

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**  
**ҲУЗУРИДАГИ ИЛМӢ ДАРАЖА БЕРУВЧИ**  
**PhD.03/30.12.2019.K.72.01 РАҚАМЛИ ИЛМӢ КЕНГАШ**

---

**УМУМӢ ВА НООРГАНИК КИМӢ ИНСТИТУТИ**

**ШАРИПОВА ЛОБАР АКРАМОВНА**

**РУХ НИТРАТИНИНГ БИР ТУРЛИ ВА АРАЛАШ ЛИГАНДЛИ**  
**КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА**  
**ХОССАЛАРИ**

**02.00.01-Ноорганик кимӢ**

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

**Бухоро-2022**

**Фалсафа (PhD) доктори диссертацияси автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)**

**Шарипова Лобар Акромовна**

Рух нитратининг бир турли ва аралаш лигандли координацион бирикмалари  
синтези, тузилиши ва хоссалари.....3

**Шарипова Лобар Акромовна**

Синтез, структура и свойства однородных и смешаннолигандных  
координационных соединений нитрата цинка.....21

**Sharipova Lobar**

Synthesis, structure and properties of homogeneous and mixed ligand coordination  
compounds of zinc nitrate.....39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

Список опубликованных работ  
List of published works.....42

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**  
**ҲУЗУРИДАГИ ИЛМӢ ДАРАЖА БЕРУВЧИ**  
**PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ ИЛМӢ КЕНГАШ**

---

**УМУМӢ ВА НООРГАНИК КИМӢ ИНСТИТУТИ**

**ШАРИПОВА ЛОБАР АКРАМОВНА**

**РУХ НИТРАТИНИНГ БИР ТУРЛИ ВА АРАЛАШ ЛИГАНДЛИ**  
**КООРДИНАЦИОН БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА**  
**ХОССАЛАРИ**

**02.00.01-Ноорганик кимӢ**

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

**Бухоро-2022**

Фалсафа доктори (PhD) диссертация мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.2.PhD/К298 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида ([www.buxdu.uz](http://www.buxdu.uz)) ва "Ziyonet" Ахборот-таълим порталида ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Азизов Тохир Азизович  
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Кадирова Шахноза Абдухалиловна  
кимё фанлари доктори, профессор

Хасанов Шодлик Бекпўлатович  
кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Самарқанд давлат университети

Диссертация ҳимояси Бухоро давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.К.72.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «26» 02 соат 10<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро, М.Иқбол кўчаси 11. Тел.:(99865) 212-29-14; факс:(99865) 221-26-12, e-mail: [bsu\\_info@edu.uz](mailto:bsu_info@edu.uz)).

Диссертация билан Бухоро давлат университети Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 116 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 200117, Бухоро, М.Иқбол кўчаси 11. Тел.:(99865) 212-29-14;факс:(99865) 221-26-12.

Диссертация автореферати 2022 йил «8» 02 кун тарқатилди.

(2022 йил «8» 02 даги 1-рақамли реестр баённомаси).



Б.Б. Умаров

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

Қ.Ғ. Авезов

Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
илмий котиби, к.ф.д., доцент

М.Р. Амонов

Илмий даража берувчи илмий кенгаш  
қошидаги илмий семинар раиси, т.ф.д.,  
профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда металлларнинг амидлар билан янги координацион бирикмаларини синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини аниқлаш назарий ва амалий жиҳатдан муҳим аҳамият касб этади. Бугунги кунда бундай координацион бирикмалардан тиббиётда биологик фаол моддалар, антиоксидантлар, қишлоқ хўжалигида стимуляторлар ва саноатнинг турли тармоқларида фойдаланиш орқали юқори самарадорликка эришиш муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Жаҳонда металл тузларининг амидлар билан координацион бирикмалари синтезини амалга ошириш ва юқори самарали комплекс таъсирга эга биологик фаол моддалар ва стимуляторлар синтез қилишнинг оптимал усулларини ишлаб чиқишни ривожлантириш бўйича изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада ўсимликларнинг вегетатив даврини қисқартириш, уларнинг ҳосилдорлигини оширувчи стимуляторлар яратишнинг илмий ечимларни асослаш, жумладан, рух ионининг айрим амидлар, никотин ва бензой кислоталар билан комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг қулай шароитларини ишлаб чиқиш, уларни таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий ҳамда биологик хоссаларини аниқлашга алоҳида эътибор берилмоқда.

Республикаимизда қишлоқ хўжалигини ривожлантиришда маҳаллий хом-ашёлар асосида юқори самарали, импорт ўрнини босувчи, кам ҳаражатли, ўсимликлар ўсишини стимуловчи воситалар яратиш борасида янги турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқариш ва уларни амалиётга жорий этиш борасида қатор натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантиришга қаратилган Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «Қишлоқ хўжалиги маҳсулотларини ишлаб чиқаришни изчил ривожлантириш, мамлакатимиз озик-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, аграр секторнинг экспорт салоҳиятини сезиларли даражада ошириш» га қаратилган муҳим вазифалар белгиланган. Бу борада мамлакатимизда мавжуд хом-ашёлар асосида полифункционал таъсирли ўсимликларни ўстирувчи стимуляторларни яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» Фармони<sup>1</sup> ва 2020 йил 12 августдаги «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора тадбирлари тўғрисида» ги ПҚ-4805 сонли Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

---

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

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

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёнинг етакчи илмий марказларида оралиқ металллар нитратларининг комплекс бирикмаларига доир кўплаб тадқиқотлар олиб борилган. Ушбу йўналишда Е.В. Савинкина, И.В. Морозов, Е.Б. Деева, Е.Е. Нетреба, А.А. Федорова, Л.Ю. Аликберова, С.В. Елисеева, G. Meyer, T.N. Ramesh, C.C. Addison ва бошқаларнинг бу соҳада олиб борган ишлари анча салмоқлидир. Улар томонидан бир қатор металллар комплексларининг синтез усуллари ва шароитлари, физик-кимёвий хоссалари, тузилиши ҳамда қўлланиш соҳалари ўрганилган.

Республикада ҳам координацион бирикмалар кимёсининг ривожланиши, металл нитратларининг органик лигандли комплекс бирикмаларини синтез қилиш ва уларни халқ хўжалигининг турли соҳаларида қўллаш борасида Н.А. Парпиев, О.Ф. Ходжаев, Х.Т. Шарипов, А.А. Шабилалов, А.Н. Юнусходжаев, М.А. Азизов, Т.А. Азизов ва бошқа бир қатор етакчи олимларимизнинг тадқиқотлари алоҳида эътиборга эга.

Бугунги кунда кам харажат, турли эритувчи талаб этмайдиган, оддий ва қулай усул ҳисобланган механо-кимёвий синтез асосида координацион бирикмалар олишнинг шарт шароитлари ҳақидаги назарий ва амалий маълумотлар тобора кўпайиб бормоқда.

