, %) солиштириш буларнинг тузилиши орасида анча фарқ борлигини кўрсатади. Бу ҳолат синтез қилинган координацион бирикмалар тузилишининг индивидуаллиги тўғрисида хулоса чиқариш имконини беради (2-жадвал, 3-расм).

Ni(HCO₂)₂·K·FA·2H₂O бирикмасининг рентгенограмма маълумотларини FullProf программасида қайта ишлаш ёрдамида бирикманинг структурасини аниқлашга муваффақ бўлинди. Натижалар шуни кўрсатдики, бирикма координацион сони 6 бўлган нейтрал комплекслардан иборат (4-расм).



4-Расм. Ni(HCO₂)₂·K·FA·2H₂O бирикмасининг структураси ва кристалл панжараси

Комплекс таркибида металл атоми иккита сув молекуласи, иккита формиат гуруҳи, битта карбамид молекуласи ва битта формамид молекуласи билан бириккан. Бундан аралаш амидли координацион бирикмаларнинг тузилиши бир хил амидли бирикмаларники каби бўлади деган хулосага келиш мумкин.

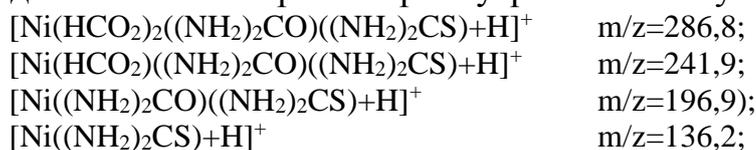
3-Жадвал

Ni(HCO₂)₂·K·FA·2H₂O бирикмасининг кристаллографик параметрлари

Формула	[Ni(C ₄ H ₁₂ N ₃ O ₈)]	Кристалл ўлчами, мм	0.27x0.11x0.16
Молекуляр масса	289	T, °K	293
Сингония	Моноклиник	θ, °	0.63
a, Å	9.4267(9)	Интервал h,k,l	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18
b, Å	12.6331(11)	β	83.543(2)
c, Å	14.2598(15)	V, Å³	1498.80(5)

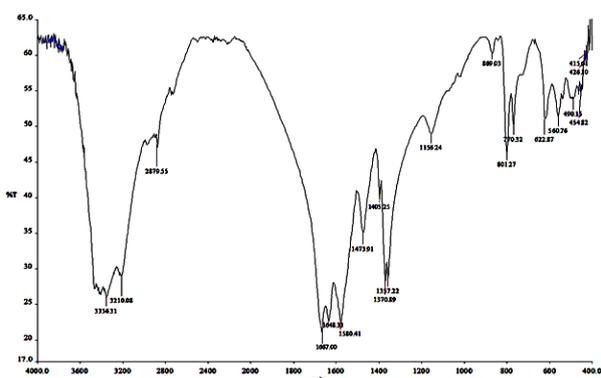
Ni(HCO₂)₂·K·FA·2H₂O бирикмаси моноклиник сингонияда кристалланади, кристаллдаги комплекслар водород боғланишлар орқали боғланиб турадилар. 3-Жадвалда бирикманинг кристаллографик параметрлари келтирилган.

Синтез қилинган координацион бирикмаларнинг молекуляр массаларини аниқлаш ҳамда молекуляр массаларнинг қийматлари асосида уларнинг таркибини аниқлаштириш мақсадида хроматомасс-спектрометрик таҳлил ўтказилди. Никель формиатнинг тиокарбамид ва карбамид билан комплекс бирикмасининг хроматомасс-спектрида m/z қиймати турлича бўлган бир нечта интенсив пиклар кузатилиб, энг интенсив пиклар 286,8; 241,9; 149,8; 136,3 ва 196,9 қийматларга эга (5-расм). Ушбу қийматлар қуйидаги комплекслар ионларга тўғри келиши мумкин:

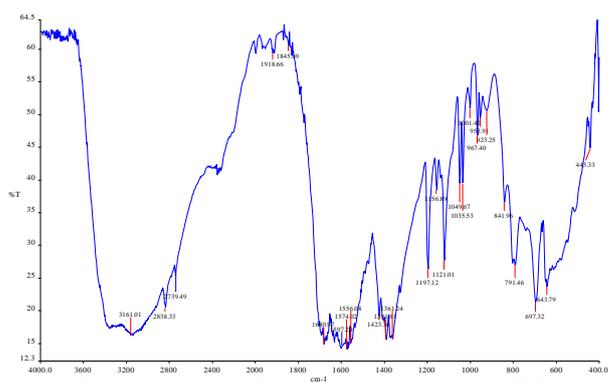


32 cm^{-1} ни ташкил этади. Шу вақтнинг ўзида CN боғининг валент тебранишлари частотаси формамид учун ўртача 9 – 43 cm^{-1} га, ацетамид учун ўртача 3 – 45 cm^{-1} ва карбамид учун ўртача 10 – 27 cm^{-1} га ошади. Бундай кузатишлар кўрсатилган амидларнинг марказий атомга карбонил гуруҳи кислород атоми орқали координацияланишини билдиради (4-жадвал).

Никотинамид тутувчи аралаш амидли комплексларнинг ИҚ спектрлари никотинамиднинг комплекс ҳосил қилувчи атомга азот гетероатоми орқали координацияланишини кўрсатади: ароматик пиридин ҳалқасининг тебраниш частоталари ўртача 40 cm^{-1} га камаяди, шунингдек, карбонил гуруҳи валент тебранишлари частоталари ҳам 9 – 39 cm^{-1} га ошади. Тиокарбамиднинг тиокарбонил гуруҳи учун характерли бўлган ютилиш полосаси (730 cm^{-1}) тиокарбамид тутган аралаш амидли координацион бирикмалар ИҚ спектрларида қуйи частоталар соҳасига 9–33 cm^{-1} га силжиган бўлса, CN боғининг валент тебранишлар ютилиш частотаси 4 – 36 cm^{-1} га юқори частоталар соҳасига силжиган бўлади. Ушбу маълумотлар тиокарбамиднинг марказий атомга олтингурут атоми орқали координацияланишини билдиради (6, 7-расмлар).



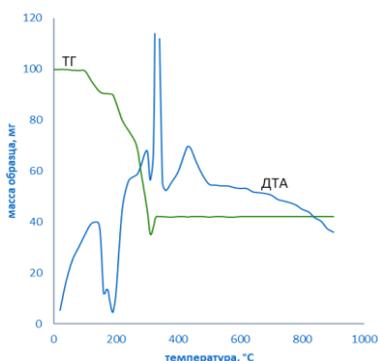
6-Расм. $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ИҚ спектри



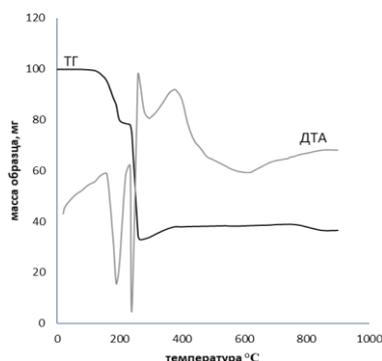
7-Расм. $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{TK} \cdot \text{NA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ИҚ спектри

Синтез қилинган бирикмаларнинг ИҚ спектрларида 761 – 843 cm^{-1} (ρ_T) ҳамда 509 – 658 cm^{-1} (ρ_w) частоталар оралиғида координацияланган сув учун хос бўлган сув молекулалари айланма деформацион (ρ_T) ва скелет тебранишлари (ρ_w) ютилиш полосалари кузатилади.

Дериватограммаларни таҳлил қилиш асосида қуйидаги хулосалар чиқарилган. Термолизнинг биринчи босқичида ўз таркибида сув тутувчи бирикмалар 80 – 250 $^{\circ}\text{C}$ оралиғида дегидратацияга учрайдилар (80 – 150 $^{\circ}\text{C}$ оралиғида ташқи сферадаги ва адсорбцион сув чиқиб кетса, 150 – 220 $^{\circ}\text{C}$ оралиғида ички сферадаги сувнинг ажралиши кузатилади). Термолизнинг иккинчи босқичида (200 – 350 $^{\circ}\text{C}$) координацияланган амидлар ажралиб парчланади, комплексларнинг парчланиши молекула органик қисмининг ёниши билан боради, бу эса қиздириш эгри чизиқларида кучли экзотермик эффект (максимумлар 350 – 450 $^{\circ}\text{C}$ оралиғида кузатилади) билан характерланади. Модда массасининг йўқотилиши 55 – 75 %ни ташкил этади.



8-Расм. $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
дериватограммаси



9-Расм. $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK}$
дериватограммаси

Дегидратация якунининг нисбатан юқори температурасига (150 – 220 °C) караганда сув комплексларнинг ички сферасига киради (5-жадвал).