Турли хил лигандларнинг оралиқ металллар тузлари билан эритмалар ва қаттиқ фазаларда координацион бирикмалар ҳосил қилиши, тузилиши, физик-кимёвий хоссалари ўрганилган. Лекин рух нитратининг айрим амидли ҳамда никотин ва бензой кислотали комплекс бирикмалари ўрганилмаган.

**Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий тадқиқот муассасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институти илмий тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф7-012 «Полифункционал таъсирли янги аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, тузилиши, реакция қобилияти ва биологик хоссаларининг илмий асослари» (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳа доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади.** Рух нитратининг айрим амидлар, никотин ва бензой кислоталари билан бир турли ва аралаш лигандли комплекс бирикмаларини синтез қилиш ҳамда уларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:** рух нитратининг формаид, ацетаид, карбаид, тиокарбаид, нитрокарбаид, никотинаид, бензаид, никотин ва бензой кислоталари билан бир турли ҳамда аралаш лигандли комплекс бирикмаларини механо-кимёвий усулда синтез қилиш;

синтез қилинган координацион бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида аниқлаш;

олинган комплекс бирикмаларнинг электрон тузилиши, геометрик конфигурацияси ва реакцион қобилиятларини квант-кимёвий усул ёрдамида тадқиқ қилиш;

янги синтез қилинган комплекс бирикмаларни биологик фаоллигини ўрганиш ва улардан амалда фойдаланиш соҳаларини аниқлаш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида рух нитрати, формаамид, ацетаамид, карбаамид, тиокарбаамид, нитрокарбаамид, никотинамид, бензаамид, никотин ва бензой кислоталар ҳамда улар асосида синтез қилинган координацион бирикмалар олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** янги комплекс бирикмаларнинг таркиби, индивидуаллиги, координацияланиш услублари, термик барқарорлиги, тузилиши, реакцион қобилиятлари ва биологик фаоллигини ўрганиш ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Элемент, рентгенфазавий, дифференциал термик, энергия дисперсион таҳлиллар, масс-спектрометрия, ИҚ- ва  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, квант-кимёвий ҳисоблашлар ҳамда агрокимёвий усуллардан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

рух нитратининг айрим кислота амидлари, никотин ва бензой кислоталар билан 37 та янги комплекс бирикмалари синтез қилинган;

рентгенфазавий ва энергия-дисперсион таҳлиллари, масс-спектрометрия, ИҚ- ва  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия усуллари ёрдамида синтез қилинган янги бирикмаларнинг индивидуаллиги ҳамда органик лигандларнинг рух ионига координацияланишуви исботланган;

синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлиги ва термолиз маҳсулотлари дифференциал термик таҳлил ёрдамида аниқланган;

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

синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллиги асосида кишлоқ хўжалигида етиштириладиган ғўза ўсимлигини ўстирувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи стимуляторлик хоссалари аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

механокимёвий усул ёрдамида комплекс бирикмалар синтез қилишнинг оддий ва қулай шароитлари ишлаб чиқилди;

ғўза ўсимлиги ўсишини тезлаштирувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  таркибли юқори самарадор, кам захарли стимулятор яратилди;

рух нитратнинг формаамид, ацетаамид, карбаамид, тиокарбаамид, нитрокарбаамид, никотинамид, бензаамид, никотин ва бензой кислота билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг физик-кимёвий тадқиқот усуллари таҳлиллари асосида марказий атомга лигандларнинг координацияланишуви ҳамда тузилишлари аниқланди.

**Тадқиқот натижаларининг ишончилиги.** ИҚ- ва  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгенфазавий, элемент, дифференциал термик, энергия дисперсион, биологик таҳлиллар, квант-кимёвий ҳисоблаш каби замонавий тадқиқот усулларидан фойдаланиб олинганлиги билан асосланади.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти рух нитратининг айрим амидлар, никотин, бензой кислоталар билан бир турли ва аралаш лигандли комплекс бирикмаларини механохимёвий усулда синтез қилиш шароитлари аниқланганлиги ҳамда уларнинг индивидуаллиги, термик барқарорлиги ва тузилишлари аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти ғўза ўсимлиги учун кам захарли, ҳосилдорликни оширувчи, стимуляторлик хоссасига эга бўлган янги координацион бирикма таклиф этилганлиги билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** Рух нитратининг бир турли ва аралаш лигандли координацион бирикмаларини механохимёвий усулда синтези, тузилиши ва хоссалари бўйича олинган илмий натижалар асосида:

$[\text{ZnL}^3\cdot\text{L}^6\cdot(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  таркибли препарат Жиззах вилояти Ш. Рашидов тумани «Тожинора ота» ва «Исмоилжон Исроилжон» фермер хўжаликлари экин майдонларида ҳамда Умумий ва ноорганик кимё институти агрохимё лабораториясида амалиётга жорий этилган (Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2020 йил 15 сентябрдаги №02/025-2926-сонли маълумотномаси). Натижада, чигитнинг униб чиқишини 3-5 кунга тезлаштириш, пахтанинг очилишини 6-9 кунга қискартириш, ҳосилдорлик гектарига 5-7% га ошириш имконини берган.

Рух нитратининг бир турли ва аралаш лигандли координацион бирикмаларининг электрон ва биологик хоссаларидан ФА-Ф7-010 рақамли "Наноструктурали фожазит типидagi цеолитлар панжараси юзасида ион-молекуляр кластерларни энергетикаси, тузилиши ва жойлашиши" мавзусидаги фундаментал лойиҳада фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2020 йил 24 ноябрдаги №4/1255-2610-сонли маълумотномаси). Натижада, калориметрик усул билан дифференциал термик анализ (ДТА) усулларини ўзаро таққослаш орқали ион-молекуляр комплексларнинг хоссаларини аниқлаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 10 та, жумладан, 2 та халқаро ва 8 та республика миқёсидаги илмий-амалий анжуманларда маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 16 та илмий ишлар, жумладан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та мақола республика ва 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.



**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 113 бетни ташкил қилади.<sup>2</sup>

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазибалари, объект ва предметлари тавсифланган, Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устивор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Металлар тузларининг органик лигандлар билан координацион бирикмаларини тадқиқот ҳолати ҳақида**» деб номланган биринчи бобида турли металларнинг амидли, тиоамидли ва никотин кислотали комплексларини синтез қилиш ва тузилиши аниқлаш бўйича қилинган илмий ишларнинг шарҳи келтирилган. Бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши, комплекс бирикмалар тузилишининг лигандлар ва комплекс ҳосил қилувчи ион табиатига боғлиқ равишда ўзгариш қонуниятлари тўғрисида мавжуд бўлган маълумотлар таҳлил қилинган.