5-Жадвал

Икки валентли кобальт, никель ва мис формиатларининг баъзи аралаш амидли координацион бирикмаларининг дифференциал-термик таҳлили натижалари

Бирикма	Температуралар оралиғи, °C	ДТА бўйича экстремум, °C	ТГ бўйича масса ўзгариши, %		Жараён
			Эксп.	Быч.	
$\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	130 – 160	150 (↓)*	11,35	11,87	Дегидратация
	160 – 310	260 (↓)	56,62	68,77	Лигандларининг ажралиши ва парчаланиши
	310 – 375	335 (↑)**	-5,59	-5,27	Комплекс органик қисмининг ёниши
	Массанинг камайиши умумий		73,56	75,37	Қолдиқ – CoO
$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$	70 – 160	120 (↓)	6,50	6,30	Дегидратация
	160 – 290	245 (↓)	43,33	41,67	Ацетамид ва карбамиднинг ажралиши ва парчаланиши
	290 – 410	310 (↓)	25,5	31,49	Формиат гуруғларининг ажралиши
	410 – 520	430 (↑)	-	-	Комплекс органик қисмининг ёниши
	Массанинг камайиши умумий		75,33	73,87	Қолдиқ – NiO
$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	70 – 185	150 (↓)	11,54	11,67	Дегидратация
	185 – 310	290 (↓)	62,82	67,74	Лигандларининг ажралиши ва парчаланиши
	320 – 370	340 (↑)	-3,13	-5,17	Комплекс органик қисмининг ёниши
	Массанинг камайиши умумий		71,23	74,24	Қолдиқ – CuO

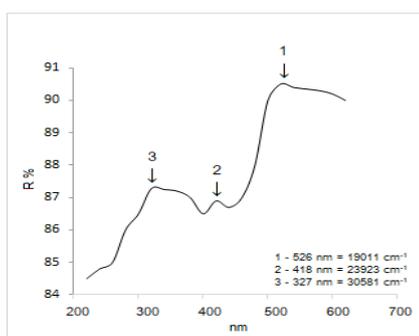
*(↓) – эндотермик эффект; **(↑) – экзотермик эффект

Синтез қилинган аралаш амидли координацион бирикмаларнинг тузилишини аниқлаш мақсадида уларнинг диффуз қайтарилиш электрон спектрлари (ДҚЭС) ўрганилди. Кобальт, никель ва мис формиатлари баъзи аралаш амидли координацион бирикмаларининг ДҚЭС таҳлил натижалари бирикмаларнинг тузилиши комплекс ҳосил қилувчи металл ва лигандлар табиатига боғлиқ эканлигини кўрсатди (6-жадвал).

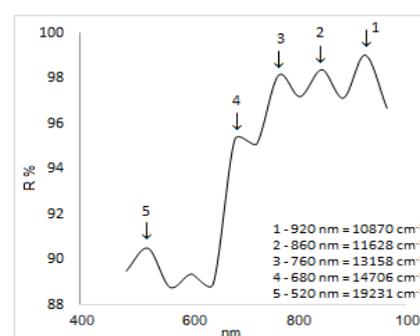
Кобальт, никель ва мис формиатларининг аралаш амидли координацион бирикмаларининг ДҚЭС маълумотлари

λ/ν , нм/см ⁻¹	Электрон ўтишлар	Координацион сон	Тузилиши
Ni(HCO₂)₂·FA·AA·2H₂O			
315 / 31746	n-O → d-Ni ²⁺	6	Тетрагонал эгрилашган октаэдр
426 / 23447	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P)		
752 / 13298	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (F)		
Ni(HCO₂)₂·AA·TK			
520 / 19231	³ T ₁ → ³ T ₁ (P)	4	Тетраэдр
860 / 11628			
920 / 10870			
Co(HCO₂)₂·AA·K·2H₂O			
327 / 30581	n-O → d-Co ²⁺	6	Октаэдр
526 / 19011	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{1g} (P)		
Cu(HCO₂)₂·AA·K·2H₂O			
787 / 12706	$z^2 \rightarrow x^2 - y^2$	6	Эгрилашган октаэдр
540 / 18519	$xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$		
673 / 14859			

Никель формиатнинг Ni(HCO₂)₂·AA·TK аралаш амидли бирикмасининг ДҚЭС спектрида (10-расм) ³T₁ → ¹E d – d ўтишига хос бўлган 920 нм (10870 см⁻¹), ҳамда ³T₁ → ³T₁(P) d – d ўтишига хос бўлган 860 нм (11628 см⁻¹), 520 нм (19231 см⁻¹) соҳаларда ютилиш полосалари кузатилади.



10-Расм. Co(HCO₂)₂·AA·K·2H₂O бирикмасининг ДҚЭС



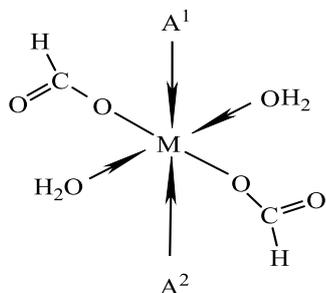
11-Расм. Ni(HCO₂)₂·AA·TK бирикмасининг ДҚЭС

Ушбу ўтишлар никель (II)нинг тетраэдрик комплекслари учун хос бўлиб, Ni(HCO₂)₂·AA·TK бирикмасининг ДҚЭС спектри унинг таркибидаги никель 4 га тенг бўлган координацион сонни намоён қилишини кўрсатади.

Кобальт формиатнинг ацетамид ва карбамид билан аралаш амидли бирикмаси Co(HCO₂)₂·AA·K·2H₂O нинг ДҚЭСида (расм 9) 526 нм ва 327 нм ларда ютилиш полосалари кузатилади. 526 нм (19011 см⁻¹) даги кенг ютилиш полосаси ⁴T_{1g}(F) → ⁴T_{1g}(P) d – d ўтишига ва кобальт (II) октаэдрик полиэдр ҳосил қилган олти координацион сонли ҳолатига тўғри келади. 327 нм (30581

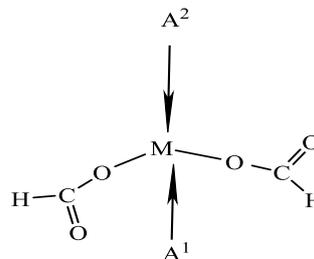
см⁻¹)даги ютилиш полосаси лиганд зарядининг металлга $O \rightarrow Co^{2+}$ ўтказилишига тўғри келади. Биз синтез қилган никель формиат аралаш амидли координацион бирикмаларида никель атоми лигандларга боғлиқ равишда 6 ёки 4 координацион сонларни намоён қилади.

Co (II), Ni (II) ва Cu (II) аралаш амидли координацион бирикмаларни физик-кимёвий тадқиқ қилишдан олинган натижалар асосида комплекслар учун қуйидаги тузилишлар таклиф этилди:



Октаэдрик комплекслар учун
M = Co (II), Ni (II), Cu (II)

ва



Тетраэдрик комплекслар учун
M = Co (II), Ni (II)

Дастлабки лигандлар ва синтез қилинган координацион бирикмаларнинг энергетик ва геометрик параметрларини квант кимёвий ҳисоблашлари ўтказилган.

7-Жадвал

Амид молекулаларидаги электрон зичликнинг квант кимёвий ҳисобланиши

Амид	$\delta_q N$	$\delta_q N^2$ (гетероатом)	$\delta_q O$	$\delta_q S$
AA	-0,450		-0,361	
К	-0,456 (-0,455)		-0,378	
FA	-0,420		-0,347	
TK	-0,427 (-0,427)			-0,281
NA	-0,446	-0,288	-0,345	

Мазкур ишда қўлланилган амидлар молекулаларида зарядларнинг тақсимланишини таҳлили ацетамид, карбамид ва формаид учун металл атомга координацияланиш маркази бу кислород атомлари эканлигини, тиокарбамид учун – бу олтингугурт атоми эканлиги ва никотинамид учун – бу азот гетероатоми эканлигини кўрсатди (7-жадвал).

Амидларнинг молекулаларидаги зарядларнинг тақсимланишини ҳисоблаш маълумотларидан келиб чиқиб ацетамид, карбамид ва формаид, шунингдек никотинамид комплекс ҳосил қилишда кислород атомлари орқали, тиокарбамид молекуласи эса олтингугурт атоми орқали координацияланиши тахмин қилиш мумкин. Бу тахмин синтез қилинган ацетамид, карбамид, формаид ва тиокарбамид тутувчи координацион бирикмаларнинг ИҚ спектрлари натижалари билан тасдиқланди.

Квант-кимёвий ҳисоблашлар асосида синтез қилинган бирикмалар учун координацион тугуннинг энг оптимал геометрияси аниқланди, боғ узунликлари, атомлардаги зарядларнинг қийматлари, ҳосил бўлиш иссиқликлари, юқори банд ва қуйи вакант молекуляр орбиталларнинг энергиялари ҳисобланди (8-жадвал). Синтез қилинган крмплексларнинг квант-кимёвий ҳисоблар асосида келтирилган геометрик тузилиши физик-кимёвий тадқиқотлар натижаларига мос келиши аниқланди.

8-Жадвал

Синтезланган бирикмаларнинг оптималлаштирилган параметрлари

№	Бирикма	Ҳосил бўлиш иссиқлиги, кЖ/моль	ЮБМО, Эв	ҚВМО, Эв	Δ
1.	$Ni(HCO_2)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot NC_5H_4CONH_2 \cdot 2H_2O$	-550,92	-7,60	-2,01	5,59
2.	$Co(HCOO)_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot (NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$	-400,29	-7,83	-1,95	5,88
3.	$Cu(HCOO)_2 \cdot (NH_2)_2CO \cdot C_6H_4N_2O \cdot 2H_2O$	-576,64	-8,40	-2,44	5,96
4.	$Ni(HCOO)_2 \cdot (NH_2)_2CO \cdot (NH_2)_2CS$	-548,79	-7,78	-0,31	5,47

Диссертациянинг “Синтез қилинган координацион бирикмаларнинг биологик активлигини ўрганиш” деб номланган 4 бобда синтез қилинган аралаш амидли бирикмаларнинг ўстирувчи стимуляторлик қобилияти ва ўткир заҳарлилигини ўрганиш натижалари келтирилган.

Янги бирикмаларнинг ўстириш активлигини ўрганиш 2020 йилда ЎзРФА УНКИ агрокимё лабораториясида ғўза уруғларида ўтказилди. Бунда максимал стимулловчи эффект шартли равишда $CuF \cdot AA \cdot ANK$ деб белгиланган мис формиатнинг ацетамид ва никотинамид билан ҳосил қилган аралаш амидли координацион бирикмаси қўлланилган вариантда кузатилди.

9-Жадвал

Комплекс бирикмаларни ғўза ўсимлигига қўллаш натижасидаги ҳосил кўрсаткичлари

№	Вариантлар	Пахта хом ашёсининг массаси, г/ 1 идиш			Жами		
		1 терим 21.09.20	2 терим 05.10.20	Жами	Кўрақлар сони, дона /идиш	Битта кўрақнинг оғирлиги, г	%
1	Назорат Т-86	56,5	21,38	77,88	24,00	3,25	100
2	№ 57 $CuF \cdot AA \cdot ANK$	84,5	15,22	99,72	26,00	3,84	128

Пахтани йиғиб олиш бўйича олинган натижалар 9-жадвалга киритилган бўлиб, булар синовдан ўтказилган ўсимликларнинг барча гуруҳларида пахта ҳосили фон ўсимликлари вариантыдаги (Т-86) ҳосил кўрсаткичларидан 28 %га юқори эканлигини кўрсатди.

Лабораторияда энг эффектив ўсиш стимулятори сифатида танлаб олинган $CuF \cdot AA \cdot ANK$ бирикмаси Хоразм вилояти Хонқа туманининг фермер хўжаликлари бир нечта пахта ҳамда буғдой далаларида (умумий майдони 27 га) ҳам синовдан ўтказилди. $CuF \cdot AA \cdot ANK$ стимуляторини

қўллаш пахта хом ашёси ва буғдой ҳосилини ушбу стимулятор қўлланилмаган далалардан олинган ҳосилга қараганда ўртача 5 % га оширилишига олиб келди.

Ўткир заҳарлилик ўрганиш стимуляторлик қобилияти бошқа синтезланган бирикмаларникидан юқори деб топилган $\text{Cu}\cdot\text{AA}\cdot\text{АНК}$ бирикмасида олиб борилди. Ўткир заҳарлиликни клиниколди тадқиқотлари натижалари асосида ўртача ўлим дозаси қиймати $\text{LD}_{50}=340$ мг/кг ҳисобланган бўлиб, бу қиймат ушбу бирикмани заҳарлиликнинг учинчи “Нисбатан зарарсиз” синфига киритишга имкон берди.

ХУЛОСА

1. Илк бор кобальт (II), никель (II) и мис (II) формиатларининг формаид, ацетаид, карбаид, тиокарбаид, никотинаид билан аралаш амидли координацион бирикмаларини эритмада синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилди ва 22 янги бирикма олинди.

2. Квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали полифункционал лигандларнинг электрон тузилиши ўрганилди ва уларнинг 3d-металлар билан афзал координацияланиш марказлари аниқланди. Минимал ҳосил бўлиш иссиқлиги принциpidан келиб чиққан ҳолда лигандлар ва синтез қилинган комплекс бирикмалар учун тузилиши, координацион тугун геометрияси, боғ узунликлари ва атомларда зарядлар тақсимоти ҳисобланди.

3. Физик-кимёвий тадқиқотлар орқали металл ва амидлар ўртасидаги координацион боғларнинг ҳосил бўлишида кислород (формаид, ацетаид ва карбаид), олтингугурт (тиокарбаид) ва азот гетероатоми (никотинаид) иштирок этиши ва формиат гуруҳлари монодентат координацияланиши исботланди.

4. Синтез қилинган бирикмаларнинг термик барқарорлиги аниқланди. Олинган комплекслар термик характеристикалари бирикма таркиби, лигандлар ва металл табиати, ҳамда металл-лиганд боғининг мустаҳкамлигига боғлиқ эканлиги кўрсатилди.

5. Илк бор рентгеноструктуравий таҳлил ёрдамида $[\text{M}(\text{HCO}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) таркибли янги координацион бирикмалар тузилиши аниқланди ва натижалар Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига киритилди.

6. Мис формиатнинг ацетаид ва никотинаид билан аралаш амидли бирикмаси $[\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ шартли $\text{Cu}\cdot\text{AA}\cdot\text{АНК}$ номи билан қишлоқ хўжалиги ўсимликлари учун кам заҳарли полифункционал таъсирли стимулятор сифатида тавсия этилди.

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

УРГЕНЧСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЖУМАНИЯЗОВА МУКАДДАС ЭГАМБЕРДИЕВНА

**СМЕШАННОАМИДНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ФОРМИАТОВ РЯДА 3d-МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам**

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.2.PhD/К170

Диссертация выполнена в Ургенчском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.ik-kimyo.nuu.uz и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.

Научный руководитель:

Азизов Тохир Азизович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Рафиков Адхам Салимович
доктор химических наук, профессор

Кадирова Зухра Чингизовна
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:

Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «29» 12 2021 года в «10⁰⁰» часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел: (998 71) 227-12-24; факс: (998 71) 246-53-21, 246-02-24. e-mail: d.gafurova@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №154 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел: (998 71) 227-12-24; факс: (998 71) 246-53-21, 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru

Автореферат диссертации разослан «17» 12 2021 года.

(реестр протокол рассылки №24 от 17 12 2021 года).


З.А. Сманова
Председатель Научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор
Д.А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению учёных степеней, д.х.н.
Ш.А. Кадирова
Председатель Научного семинара при
Научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Во всем мире получение и определение свойств комплексных соединений микроэлементов с органическими лигандами, содержащими кислород, серу, азот имеет важное практическое значение. В настоящее время применение таких металлокомплексных соединений в качестве стимуляторов в сельском хозяйстве, биологически активных веществ в медицине, антиоксидантов способствует достижению высокой степени производительности

По всему миру проводятся многочисленные исследования по оптимизации условий синтеза эффективных биологически активных соединений и стимуляторов. В этой связи обоснование научных решений по созданию стимуляторов, повышающих урожайность, ускоряющих физиологические процессы сельскохозяйственных культур, в частности, разработка оптимальных условий по синтезу комплексных соединений формиатов 3d-металлов с различными амидами; определение их состава и свойств, механизма координации лигандов центральным атомом и природы образовавшейся связи между ними, а также физико-химических свойств синтезированных соединений являются важнейшими задачами.

В нашей Республике спектр производимых в сельскохозяйственном производстве культур, наличие больших территорий сельскохозяйственных земель в Узбекистане предполагает все еще использование средств защиты, стимуляторов роста растений, минеральных удобрений. В “Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан” намечены важные задачи по «динамичному развитию сельскохозяйственного производства, дальнейшему укреплению продовольственной безопасности страны, расширению производства экологически чистой продукции, значительному повышению экспортного потенциала аграрного сектора». В связи с этим важное значение имеют научно-практические исследования, направленные на приемлемый синтез новых биологически активных веществ, содержащих в своём составе микроэлементы, вместе с тем безопасных и не загрязняющих окружающую среду.

Результаты исследования данной диссертации в определенной мере послужит для осуществления задач, предусмотренных в Указе Президента УП-4947 от 7 февраля 2017 года “О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан”, а также в Постановлениях Президента ПП-3983 от 25 октября 2018 года “О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан”, ПП-4805 от 12 августа 2020 года “О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям “Химия” и “Биология” и других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Данное исследование выполнено в

соответствии с приоритетным направлением VII «Химическая технология и нанотехнология» развития науки и технологий в республике.

Степень изученности проблемы. Научно-исследовательские работы, посвященные синтезу, установлению состава, строения, реакционной способности и биологических свойств, термическому анализу комплексных соединений карбоксилатов ряда металлов с органическими лигандами проводились многими учеными как за рубежом, так и в нашей республике.

Химии металлоамидных комплексов посвящены работы зарубежных ученых Hay B.P, Hancock R.D, Clement O., Sandrone G., Dixon D.A., Zhu Z.-Y., Zhang D.-C., Lin Z.-J., Patrovsky V. Российскими учеными Савинкиной Е.В., Голубевым Д.В., Замилацковым И.А., Аликберовой Л.Ю., Головневым Н.Н., Лешок А.А., Трифионовым А.А., Басаловым И.В. и другими изучены свойства и строение ряда комплексов амидов с редкоземельными металлами, а также иодидами некоторых d-металлов.

В нашей республике над синтезом и исследованием биологически активных веществ на основе комплексных соединений с органическими лигандами работают научная школа акад. Парпиева Н.А., Шарипов Х.Т., Умаров Б.Б., Шабилалов А.А., Ходжаев О.Ф., Хакимова Х.Х. и другие ученые.

Вместе с тем к началу данной исследовательской работы в литературе имелись данные о механохимическом синтезе амидных комплексов карбоксилатов различных металлов, но имелось мало материалов о получении и изучении строения амидных комплексов формиатов d-металлов и отсутствовали сведения о получении и изучении их смешанноамидных координационных соединений.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального проекта АМ-ФЗ-2017102347 «Изучение способа получения и освоение бактерицидных материалов, содержащих нанометаллы на основе гидролизованного фиброина» (2017-2019 гг.) в плане научно-исследовательских работ Ургенчского государственного университета.