Диссертациянинг «**Рух нитратининг лигандлар билан координацион бирикмалари синтези**» деб номланган иккинчи бобида синтез учун танланган реактивлар тавсифи ҳамда комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий таҳлил усуллари олиб борилган шароит ва ускуналар ҳақида маълумотлар берилган. Шу билан бирга, рух нитратининг лигандлар билан комплекс бирикмаларининг синтези, синтез қилинган бирикмаларнинг элемент анализлари ва айрим физик хоссалари баён этилган. Рух нитратининг ўрганилган лигандлар билан комплекс бирикмалари механохимёвий усулда синтез қилинган. Синтез учун рух нитрати ва монолигандли 1:2, аралаш лигандли комплекслар учун эса 1:1:1 моль нисбатларда олинган. Механохимёвий реакцияларни шарли тегирмонда ўтказишнинг қуйидаги шароитлари қабул қилинди: реакция 0,5 ва 0,75 соат давом этади, ишчи қисм – диаметри 20 мм бўлган пўлат шар, реакцион идиш ҳажми 100 мл. Рух нитратининг лигандлар билан бир турли ва аралаш лигандли комплекс бирикмалари синтезининг умумий реакция тенгламаси қуйида келтирилган:



x=2; 3; 4; 5; 6; L<sup>1</sup> - HCONH<sub>2</sub>; L<sup>2</sup> - CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>; L<sup>3</sup> - CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; L<sup>4</sup> - CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; L<sup>5</sup> - O<sub>2</sub>NHNCONH<sub>2</sub>; L<sup>6</sup> - NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CONH<sub>2</sub>; L<sup>7</sup> - NC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>COOH; L<sup>8</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONH<sub>2</sub>; L<sup>9</sup> - C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH

<sup>2</sup>Муаллиф диссертация ишини бажаришда берган илмий маслаҳатлари учун БухДУ органик ва физколлоид кимё кафедраси доценти, к.ф.н., доц. Ў.М. Мардоновга миннатдорчилик билдиради.

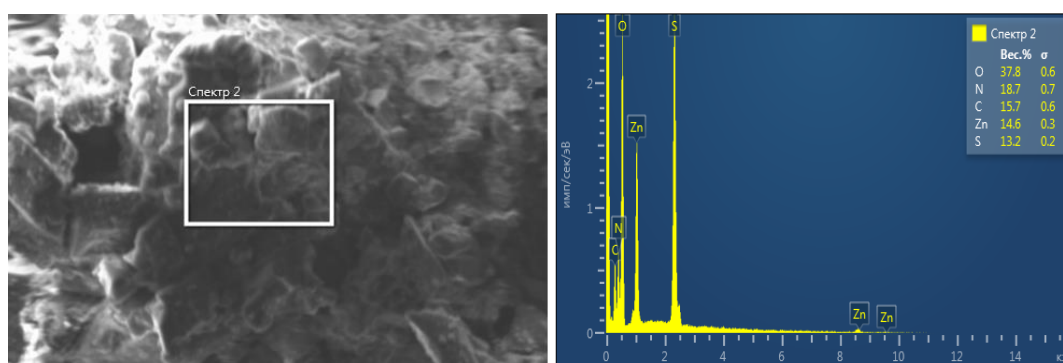
Рух нитратининг бир турли лигандлар билан комплекс бирикмаларининг элемент таҳлили натижалари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Рух нитратининг бир турли комплекс бирикмаларининг элемент таҳлил натижалари

№	Бирикма	Zn, %		N, %		C, %		H, %		Брутто-формула
		Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.	Топ.	Ҳис.	
1	$[\text{ZnL}^1_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	21,63	21,89	18,67	18,86	7,98	8,08	2,76	2,69	$\text{ZnC}_2\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_4$
2	$[\text{ZnL}^2_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,03	18,95	16,27	16,33	14,05	13,99	13,97	4,08	$\text{ZnC}_4\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_4$
3	$[\text{ZnL}^3_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,72	18,84	24,23	24,35	7,04	6,96	3,54	3,48	$\text{ZnC}_2\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_6$
4	$[\text{ZnL}^4_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	17,58	17,66	23,02	22,83	6,67	6,52	3,07	2,99	$\text{ZnC}_2\text{H}_{11}\text{O}_8\text{SN}_6$
5	$[\text{ZnL}^5_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14,37	14,33	24,52	24,69	5,36	5,29	2,75	2,65	$\text{ZnC}_2\text{H}_{12}\text{O}_{15}\text{N}_8$
6	$[\text{ZnL}^6_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,38	14,41	18,59	18,63	32,08	31,93	3,13	3,10	$\text{ZnC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{N}_6$
7	$[\text{ZnL}^7_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,23	14,35	12,28	12,36	32,01	31,79	2,61	2,65	$\text{ZnC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{N}_4$
8	$[\text{ZnL}^8_2(\text{NO}_3)_2]$	21,12	20,97	13,61	13,55	26,96	27,09	2,32	2,26	$\text{ZnC}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$
9	$[\text{ZnL}^9_2(\text{NO}_3)_2]$	14,93	15,01	6,53	6,47	39,04	38,80	2,69	2,77	$\text{ZnC}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_2$

Олинган комплекс бирикмалардаги углерод, азот, олтингугурт ва металл миқдорлари энерго-дисперсион таҳлили сканирловчи электрон микроскоп (SEM-ЭДТ) ёрдамида аниқланди. SEM-ЭДТ натижаларига кўра, органик лигандларни металл ионлари билан комплекс ҳосил бўлиши ва лигандларнинг микро тузилишини ўзгариши билан биргаликда, металл иони учун характерли бўлган кўп сонли чўкқилар қайд этилди (1-расм).

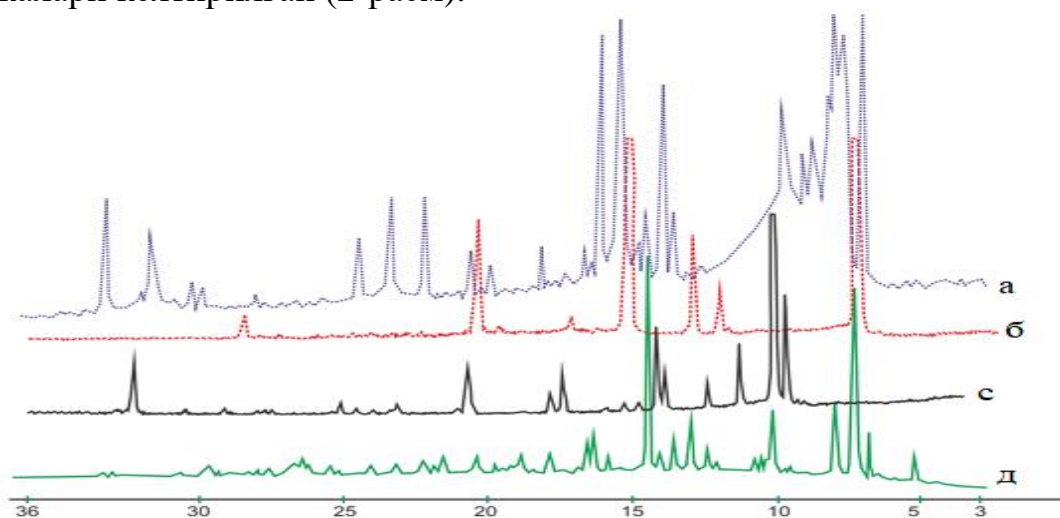


1-расм.  $[\text{ZnL}^4 \cdot \text{L}^9 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплекс бирикма микроструктураси ва уларнинг ЭДТ маълумотлари

Диссертациянинг «Рух нитратининг лигандлар билан комплекс бирикмалари физик кимёвий тадқиқоти» деб номланган учинчи бобида рух нитратининг амид лигандлар, никотин ва бензой кислоталар билан бир турли ва аралаш лигандли комплекс бирикмаларининг физик-кимёвий тадқиқоти баён қилинган. Синтез қилинган бирикмалар тузилиши

рентгенфазавий, дериватографик таҳлил, ИҚ- ва  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия ва масс-спектрометрия усуллари ёрдамида аниқланди. Шунингдек синтез қилинган бирикмаларнинг квант-кимёвий таҳлил усули ёрдамида молекулаларнинг энергетик ва геометрик параметрлари аниқланган.

Диссертация учинчи бобининг «**Рух нитратининг лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларини рентгенфазавий таҳлили**» номли биринчи қисмида формаид, ацетамид, карбамид, тиокарбамид, нитрокарбамид, никотинамид, бензамид, никотин, бензой кислоталар ҳамда рух нитратининг ушбу моддалар билан синтез қилинган бир турли ҳамда аралаш лигандли комплекс бирикмаларнинг рентгенфазавий таҳлил натижалари келтирилган (2-расм).



2-расм. а- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; б- $\text{L}^2$ ; с- $\text{L}^4$ ; д- $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^4 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекс бирикмалари ва лигандларнинг рентгенограммалари

Рентгенфазавий таҳлил асосида текисликлараро масофа қийматлари, чўққиларнинг интенсивлиги фарқлари билан янги синтез қилинган бирикмаларнинг индивидуаллиги исботланди.

Диссертация учинчи бобининг «**Рух нитратининг лигандлар билан бир турли координацион бирикмаларини спектроскопик таҳлили**» ва «**Рух нитратининг аралаш лигандли координацион бирикмалари спектроскопик таҳлили**» номли иккинчи ва учинчи қисмларида рух нитрати тузининг ҳамда ўзида донор атомлари тутган турли лигандлар молекулаларининг, улар иштирокида ҳосил қилган комплекс бирикмаларнинг ИҚ спектрлари олинган ва ўрганилган.

ИҚ спектрларнинг келтирилган қийматларидан кўриниб турибдики, синтез қилинган бирикмаларда координацияланган формаид, ацетамид, карбамид, нитрокарбамид ва бензамидлардаги  $\text{C}=\text{O}$  боғининг валент тебранишлари частотаси мос равишда 6-26, 13-24, 12-30, 25-56, 16-37  $\text{cm}^{-1}$  гача камайган,  $\text{C}-\text{N}$  гуруҳининг валент тебранишлари частотаси 7-38, 15-47, 24-45, 33-40, 10-44  $\text{cm}^{-1}$  гача ортган, бу эса формаид, ацетамид, карбамид, нитрокарбамид, бензамид молекулалари рух иони билан карбонил гуруҳининг кислород атоми орқали координацияланишини исботлайди.

Тиокарбамид молекуласида  $\nu_{(CS)}$ -1431  $\text{см}^{-1}$  ва  $\nu_{(CS)}$  726  $\text{см}^{-1}$  соҳаларда характерли ютилишлар кузатилиб, уларнинг частоталари мос равишда 8-12, ва 30-36  $\text{см}^{-1}$  қуйи соҳага силжиган. Тебраниш частоталаридаги бундай ўзгариш тиокарбамид молекуласи марказий атомга олтингугурт атоми орқали координацияланишидан далолат беради.

Никотинамид молекуласи ИҚ спектрида ҳалқа тебраниш частотаси 1585  $\text{см}^{-1}$  соҳада намоён бўлиб, комплекс бирикмалар спектрларида бу қиймат 7-14  $\text{см}^{-1}$  гача ортган. 1681  $\text{см}^{-1}$  соҳадаги ютилиш  $\nu_{(CO)}$  тебраниш частотасига тегишли бўлиб, у комплексларда кам, яъни 1-3  $\text{см}^{-1}$  гача ўзгарган.

Никотин кислота молекуласи таркибида икки хил донор атомлар – кислород ва азот гетероатоми бўлиб, уларга хос  $\nu_{as(COO)}$  валент тебраниш частотаси 1709  $\text{см}^{-1}$  ва ҳалқа тебраниши 1596  $\text{см}^{-1}$  да кузатилади. Никотин кислотанинг комплекс бирикмаларида карбоксил гуруҳининг валент тебраниш частотаси деярли ўзгармайди, ҳалқа тебраниш частотаси эса 4-40  $\text{см}^{-1}$  гача ортган. Бу ўзгаришлар никотинамид ва никотин кислоталар пиридин ҳалқасидаги азот гетероатоми орқали рух иони билан координацияланганини исботлайди (2-жадвал).

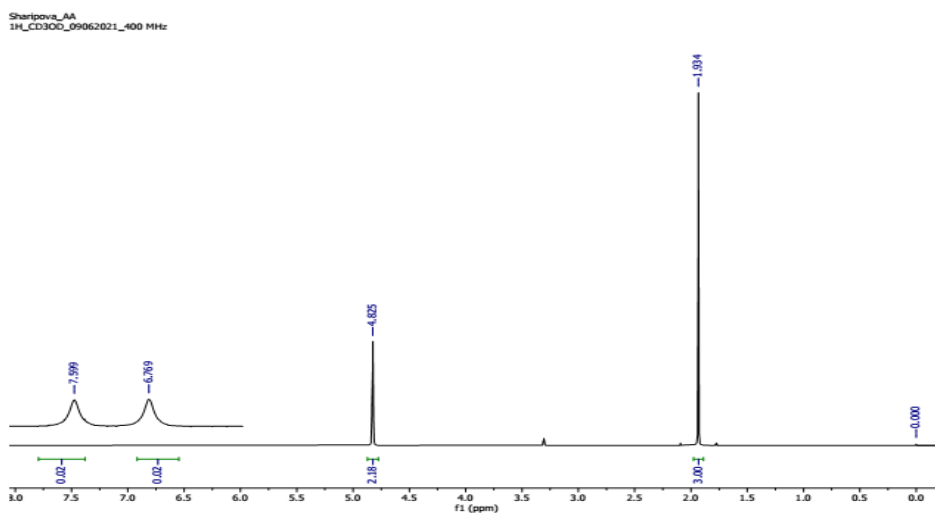
Бензой кислота молекуласига хос характерли частоталар карбоксил гуруҳининг  $C=O$  боғининг валент тебраниши 1687  $\text{см}^{-1}$ ,  $C-O$  боғиники эса 1323  $\text{см}^{-1}$  да кўринади. Бензой кислотаси ҳалқа тебраниши 1583  $\text{см}^{-1}$  да кузатилади. Координацияланган ҳолатда бензой кислотанинг  $C-O$  боғи валент тебраниши частотаси 22-31  $\text{см}^{-1}$  гача камайиб,  $C=O$  боғи валент частотаси 2-6  $\text{см}^{-1}$  гача ўзгарган. Ҳалқа тебраниши 6-17  $\text{см}^{-1}$  гача ортган. Демак, бензой кислотаси карбоксил гуруҳининг кислород атомлари ёрдамида координацияланган.