Целью исследования является разработка условий синтеза, некоторых смешанноамидных координационных соединений формиатов двухвалентных кобальта, никеля и меди, определение их строения и свойств.

Задачи исследования:

синтез смешанноамидных комплексных соединений формиатов двухвалентных кобальта, никеля и меди в растворе;

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

расчет геометрических, энергетических параметров смешанноамидных координационных соединений формиатов кобальта (II), никеля (II), меди (II) на основе современных квантово-химических методов;

оценка биологической активности синтезированных координационных соединений.

Объектами исследования являются смешанноамидные координационные соединения формиатов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с формамидом, ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом и никотинамидом.

Предметом исследования являются индивидуальность, состав, строение, физико-химические и биологические новых координационных соединений.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы методы спектрофотометрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, хроматомасс-спектрометрии, дифференциально-термического анализа, электронной спектроскопии диффузного отражения, рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые получены и методом рентгеноструктурного анализа доказана структура однородноамидных координационных соединений формиатов кобальта и никеля с никотинамидом;

впервые синтезировано 22 новых смешанноамидных координационных соединения, установлены их строение и термические свойства;

впервые создан новый стимулятор полифункционального действия, ускоряющий рост хлопчатника и повышающий урожайность;

с помощью квантово-химических методов определены геометрические и энергетические параметры, распределение зарядов на атомах, геометрия и реакционная способность лигандов и синтезированных соединений.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены условия синтеза смешанноамидных координационных соединений формиатов кобальта (II), никеля (II), меди (II) в водных растворах;

данные о строении двух координационных соединений диаквабис(формиато)-бис(придин-3-карбоксамид)-кобальта и диаквабис(формиато)-бис(придин-3-карбоксамид)-никеля внесены в Кембриджскую базу кристаллографических данных;

создан малотоксичный и эффективный стимулятор полифункционального действия для хлопчатника $\text{CuF} \cdot \text{AA} \cdot \text{АНК}$.

Достоверность результатов исследования доказана такими современными методами исследования, как ИК-спектроскопия, рентгенофазовый, элементный, дифференциально-термический анализ, электронная спектроскопия диффузного отражения, биологический анализ и квантово-химический расчет. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в определении оптимальных условий синтеза смешанноамидных координационных соединений формиатов Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с некоторыми

амидами и установлении на основе современных физико-химических методов состава, строения и свойств полученных комплексных соединений.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке метода получения смешанноамидных координационных соединений формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) в водных растворах и на их основе создан новый стимулятор роста растений.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу и определению физико-химических и биологических свойств новых смешанноамидных координационных соединений формиатов двухвалентных кобальта, никеля и меди:

параметры кристаллических структур координационных соединений формиатов кобальта и никеля с никотинамидом, определенные методом рентгеноструктурного анализа, внесены в Кембриджскую базу кристаллографических данных (The Cambridge Crystallographic Data Centre, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/mystructures>, CCDC № 2081143 ва № 2092828). В результате появилась возможность синтезировать и характеризовать подобные соединения;

внедрен в практику на полях фермерских хозяйств Хорезмской области (справка № 02/025-2763 Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан от 30 июня 2021 года). В результате применения стимулятора CuФ·AA·АНК при посеве хлопчатника, появилась возможность ускорить прорастание растений на 2-3 дня, развитие хлопчатника во всех фазах по сравнению с контролем, сократить сроки формирования и созревания урожая на 3-5 дней и увеличить урожайность на 5 %;

полученные смешанноамидные координационные соединения использовались в фундаментальном проекте ФА-Ф7-010 “Энергетика, строение и расположение молекулярных кластеров на поверхности решеток цеолитов типа наноструктурного фозажита” для определения механизма сорбции координационных соединений (справка № 4/1255-1780 Академии наук Республики Узбекистан от 17 июня 2021 г.). В результате выявлены возможности изучения ионно-молекулярных особенностей координационных соединений с различным строением и активными центрами

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были доложены и обсуждены в 7 конференциях, в том числе в 2 международных и в 5 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них 4 научных статей, в том числе 1 в зарубежном и 3 в республиканских журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследований, описаны объекты и предмет исследований, показано соответствие исследований с приоритетными направлениями развития науки и технологии в Республике 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 **«Синтез и исследование координационных соединений солей металлов с амидами (литературный обзор)»** приведен обзор научных работ по синтезу и установлению строения амидных и тиоамидных комплексов различных металлов. Проанализированы имеющиеся данные о составе и строении соединений, закономерности изменения строения комплексных соединений в зависимости от природы лигандов и комплексообразователя.

Во второй главе диссертации **«Получение и методы исследования смешанноамидных координационных соединений формиатов двухвалентных кобальта, никеля и меди (экспериментальная часть)»** описаны синтез и методы исследования состава и строения смешанноамидных координационных соединений формиатов Co (II), Ni (II) и Cu (II) с некоторыми амидами: ацетамидом, карбамидом, формамидом, тиокарбамидом и никотинамидом, а также однородноамидных координационных соединений формиатов двухвалентных кобальта и никеля с никотинамидом.

Количество металлов в синтезированных соединениях определяли спектрофотометрически на спектрофотометре UV-1800 фирмы Shimadzu. Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы проводили на приборе EuroEA3000 CHNS-O Analyzer (Италия).

Хроматомасс-спектры веществ, используя масс-спектрометр 6420 Triple Quad LC/MS (Agilent Technologies, USA).

Рентгенограммы снимались на установке ДРОН-3,0 с Cu-антикатодом.

ИК спектры записывали на спектрометре IRTraser – 100 фирмы «Shimadzu», а также на спектрометре “FTIR system 2000” фирмы Perkin-Elmer.

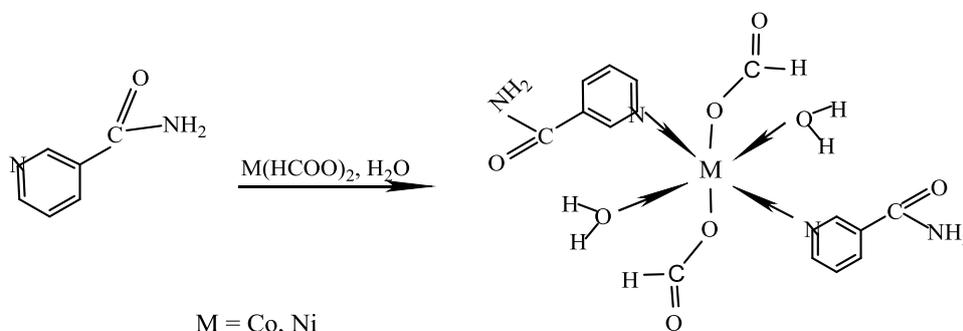
Термогравиметрические исследования синтезированных соединений проводились на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей.

Электронные спектры диффузного отражения записывали на спектрофотометре UV-2600 фирмы Shimadzu, в области 100 – 900 нм.

Первичные модели лигандов и смешанноамидных координационных соединений составлены с помощью программ Avogadro и GaussView.

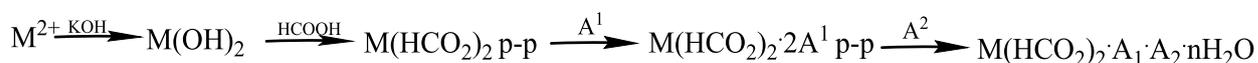
Рентгеноструктурное исследование никотинамидных координационных соединений формиатов кобальта и никеля проводилось на дифрактометре CCD Xcalibur Ruby (Oxford Diffraction) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Монокристаллы никотинамидных координационных соединений формиатов кобальта (II) и никеля (II) получены введением никотинамида в водный раствор формиата соответствующего металла в расчете на 1 моль формиата металла 3 моль никотинамида.



После полного растворения никотинамида раствор оставляли при комнатной температуре. При постепенном выветривании раствора из него через несколько дней выпадают кристаллы соответствующего координационного соединения. Кристаллы отделяли от раствора и промывали небольшим количеством холодной дистиллированной воды.

Синтез новых смешанноамидных координационных соединений проводили по следующей схеме:



В третьей главе диссертации «**Результаты физико-химических исследований**» приведены и обсуждены результаты исследования строения синтезированных соединений с помощью современных физико-химических методов и квантово-химические расчеты их структуры.

Таблица 1

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры комплексов формиатов Co (II) и Ni (II) с никотинамидом

Соединение	I	II
Эмпирическая формула	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_8$	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NiN}_4\text{O}_8$
Молекулярная масса	429,25	429,03
Сингония	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P-1 (№ 2)	P-1 (№ 2)
a , Å	7,2857(4)	7,2824(4)
b , Å	7,4540(6)	7,4749(3)
c , Å	8,7274(7)	8,6572(4)
α , град.	110,165(7)	110,747(4)
β , град.	100,586(6)	99,950(4)
γ , град.	96,345(5)	96,858(4)
V , Å ³	429,51(6)	425,64(4)
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1,66	1,674
Излучение, Å	$\text{CuK}\alpha$, 1,54184	$\text{CuK}\alpha$, 1,54184

Кристаллографические характеристики и уточнение структуры координационных соединений формиатов кобальта и никеля с никотиномидом представлены в таблице 1. Соединения $[\text{Co}(\text{HCO}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**I**) и $[\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**II**) (рис. 1) изоструктурны и состоят из нейтральных комплексов (КЧ = 6), в составе которых атом металла связан с двумя молекулами никотинамида через гетероатомы азота, двумя молекулами

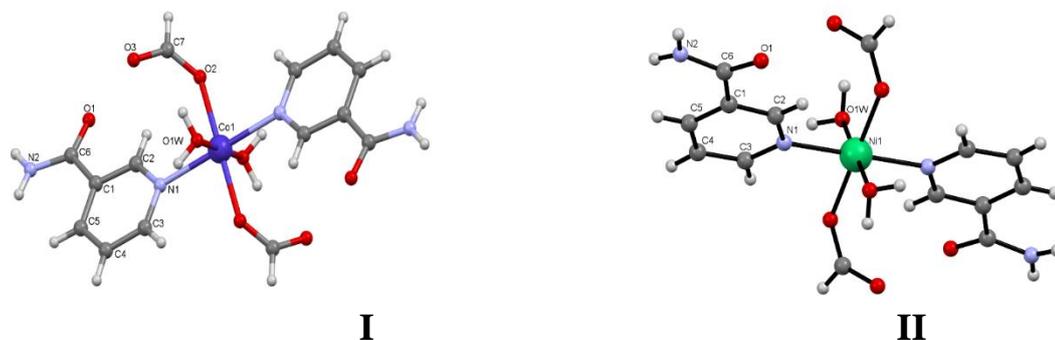


Рис. 1. Структуры соединений: **I** и **II**.



Рис. 2. Элементарная ячейка кристаллической решетки соединений **I** и **II**

воды и двумя монодентатными формиатными ионами. Координационный полиэдр – искаженный октаэдр с транс-расположением гетероатомов азота молекул никотинамида. Между молекулами никотинамида и формиатными ионами, а также между молекулами никотинамида и молекулами воды в комплексе реализуются внутрикомплексные водородные связи. Комплексы в кристаллах удерживаются многочисленными водородными связями (рис. 2).

Для установления индивидуальности синтезированных смешанноамидных координационных соединений был проведен рентгенофазовый анализ. Сравнение основных межплоскостных расстояний (d , Å) и относительных интенсивностей (I , %) линий в спектрах свободных молекул ацетамида (5,58 (100)), карбамида (3,98 (100)), тиокарбамида (4,30 (100)), никотинамида (5,92 (100)) и новых смешанноамидных комплексов показывает существенное различие между ними. Это позволяет сделать вывод об индивидуальности строения синтезированных координационных соединений (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий свободных молекул карбамида, никотинамида и их смешанного координационного соединения с формиатом никеля (II)

CO(NH ₂) ₂		NC ₅ H ₄ CONH ₂		Ni(HCO ₂) ₂ ·K·NA·2H ₂ O	
d, Å	I, %	d, Å	I, %	d, Å	I, %
3.96	92	6.45	67	5.35	43
3.00	26	4.78	19	4.23	30
2.80	86	4.19	63	4.12	45
2.50	100	3.97	19	4.04	100
1.980	90	3.61	100	3.95	46
1.827	68	3.38	81	3.86	63
1.665	97	2.66	15	3.80	26
1.258	22	2.24	19	3.62	46
-	-	-	-	3.50	24
-	-	-	-	3.31	34

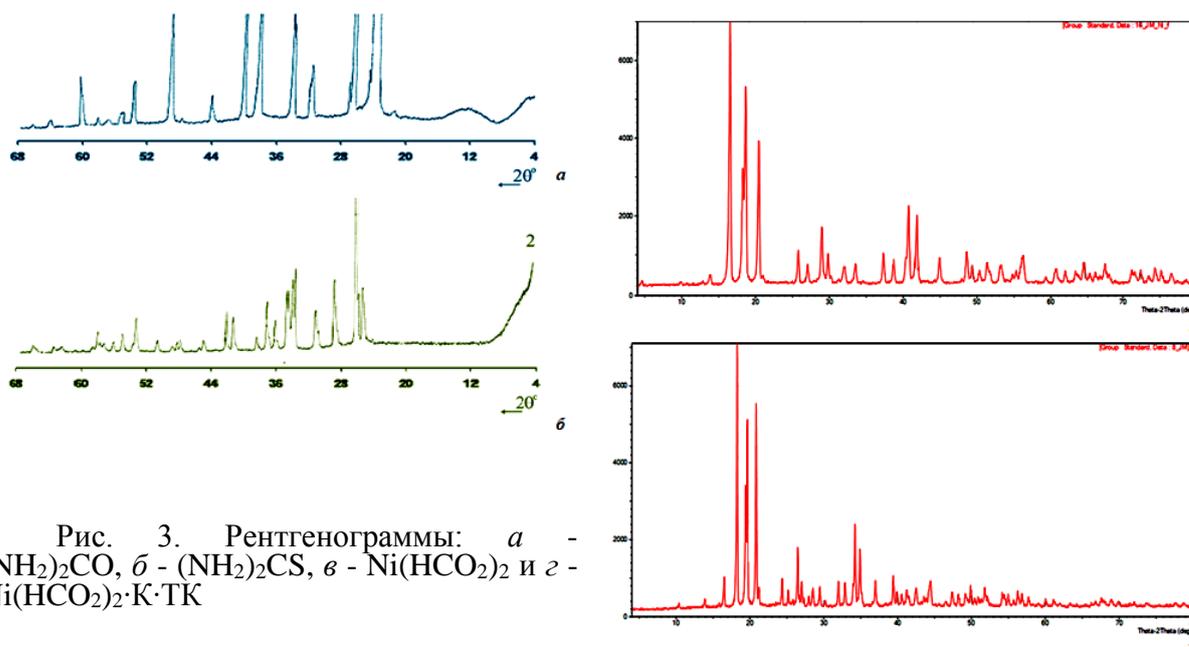


Рис. 3. Рентгенограммы: *a* - (NH₂)₂CO, *б* - (NH₂)₂CS, *в* - Ni(HCO₂)₂ и *г* - Ni(HCO₂)₂·K·TK

С помощью обработки данных рентгенограммы соединения Ni(HCO₂)₂·K·FA·2H₂O в программе FullProf удалось установить структуру соединения. Результаты показали, что соединение состоит из нейтральных комплексов с координационным числом 6 (рис. 4).

Атом металла в составе комплекса связан с двумя молекулами воды, двумя формиатными группами, одной молекулой карбамида и одной молекулой формамида. Из этого можно сделать вывод, что строение смешанноамидных соединений аналогично строению однородноамидных соединений. Соединение Ni(HCO₂)₂·K·FA·2H₂O кристаллизуется в моноклинной сингонии, комплексы в кристалле связаны посредством водородных связей. В таблице 3 приведены кристаллографические параметры соединения.

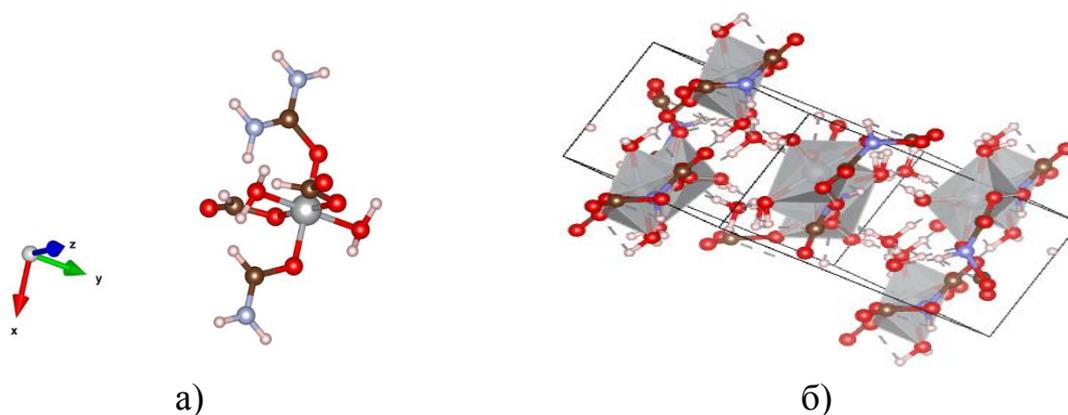


Рис. 4. Структура и кристаллическая решетка соединения $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{FA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 3

Кристаллографические параметры соединения $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{FA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Формула	$[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_8)]$	Кристалл ўлчами, мм	0.27x0.11x0.16
Молекулярная масса	289	T, °K	293
Сингония	Моноклинная	θ, °	0.63
a, Å	9.4267(9)	Интервал h,k,l	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18
b, Å	12.6331(11)	β	83.543(2)
c, Å	14.2598(15)	V, Å³	1498.80(5)

Для определения молекулярных масс синтезированных координационных соединений и установления их состава на основе значений молекулярных масс был проведен их хроматомасс-спектрометрический анализ.