Рух нитратининг ИҚ спектрида нитрат ионига хос қуйидаги частоталар аниқланган: 1047  $\text{см}^{-1}$  (симметрик валент тераниш,  $\nu_1$ ), 820  $\text{см}^{-1}$  (деформацион тебраниш,  $\delta$ ), 1360  $\text{см}^{-1}$  (ассиметрик валент тебраниш,  $\nu_3$ ) намоён бўлади.  $NO_3^-$  гуруҳ монодентат координацияланганда  $\nu_3-\nu_1$  нинг айирмаси 115  $\text{см}^{-1}$  атрофида бўлади. Бу айирма 186  $\text{см}^{-1}$  дан юқори бўлганда  $NO_3^-$  иони бидентат хелат координацияланган бўлар эди. ИҚ спектрлардаги 3400-3500  $\text{см}^{-1}$  соҳадаги тебраниш частоталари комплекс бирикма молекуласида водород боғлари билан боғланган кристаллизацион сув борлигини тасдиқлайди.

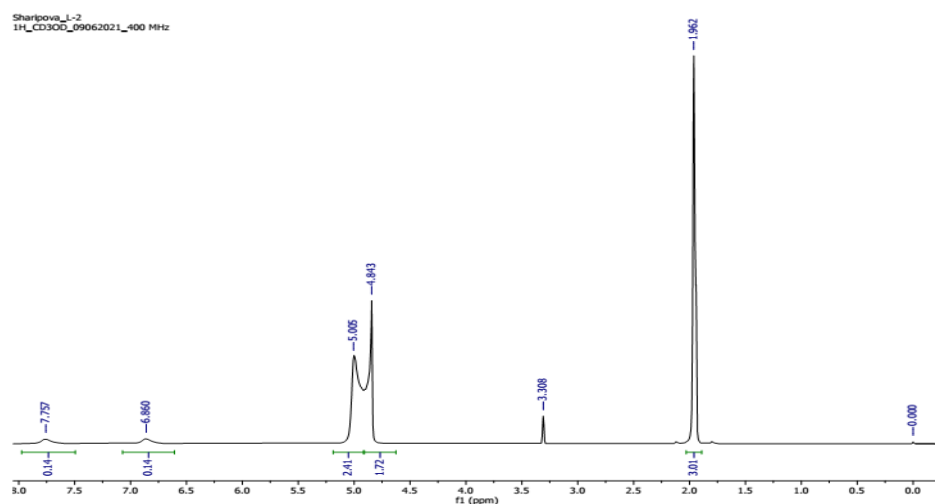
$^1H$  ЯМР спекроскопия усули орқали функционал гуруҳларнинг магнит резонанси сигналларининг кимёвий силжиши қийматлари асосида лигандларнинг комплекс бирикмаларда координация услуби ўрганилди. Координацияланмаган ацетамидда  $\delta=1,911$  м.х. ( $CH_3$ ) ва  $[ZnL_2 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$  комплекс бирикма  $^1H$  ЯМР спектрида  $\delta=1,974$  м.х. да ( $3H$ ,  $CH_3$ ) сигналлар мавжудлиги аниқланди (3-расм). Эркин ва координацияланган ацетамид  $^1H$  ЯМР спектрларидаги  $CH_3$  гуруҳдаги водород протонлари сигналлари кимёвий силжиш қийматларини солиштириш уларнинг кучсиз майдон томон силжиганини ( $\Delta\delta=0,063$ ) кўрсатди. Демак, ушбу маълумотлар ацетамид молекуласи комплекс таркибига кирганлигини ва координацияда иштирок этганини тасдиқлайди (4-расм).

**Рух нитратининг аралаш органик лигандли координацион бирикмалари ИҚ-спектрларида аниқланган асосий тебраниш частоталари (см<sup>-1</sup>)**

№	Бирикма	$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{(C-N)}$	$\nu_{(CS)}$	$\nu_x$	$\nu_{(OH)}$ (H <sub>2</sub> O)	$\nu_3(NO_3^-)$	$\nu_1(NO_3^-)$	$\Delta(\nu_3-\nu_1)$	$\delta_{(NO_3^-)}$
1	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>2</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1675, 1655	1330, 1422			3223	1308	1044	264	825
2	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>3</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1683, 1668	1313, 1495			3184	1312	1032	280	825
3	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>4</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1679	1331	704		3220	1301	1031	270	825
4	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>7</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	1687	1344		1632	3243	1296	1039	257	822
5	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>8</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1672, 1622	1326, 1460		1577, 1025	3170	1332	1045	287	814
6	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3,5H <sub>2</sub> O	1678, 1600	1322		1581		1296	1043	253	825
7	[ZnL <sup>2</sup> ·L <sup>4</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	1650	1426	703		3222	1337	1029	308	804
8	[ZnL <sup>2</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1661, 1600	1409		1583,	3208	1323	1043	280	820
9	[ZnL <sup>3</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	1672	1495		1584	3242	1323	1072	251	820
10	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>5</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1682	1470, 1490	706		3223	1331	1030	301	825
11	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>6</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1682	1460	706	1636	3159	1292	1032	260	829
12	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>8</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1637	1470, 1485	705	1604	3224	1293	1031	262	825
13	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1687	1527	683	1583	3222	1336	1032	304	821
14	[ZnL <sup>5</sup> ·L <sup>8</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1683, 1628	1494		1601	3242	1296	1031	265	820
15	[ZnL <sup>5</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1683	1494		1583	3224	1321	1028	293	820
16	[ZnL <sup>6</sup> ·L <sup>7</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	1678	1465		1599, 1634	3079	1336	1032	304	825
17	[ZnL <sup>7</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1687	-		1600	3157	1290	1026	264	825



3-расм. Ацетамид молекуласининг CD<sub>3</sub>OD даги <sup>1</sup>H ЯМР спектри

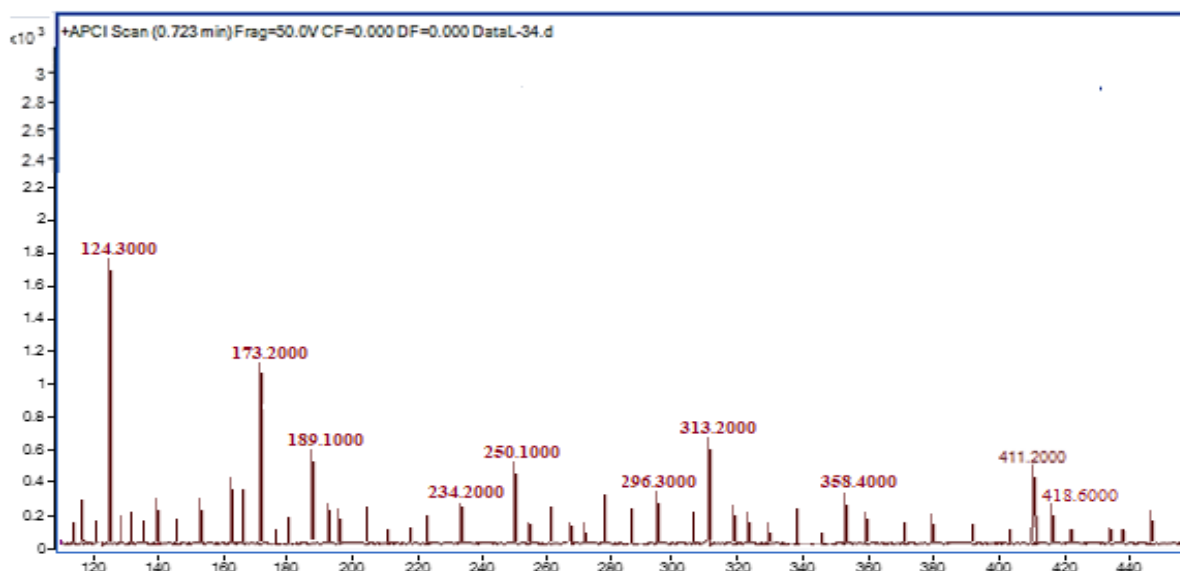


4-расм. [ZnL<sub>2</sub>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O комплекс бирикмасининг CD<sub>3</sub>OD даги <sup>1</sup>H ЯМР спектри

Ацетамид молекуласида  $\delta=7.99, 6.77$  м.ҳ. даги ва [ZnL<sub>2</sub>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O комплекс бирикмасининг <sup>1</sup>H ЯМР спектрида  $\delta=7.76, 6.86$  м.ҳ. даги сигналлари NH<sub>2</sub> гуруҳидаги протонлари сигналларидир. L<sup>2</sup> молекуласи 4.82 м.ҳ. даги ҳамда комплекс бирикма молекуласи 5.00, 4.84, 3.31 м.ҳ. даги сигналлари эритувчи CD<sub>3</sub>OD га хос.

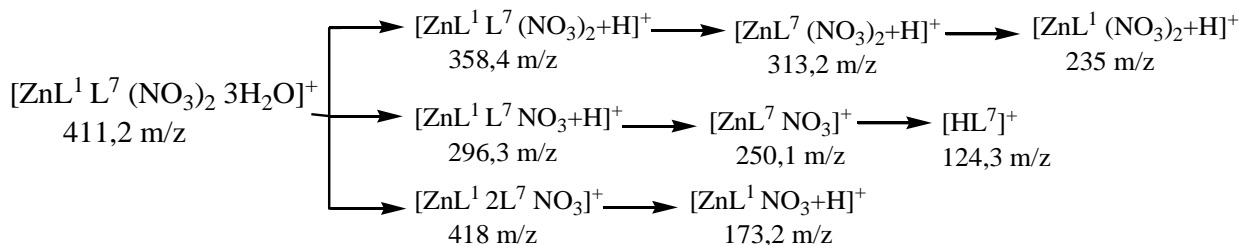
Диссертация учинчи бобининг тўртинчи «Рух нитратининг координацион бирикмаларини масс-спектрометриқ таҳлили» қисмда бир қатор лигандлар (формаид, карбаид, нитрокарбаид, бензой кислота) билан ҳосил қилган янги комплекс бирикмаларининг масс-спектрометриқ таҳлили натижалари келтирилган. Синтез қилинган комплекс бирикмаларининг нисбий молекуляр массаси ва таркибини миқдорий аниқлаш мақсадида масс-спектрометриқ таҳлил амалга оширилди.

[ZnL<sup>1</sup>·L<sup>7</sup>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O комплекс бирикмасининг масс-спектрида молекуляр иондан ҳосил бўлган ион-радикалларга парчаланиши аниқланди. Комплекс бирикмасининг масс-спектрида аниқ чўққи молекуляр ион [M]<sup>+</sup>\* (m/z=411,2) га тегишлидир (5-расм).



5-расм.  $[ZnL^1 \cdot L^7 \cdot (NO_3)_2] \cdot 3H_2O$  комплекс бирикманинг масс-спектрометрик таҳлили

$m/z$  411,2 га тенг бўлган  $[ZnL^1 \cdot L^7 \cdot (NO_3)_2 \cdot 3H_2O + H]^+$  иондан  $m/z$  358,4; 313,2; 296,3; 250,1; 173,2; 124,3 га тенг бўлган ион-радикаллар ҳосил бўлган. Бу комплекс бирикманинг тегишли бўлакларига мос келади. Спектрда  $[HL^7]^+$  ( $m/z=124,3$ ) чўққисининг энг юқори интенсивлиги аниқланди.  $[ZnL^1 \cdot L^7 \cdot (NO_3)_2] \cdot 3H_2O$  комплекс бирикмасининг масс-спектрида ҳосил бўлган ионлар массаси ва молекуляр формуллари қуйидаги схемада келтирилди.



Синтез қилинган координацион бирикмаларни масс-спектрометрик таҳлил қилиш аралаш лигандли комплекслар ҳосил бўлганини кўрсатди.

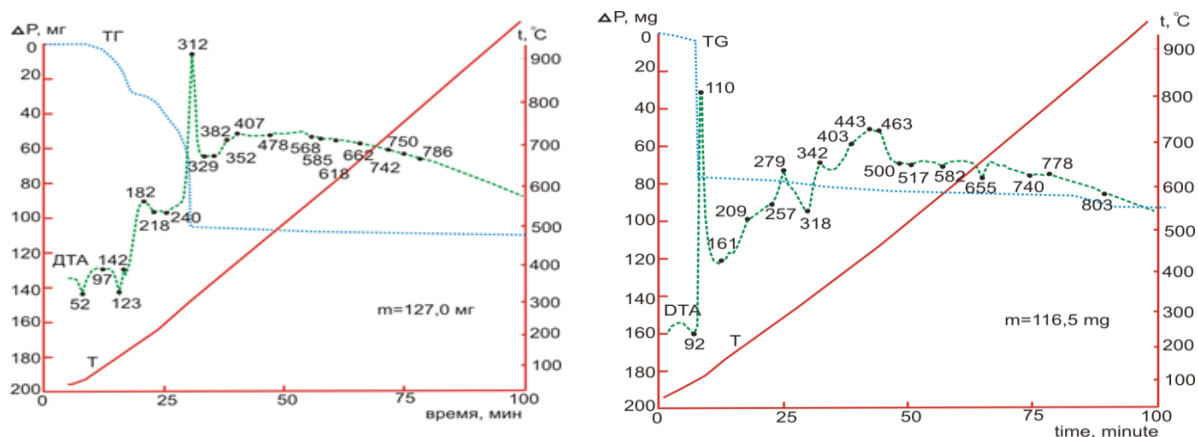
Диссертация учинчи бобининг бешинчи қисми «**Рух нитратининг лигандлар билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг термик таҳлили**» деб номланиб, ушбу қисмда синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг дериватографик термик анализ натижалари ва улардан келиб чиқадиган хулосалар изоҳланган.