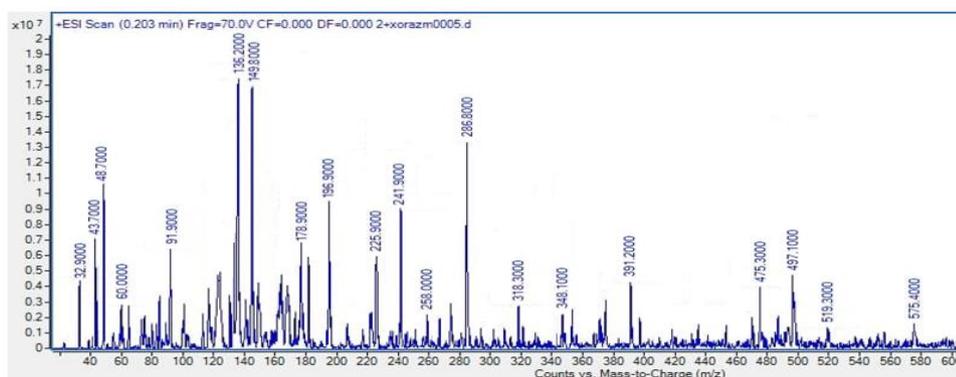
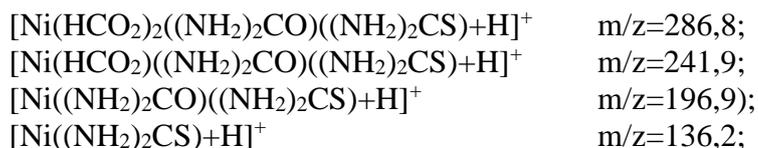


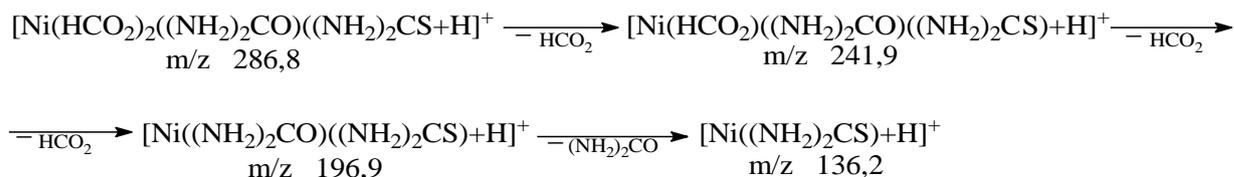
Рис. 5. Хроматомасс-спектр соединения $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{K} \cdot \text{TK}$

В хроматомасс-спектре комплексного соединения формиата никеля с тиокарбамидом и карбамидом наблюдается несколько интенсивных пиков с различным значением m/z , самые интенсивные имеют значения 286,8; 241,9;

149,8; 136,3 и 196,9 (рис. 5). Эти значения можно отнести к молекулярным массам комплексных ионов:



Анализируя подобным образом значения наиболее интенсивных пиков, соответствующих наиболее стабильным фрагментам комплексов, можно предположить следующий путь фрагментации комплексного соединения:



Анализ хроматомасс-спектров полученных координационных соединений указывает на образование смешанноамидных комплексов. Относительные молекулярные массы, определенные на основе хроматомасс-спектрометрии соответствуют результатам элементного анализа и молекулярным массам, вычисленным на основе выведенных брутто-формул синтезированных смешанноамидных соединений.

При сравнении ИК спектров синтезированных соединений с ИК спектрами исходных веществ наблюдались смещения характеристических частот амидов и формиатов. В ИК спектрах смешанноамидных координационных соединений, содержащих формиамид, ацетамид, карбамид, частоты валентных колебаний карбонильной группы смещаются в низкочастотную область.

Таблица 4

Характеристические частоты поглощения некоторых амидов, формиатов, а также их смешанноамидных координационных соединений

Соединение	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\rho_{\text{r}}(\text{H}_2\text{O})$	$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
HCONH_2	1316	1709					
CH_3CONH_2	1396	1670					
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	1464	1685					
$\text{Co}(\text{HCO}_2)_2$			1556	1378			
$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2$			1556	1379			
$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2$			1556	1378			
$\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1405; 1474	1648; 1667	1580	1370	770	622	426
$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{FA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1359; 1483	1666; 1681	1567	1377	835	597	484
$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{FA} \cdot \text{AA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1354; 1440	1660; 1684	1587	1378	772	569	489

Такое смещение составляет для формиамаида 11 – 27 см^{-1} , для ацетамидида 3 – 45 см^{-1} и для карбамидида 14 – 32 см^{-1} . В то же время частота валентных колебаний связи CN повышается в среднем на 9 – 43 см^{-1} для формиамаида, 3 – 45 см^{-1} – для ацетамидида и 10 – 27 см^{-1} – для карбамидида. Эти наблюдения указывают на координацию указанных амидов к центральному атому через атом кислорода карбонильной группы (табл. 4).

ИК спектры никотинамидсодержащих смешанноамидных комплексов указывают на координацию никотинамида к атому-комплексообразователю через гетероатом азота: частоты колебаний ароматического пиридинового кольца уменьшаются в среднем на 40 см^{-1} , так же увеличиваются и частота валентных колебаний карбонильной группы на $9 - 39\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения, характерная для тиокарбонильной группы тиокарбамида (730 см^{-1}), в ИК спектрах тиокарбамидсодержащих смешанноамидных координационных соединений смещена в сторону низких частот на $9-33\text{ см}^{-1}$, частота поглощения валентных колебаний CN-связи смещена в область более высоких частот на $4 - 36\text{ см}^{-1}$. Эти данные указывают на координацию тиокарбамида центральным атомом через атом серы (рис. 6 и 7).

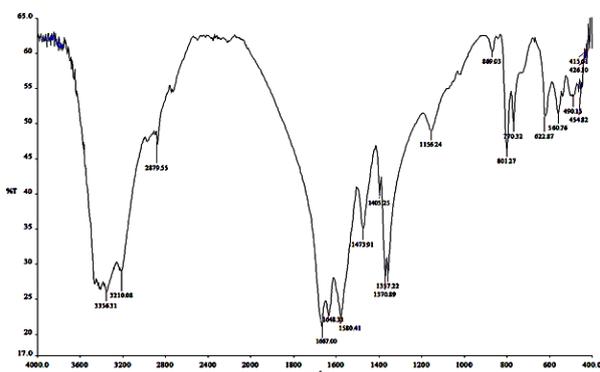


Рис. 6. ИК спектр
 $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

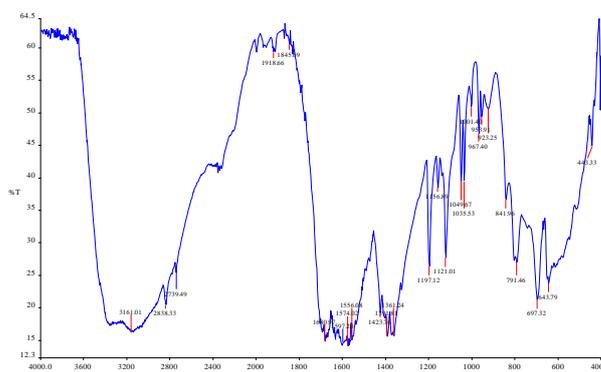


Рис. 7. ИК спектр
 $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{TK} \cdot \text{NA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В ИК спектрах большинства синтезированных соединений в интервале частот $761 - 843\text{ см}^{-1}$ (ρ_r) и $509 - 658\text{ см}^{-1}$ (ρ_w) прослеживаются полосы поглощений крутильно-деформационных (ρ_r) и скелетных колебаний (ρ_w) молекул воды, которые характерны для координированной воды.

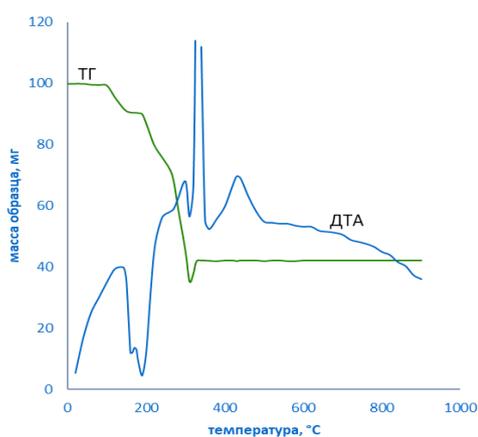


Рис. 8. Дериватограмма
 $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

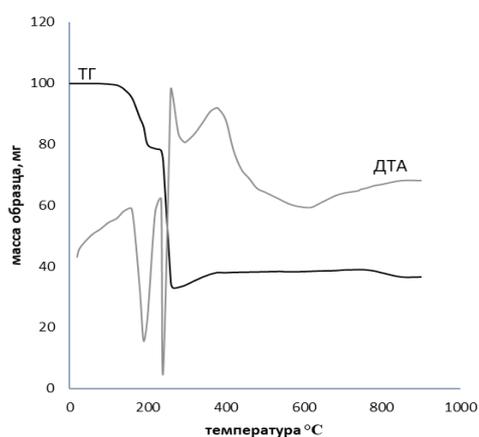


Рис. 9. Дериватограмма
 $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK}$

На основании анализа дериватограмм сделаны следующие выводы. На первой стадии термолитиза соединения, содержащие в своем составе молекулы воды, подвергаются дегидратации при $80 - 250\text{ °C}$ (при $80 - 150\text{ °C}$

отщепляется внешнесферная и адсорбционная вода, при 150 – 220 °С наблюдается удаление внутрисферной воды). На второй стадии термолитиза отщепляются и разлагаются координированные амиды (200 – 350 °С), разложение комплексов сопровождается выгоранием органической части молекулы, что характеризуется на кривых нагревания мощным экзотермическим эффектом (максимумы около 350 – 450 °С). Потеря массы вещества составляет от 55 до 75%. Анализ дериватограмм даёт возможность судить о составе вещества.

Судя по относительно высокой температуре конца дегидратации (150 – 220 °С) вода входит во внутреннюю сферу комплексов.

Таблица 5

Результаты дифференциально-термического анализа некоторых смешанноамидных координационных соединений формиатов двухвалентных кобальта, никеля и меди.

Соединение	Интервал температур, °С	Экстремум по ДТА, °С	Изменение массы по ТГ, %		Процесс
			Эксп.	Выч.	
Co(HCO ₂) ₂ ·AA·K·2H ₂ O	130 – 160	150 (↓)*	11,35	11,87	Дегидратация
	160 – 310	260 (↓)	56,62	68,77	Отщепление и разложение лигандов
	310 – 375	335 (↑)**	-5,59	-5,27	Горение органической части комплекса
	Общая убыль массы		73,56	75,37	Остаток – CoO
Ni(HCO ₂) ₂ ·AA·K·H ₂ O	70 – 160	120 (↓)	6,50	6,30	Дегидратация
	160 – 290	245 (↓)	43,33	41,67	Отщепление и разложение ацетамида и карбамида
	290 – 410	310 (↓)	25,5	31,49	Отщепление формиатных групп
	410 – 520	430 (↑)	-	-	Горение органической части комплекса
	Общая убыль массы		75,33	73,87	Остаток – NiO
Cu(HCO ₂) ₂ ·AA·K·2H ₂ O	70 – 185	150 (↓)	11,54	11,67	Дегидратация
	185 – 310	290 (↓)	62,82	67,74	Отщепление и разложение лигандов
	320 – 370	340 (↑)	-3,13	-5,17	Горение органической части комплекса
	Общая убыль массы		71,23	74,24	Остаток – CuO

*(↓) – эндотермический эффект; **(↑) – экзотермический эффект

Для определения строения синтезированных смешанноамидных координационных соединений были исследованы их электронные спектры диффузного отражения.

Анализ ЭСДО некоторых смешанноамидных координационных соединений формиатов кобальта, никеля и меди показал, что их строение зависит от природы комплексообразующего металла и лиганда (табл. б).

В ЭСДО смешанноамидного соединения формиата никеля Ni(HCO₂)₂·AA·TK (см. рис. 10) проявляются полосы при 920 нм (10870 см⁻¹) d – d перехода ³T₁ → ¹E и 860 нм (11628 см⁻¹), 520 нм (19231 см⁻¹), характерные для d – d перехода ³T₁ → ³T₁ (P). Указанные переходы характерны для четырехкоординационных тетраэдрических комплексов никеля (II), т.е.

электронный спектр соединения $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK}$ показывает, что никель проявляет координационное число, равное 4.

Таблица 6

Данные ЭСДО смешанноамидных координационных соединений формиатов кобальта, никеля и меди

λ/ν , нм/ см^{-1}	Отнесение	Координационное число	Строение
$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{FA} \cdot \text{AA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
315 / 31746	$n\text{-O} \rightarrow d\text{-Ni}^{2+}$	6	Тетрагонально-искаженный октаэдр
426 / 23447	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$		
752 / 13298	${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$		
$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK}$			
520 / 19231	${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$	4	Тетраэдр
860 / 11628			
920 / 10870			
$\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
327 / 30581	$n\text{-O} \rightarrow d\text{-Co}^{2+}$	6	Октаэдр
526 / 19011	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$		
$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
787 / 12706	$z^2 \rightarrow x^2 - y^2$	6	Искаженный октаэдр
540 / 18519	$xz, yz \rightarrow x^2 - y^2$		
673 / 14859			

В синтезированных нами смешанноамидных координационных соединениях формиата никеля атом никеля проявляет координационные числа 6 или 4 в зависимости от лигандов. В соединениях, содержащих тиокарбамид координационное число никеля равно 4.

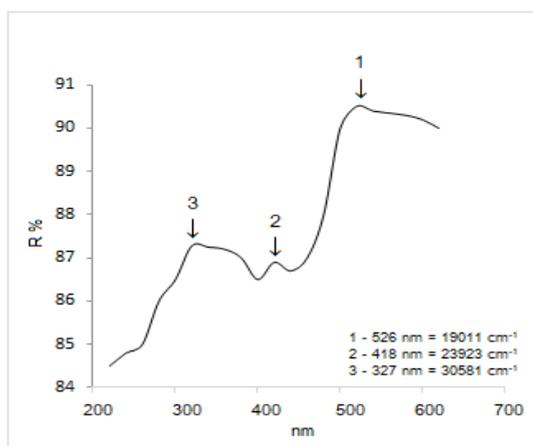


Рис. 10. ЭСДО соединения $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

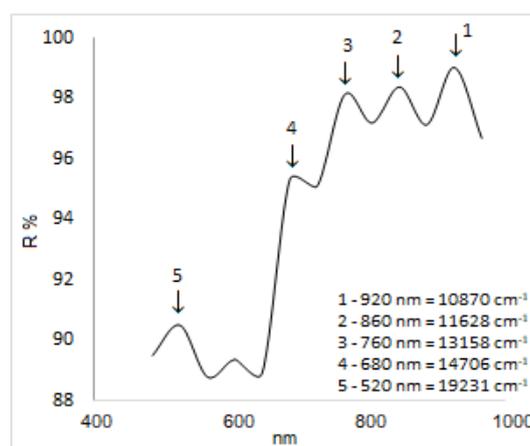
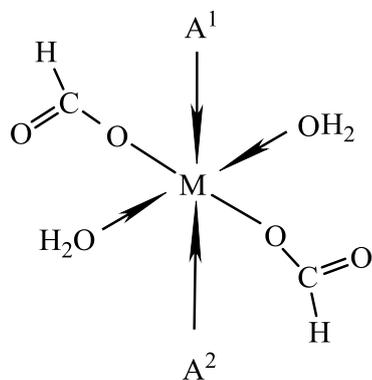


Рис. 11. ЭСДО соединения $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{TK}$

В ЭСДО полученного нами координационного соединения формиата кобальта с ацетамидом и карбамидом $\text{Co}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{AA} \cdot \text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9) наблюдаются следующие полосы поглощения при 526 нм и 327 нм. Широкая

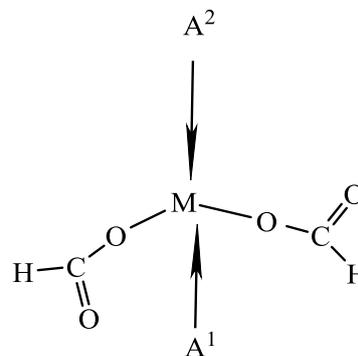
полоса при 526 нм (19011 см^{-1}) соответствует $d - d$ переходу ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ и шестикординационному состоянию кобальта (II) с октаэдрическим полиэдром. Полосу поглощения при 327 нм (30581 см^{-1}) можно отнести к полосе переноса заряда с лиганда на металл $O \rightarrow Co^{2+}$.

На основе полученных результатов физико-химического исследования смешанноамидных координационных соединений формиатов Co (II), Ni (II) и Cu (II) предложено следующее строение комплексов:



Для октаэдрических комплексов
M = Co (II), Ni (II), Cu (II)

и



Для тетраэдрических комплексов M = Co (II), Ni (II)

Был выполнен квантово-химический расчет энергетических и геометрических параметров исходных лигандов и синтезированных координационных соединений.

Таблица 7

Квантово-химический расчет электронной плотности в молекулах амидов

Амид	$\delta_q N$	$\delta_q N^2$ (гетероатом)	$\delta_q O$	$\delta_q S$
AA	-0,450		-0,361	
К	-0,456 (-0,455)		-0,378	
FA	-0,420		-0,347	
TK	-0,427 (-0,427)			-0,281
NA	-0,446	-0,288	-0,345	

Анализ распределения зарядов в молекулах использованных в данной работе амидов показал, что активными центрами при координации к атому металла являются атомы кислорода для ацетамида, карбамида и формамида, атом серы – для тиокарбамида и гетероатом азота – для никотинамида (табл. 7). Исходя из данных расчета распределения зарядов в молекулах амидов можно сделать предположение, что ацетамид, карбамид и формамид, а также никотинамид при комплексообразовании будут координироваться центральным атомом через атомы кислорода, а молекула тиокарбамида – через атом серы. Это предположение подтверждается результатами ИК спектроскопического анализа синтезированных координационных соединений, содержащих ацетамид, карбамид, формамид и тиокарбамид.

На основе квантово-химических расчетов определена оптимальная геометрия координационного узла синтезированных соединений, вычислены длины связей, значения зарядов на атомах, теплоты образования и энергии высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей (табл. 8). Геометрическое строение синтезированных соединений, приведенное на основе квантово-химических расчетов соответствует результатам физико-химического исследования.

Таблица 8
Оптимизированные параметры синтезированных соединений

№	Соединение	Теплота образования, кДж/моль	ВЗМО, Эв	НВМО, Эв	Δ
1.	$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-550,92	-7,60	-2,01	5,59
2.	$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-400,29	-7,83	-1,95	5,88
3.	$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-576,64	-8,40	-2,44	5,96
4.	$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS}$	-548,79	-7,78	-0,31	5,47

В четвертой главе диссертации «Исследование биологической активности синтезированных координационных соединений» приведены результаты исследований рострегулирующих способностей и острой токсичности синтезированных смешанноамидных соединений.