Термик таҳлил натижалари асосида комплекс бирикмалар термик хусусиятлари, оралик маҳсулотларининг парчаланиш ҳароратлари диапазонлари, ҳарорат кўтарилишига мос равишда масса камайиши, ДТА эгри чизиғида акс этган эндо- ва экзотермик эффектларнинг қайд этилиши тушунтирилган. Комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлигини ўрганиш шуни кўрсатадики, ҳароратнинг ортиб бориши билан дастлаб 70-140°C оралиғидаги эндотермик эффектларда водород боғлари орқали боғланган сув молекулаларининг бирикма таркибидан буғланиб чиқиб кетиши кузатилган. 150-160°C ҳароратлар оралиғида эндо- ва экзо- эффектларда комплекс

бирикмалар  $[\text{ZnL}^2_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^3 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^7 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^9 \cdot (\text{NO}_3)_2]$  таркибидаги формаид ва ацетаид молекулаларининг бирикма таркибидан чиқиб кетишини кўрсатади.

Бундан ташқари, дериватографик термик таҳлил натижалари асосида олинган маълумотлар ҳарорат ошиб бориши билан бирга турли хил физик-кимёвий жараёнлар юз беришини кўрсатди. Комплекс бирикмалар таркибидаги карбамид, тиокарбамид ва нитрокарбамид молекулаларида 150-180°C ҳарорат оралиғида эндотермик ва экзотермик эффектларда суюқланиш, босқичма-босқич парчаланиш ва ёниш кузатилди. Карбамиднинг термолиз жараёни билан параллел дезаминланиш ҳам содир бўлиб, гуанидин, аммелид, меламина, биурет, цианур кислота каби оралиқ бирикмалар ҳосил бўлади. Тиокарбамид молекуласи термолизда оралиқ маҳсулот – аммоний роданидга ўтиши ва водород сулфида, аммиак, углерод дисульфид, углерод ва олтингугурт оксидлари ҳосил бўлади. Нитрокарбамид молекуласидан цианамид, азот оксидлари, нитроамид, аммиак, азот оксидлари ҳосил бўлади.

Комплекс бирикмалар таркибидаги никотинамид, никотин кислота, бензамид ва бензой кислота молекулалари 170-190°C ҳарорат атрафида комплекс бирикма таркибидан босқичма-босқич парчаланиб чиқиб кетади. Ушбу лигандлар молекуласи термолизида дастлаб ён занжирдаги радикаллар (функционал гуруҳлар) (карбоксил, амид гуруҳлари) парчаланadi. Улар таркибидаги ҳалқа бирмунча барқарор бўлиб, 200°C ҳароратда парчаланadi. Рух нитрати 240°C ва ундан юқори ҳароратда рух оксиди ва азот оксидларигача, тиомочевина комплексларда якуний маҳсулот сифатида рух сульфидигача парчаланиши аниқланди. Рух нитрати парчаланиши билан бирга рух цианат, рух сульфат ва рух карбонатлар ҳам ҳосил бўлади. Термолиз охириги маҳсулоти ИҚ спектрида рух оксидига хос тебраниш частотаси 802  $\text{cm}^{-1}$  соҳада, рух карбонатига хос  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$  1498  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3^{2-})$  1410  $\text{cm}^{-1}$ , рух сульфатига хос  $\nu(\text{SO}_4^{2-})$  1230  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{SO}_4^{2-})$  680  $\text{cm}^{-1}$  соҳада валент ва деформацион тебраниш частоталари аниқланди.



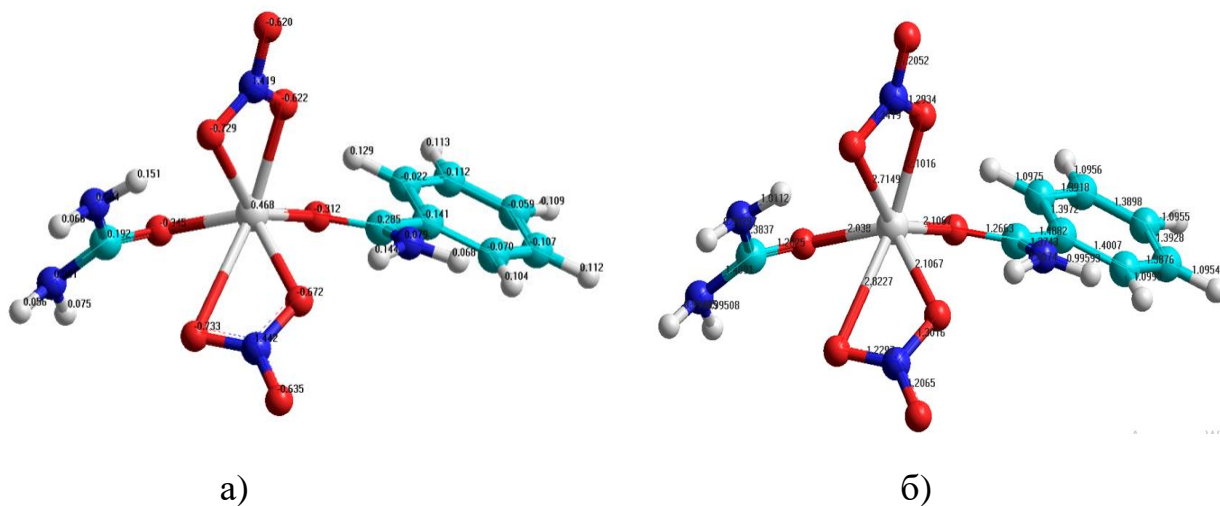
6-расм.  $[\text{ZnL}^4 \cdot \text{L}^8 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а) ва  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^5 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б) комплекслари дериватограммалари



$[ZnL^4 \cdot L^8 \cdot (NO_3)_2] \cdot H_2O$  комплекс бирикмада ДТТ натижасига кўра  $92^\circ C$  ҳароратда дегидратация жараёни кузатилди.  $161^\circ C$  ҳароратда тиокарбамид парчланади.  $209^\circ C$  ҳарорат бензамид молекуласининг босқичма-босқич парчланиши ҳароратига хос бўлиб,  $257^\circ C$  да рух нитратининг парчланиши кузатилди (6-(а) расм).