Исследование рострегулирующей активности у новых соединений проводилось в агрохимической лаборатории ИОНХ АН РУз на семенах хлопчатника в 2020 году. Предварительные исследования всхожести и прорастания семян позволили отобрать наиболее эффективные соединения при оптимальной концентрации в качестве регуляторов роста. Максимальный стимулирующий эффект наблюдался в варианте, где использовалось смешанноамидное координационное соединение формиата меди с ацетамидом и никотинамидом, условно обозначенное как CuФ·AA·АНК.

Таблица 9
Урожайные данные при применении комплексных соединений на хлопчатнике

№	Варианты	Масса хлопка-сырца, в г/ 1 сосуд			Итого		
		1 сбор 21.09.20	2 сбор 05.10.20	Итого	Кол-во коробочек, шт. /сосуд	Вес одной коробочки, г	%
1	Контроль Т-86	56,5	21,38	77,88	24,00	3,25	100
2	№ 57 CuФ·AA·АНК	84,5	15,22	99,72	26,00	3,84	128

Результаты полученных данных по сбору хлопка-сырца, сведены в таблицу 9, которые показали, что урожай хлопка-сырца абсолютно во всех испытываемых группах растений превышал урожайные данные в варианте фоновых растений (Т-86) на 28%. Соединение CuФ·AA·АНК, отобранное в

лаборатории как наиболее эффективный стимулятор роста был испытан также на хлопчатнике и пшенице на нескольких полях фермерских хозяйств Ханкинского района Хорезмской области (общей площадью 27 га). Применение стимулятора $\text{CuF} \cdot \text{AA} \cdot \text{АНК}$ повысило урожай в среднем на 5 %, по сравнению с урожаем хлопка-сырца и пшеницы с полей, где стимулятор $\text{CuF} \cdot \text{AA} \cdot \text{АНК}$ не применялся.

Исследование острой токсичности проводилось на соединении $\text{CuF} \cdot \text{AA} \cdot \text{АНК}$, стимуляторные способности которого оказались выше других синтезированных соединений. По результатам доклинических исследований острой токсичности было вычислено значение среднесмертельной дозы $\text{ЛД}_{50} = 340$ мг/кг, которое позволило отнести данное соединение к третьему классу токсичности «Относительно безвредные».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработаны способы синтеза и получены 22 новых смешанноамидных координационных соединения формиатов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с формамидом, ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом, никотинамидом в растворе.

2. Квантово-химическими расчетами исследовано электронное строение полифункциональных лигандов и определены их предпочтительные центры координации с ионами 3d-металлов. Основываясь на принципе минимальной теплоты образования рассчитаны строение, геометрия координационного узла, длины связей и распределение зарядов в атомах для лигандов и их комплексных соединений.

3. Физико-химическими исследованиями доказано, что в образовании координационных связей между металлом и амидами участвуют атом кислорода (формамид, ацетамид и карбамид), атом серы (тиокарбамид) и гетероатом азота (никотинамид), формиатные группы координируются монодентатно.

4. Определена термическая устойчивость синтезированных соединений. Показано, что термические характеристики полученных комплексов зависят от состава соединения, природы лигандов и металла, а также прочности связи металл-лиганд.

5. Впервые с помощью рентгеноструктурного анализа установлено строение новых координационных соединений состава $[\text{M}(\text{HCO}_2)_2(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) и результаты внесены в Кебриджскую базу кристаллографических данных.

6. Смешанноамидное координационное соединение формиата меди с ацетамидом и никотинамидом $[\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)(\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, условно обозначенное как $\text{CuF} \cdot \text{AA} \cdot \text{АНК}$ рекомендовано в качестве малотоксичного стимулятора роста полифункционального действия для сельскохозяйственных культур.

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

JUMANIYAZOVA MUKADDAS

**MIXED AMIDE COORDINATION COMPOUNDS OF FORMATES OF A
NUMBER OF 3d-METALS**

02.00.01 – Inorganic chemistry

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

Tashkent-2021

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2019.2.PhD/K170.

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

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

Scientific supervisor: **Azizov Tokhir**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents: **Rafikov Adham**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Kadirova Zukhra
Doctor of Chemical Sciences

Leading organization: **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «29» 12 2021 at 10⁰⁰ o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Ph.: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number 154). (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (998 71) 227-12-24; fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on «17» 12 2021 year.

(protokol at the registr № 24 dated «17» 12 2021 year)


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

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

Sh. Kadirova
Chairman of Scientific Seminar
Council for awarding of scientific degrees,
Doctor of chemical sciences, Professor

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

The aim of research work. Development of synthesis conditions and investigation of some mixed amide coordination compounds of bivalent cobalt, nickel and copper formates.

The objects of research work. Mixed amide coordination compounds of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) formates with formamide, acetamide, carbamide, thiocarbamide and nicotinamide.

The scientific novelty of the research work. The conditions for the synthesis of mixed amide coordination compounds of cobalt (II), nickel (II), copper (II) formates in aqueous solution were developed, 22 new mixed amide coordination compounds were obtained, and their structure and properties were established.

Based on the results of spectroscopic methods of analysis, quantum chemical calculations, methods of coordination of molecules of amides and formate groups were established, and the structure of the synthesized compounds was proposed. It was found that the composition, structure and properties of the complexes significantly depend on the nature of the complexing agent, ligands and their coordination methods. The thermal behavior of the obtained complexes was investigated.

A new low-toxicity stimulant of polyfunctional action for cotton based on a mixed amide coordination compound of copper formate with acetamide and nicotinamide has been obtained.

Implementation of the research results. The preparation $\text{CuF} \cdot \text{AA} \cdot \text{ANK}$ obtained as a result of scientific research was used in the fields of the farms "Islamov Bakhtiyor" and "Islamov Shermat" of the Khanka district of the Khorezm region (certificate No. 02 / 025-2763 of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan dated June 30, 2021). As a result of the use of the drug, it was possible to increase the yield of raw cotton by an average of 5%.

The obtained mixed amide coordination compounds were used in the fundamental project FA-F7-010 "Energy, structure and arrangement of molecular clusters on the surface of lattices of zeolites such as nanostructured fosazhite" to determine the mechanism of sorption of coordination compounds (reference No. 4 / 1255-1780 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated June 17 2021).

The parameters of the crystal structures of the coordination compounds of cobalt and nickel formates with nicotinamide, determined by X-ray structural analysis, were deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center (deposits No. 2081143 and No. 2092828).

The structure and volume of the thesis. Dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I бўлим (I часть; part I)

1. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А., Хасанов Ш.Б. Синтез и исследование смешанноамидных комплексов формиата никеля с амидами // Universum: Технические науки: электрон. Научн. Журн. - Москва. 2019. №12(69). URL: <http://7uneversum.com/ru/tech/archive/item/8566>. (02.00.00; № 1)
2. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А. Координационные соединения формиатов меди, кобальта и никеля с формамидом и карбамидом // Химия и химическая технология (Ўзбекистон), 2020, № 2, 17 – 22- бет. (02.00.00; № 3)
3. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А., Маткаримова Н.А., Азизжанов Х.М. Complex compounds of copper (II) formiate with acetamide and nicotinamide // Electronic journal of actual problems of modern science, education and training (УрДУ электрон журнали), 2020. № 5. 1–6 бет. <http://khorezmscience.uz> (02.00.00; № 15)
4. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р. Комплексные соединения формиатов кобальта и никеля с формамидом и тиокарбамидом // Ўзбекистон кимё журнали.-Тошкент, 2020.-№5.- 24 – 29- бет. (02.00.00; № 6)

II бўлим (II часть; part II)

5. Жуманиязова М.Э., Атаниязов О.Н. Амиды как лиганды в координационных соединениях металлов // “Ёш олимлар” Республика илмий-амалий конференцияси. Термиз – 2016 йил 29 – 30 январ. – 523 – 525-б.
6. Жуманиязова М.Э., Хасанов Ш.Б. Изучение амидных комплексов металлов // «Замонавий инновация: ацетилен бирикмалар кимёси ва кимёвий технологияси. Нефткимё. Катализ» Халқаро конференция материаллари. Тошкент - 2018 йил 15-16 ноябр. – 316-б.
7. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А. Смешаннолигандные комплексные соединения формиатов меди, кобальта и никеля с тиокарбамидом и ацетамидом // Симпозиум “Химия в народном хозяйстве”. Москва. 12 февраля 2020. С. 32.
8. Жуманиязова М.Э., Азизов Т., Юлдашева Н., Ражабов Х. Комплексное соединение формиата кобальта с формамидом // «Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари» Республика микёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани. Бухоро. 2020 йил 4 – 5 декабр. 416- б.
9. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А., Азизжанов Х.М., Каримова Д.З. Синтез и ИК спектроскопическое исследование комплексных соединений формиата никеля (II) с карбамидом и ацетамидом // “Кимёнинг долзарб

муаммолари” Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент. 2021 йил 4 – 5 феврал. 184- б.

10. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Хасанов Ш.Б. Структура координационного соединения формиата кобальта (II) с никотинамидом // “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. Тошкент. 2021 йил 14 – 15 сентябр. 22-бет.

11. Жуманиязова М.Э., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Азизжанов Х.М. Получение и исследование смешанноамидного координационного соединения формиата никеля с карбамидом и тиокарбамидом // “Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. Тошкент. 2021 йил 14 – 15 сентябр. 66-бет.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали таҳририятида
таҳрирдан ўтказилди
(07.12.2021 й.)