$[ZnL^3 \cdot L^5 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$  комплекс бирикма дериватограммасида дастлабки  $97^\circ C$  ҳароратларда комплекс бирикманинг суюқланиши,  $123^\circ C$  ҳароратда комплекс бирикма ташқи сферасидаги сув молекулаларининг чиқиб кетиши аниқланди.  $142^\circ C$  ҳароратда комплекс бирикма таркибидан карбамид молекуласининг чиқиб кетиш ҳароратига мос келди.  $182^\circ C$  ҳарорат комплекс бирикмадаги нитрокарбамид молекуласининг парчланиш ҳароратига мос келди.  $218^\circ C$  ҳароратда термолиз маҳсулотларида парчланиш ва ёниш жараёнлари кузатилиб,  $240^\circ C$  ва ундан юқори ҳароратларда рух нитратининг парчланиши содир бўлган (6-(б) расм).

Диссертация учинчи бобинининг «Рух нитратининг лигандлар билан координацион бирикмалари электрон тузилиши ва реакция хусусиятларини квант-кимёвий тадқиқоти» номли олтинчи қисмида рух нитратининг аралаш лигандли координацион бирикмаларини ҳосил бўлиш энергиялари, атомлар орасидаги боғ узунлиги ва энергияси, юқори банд ҳамда қўйи вакант молекуляр орбиталлар энергиялари ва координацион бирикма молекуласининг геометриясини аниқлаш мақсадида квант-кимёвий ҳисоблашлар амалга оширилган. Квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали синтез қилинган айрим комплекс бирикмалар учун фазовий тузилишлар таклиф қилинган.



7-расм.  $[ZnL^3 \cdot L^8 \cdot (NO_3)_2]$  комплекс бирикма молекулаларида атом зарядларининг тақсимланиши (а) ва кимёвий боғларнинг узунликлари (б).

Квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари шуни кўрсатадики,  $[ZnL^3 \cdot L^8 \cdot (NO_3)_2]$  комплекс бирикмаси таркибидagi карбамид молекуласида  $NH_2$  гуруҳларнинг +M эффеќти, бензамид молекуласи ҳалқасида -M эффеќт ва  $NH_2$  гуруҳи +M эффеќтлари ҳисобига электрон зичлик кислород атоми томон силжийди ҳамда координация кислород атомлари орқали амалга ошишини кўрсатди (7-(а) расм). Карбамид молекуласининг кислород атоми

заряди -0,401 дан -0,345 гача, бензамид молекуласи кислород атоми заряди - 0,369 дан -0,312 гача камайган. Углерод ва азот атомлари зарядлари тегишлича ортиб, рух атомининг заряди 0,468 га тенглиги аниқланди.

Ушбу олинган натижалар асосида  $[ZnL^3 \cdot L^8 \cdot (NO_3)_2]$  комплекс бирикмасида марказий атом билан бириккан карбамид ва бензамид молекулалари донор акцептор механизм билан ковалент боғланиш ҳосил қилганлиги тўғрисида хулоса қилинди. Ушбу ковалент боғланиш донор (кислород) атомларининг ташқи валент энергетик қаватидаги тақсимланмаган электронлар ҳисобига амалга ошади.  $[ZnL^3 \cdot L^8 \cdot (NO_3)_2]$  таркибли комплекс бирикмада карбамид ва бензамид молекуласи монодентат ҳолатда, нитрат анионлари эса кислород атомлари орқали бидентат ҳолатда рух атоми билан боғланган. Молекула геометрияси октаэдр шаклга эга. Карбамид молекуласидаги Zn-O боғининг узунлиги 2.04 Å, бензамид молекуласидаги кислород атоми ва рух атоми Zn-O боғи узунлиги 2.11 Å га тенг. Демак, карбамид молекуласи рух атоми билан бензамид молекуласига нисбатан кучлироқ боғланган, яъни Zn-L<sup>3</sup> боғининг энергияси Zn-L<sup>8</sup> боғи энергиясига нисбатан юқори эканлиги тўғрисида хулоса қилинди (7-(б) расм).

Квант-кимёвий ҳисоблашлар асосида комплекс бирикмалардаги ЮБМО ва ҚВМО энергияларининг фарқи  $\Delta E = (E_{ЮБМО} - E_{ҚВМО})$  дан фойдаланиб уларнинг реакция қобилияти кўрсаткичи ҳисобланди (3-жадвал).

3-жадвал

$[ZnL^3 \cdot L^8 \cdot (NO_3)_2]$  комплекс бирикманинг оптималлаштирилган параметрлари

Комплекс бирикма	Ҳосил бўлиш иссиқлиги ккал/моль	ЮБМО, эВ	ҚВМО, эВ	$\Delta E = (E_{ЮБМО} - E_{ҚВМО})$ , эВ
$[ZnL^3 \cdot L^8 \cdot (NO_3)_2]$	-73.4145128	-10.527373	-1.156830	-9.370543

Координацион бирикмаларни квант-кимёвий оптималлаштириш қуйи вакант ва юқори банд қилинган молекуляр орбиталлар энергиялари орасидаги фарқ манфий қиймат эканлигини кўрсатди, бу эса координацион бирикмаларни нуклеофил агентларга нисбатан реакция қобилияти юқори эканлигини билдиради, хусусан, карбонил гуруҳидаги кислород атоми металллар билан координация ҳосил қилиш эҳтимоли баландлигидан далолат беради. Минимал энергия қоидаси бўйича ўрганилган координацион бирикмаларнинг структураси, лигандларнинг координацияланиш усуллари физик-кимёвий тадқиқот усуллари натижаларига асосланиб хулоса қилинган тузилишларга мос келиши аниқланди.

Диссертациянинг «Рух нитрати айрим координацион бирикмаларининг агрокимёвий ва токсикологик тадқиқоти» номли тўртинчи бобида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллиги ўрганилган. Препаратлар ғўза ўсимлигига 3 марта, яъни уруғларни

экиш ва ўсимликларни шоналаш ҳамда гуллаш даврларида қўлланилган. Уруғларни экиш даврида 0,001% ли, шоналаш ва гуллаш даврида эса 0,0001% ли эритмаларидан фойдаланилган. Эталон сифатида Т-86 препарати ишлатилди.

Биологик фаоллиги ўрганилган комплекс бирикмалар орасидан стимулятор сифатида аниқлаб олинган  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$  (рух нитратининг карбамид ва никотинамид билан аралаш лигандли) комплекс бирикмаси қўлланганда энг юқори натижаларга эришилди. Ушбу полифункционал стимулятор билан ғўза чигити ва ўсимлигига ишлов берилганда чигитнинг униб чиқиши 3-5 кунга, пахтанинг очилиши эса 6-9 кунга тезлашиб, ҳосилдорлиги 5-7% ортгани кузатилди (4-жадвал).

4-жадвал

Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг стимулятор сифатида пахта ҳосилдорлигига таъсирини ўрганиш натижалари

№	Вариантлар	Пахта хомашёси массаси, г/1 идишдаги			Жами		
		1-терим 21.09.19	2-терим 05.10.19	Жами	Чаноклар сони, дона/ идиш	Чанок- лар масса- си, г	Контрол идиш- даги пахтанинг умумий масса- сига нисбатан, %
1	Контрол NPK	56,57	20,33	76,9	24,00	3,25	100
2	$[ZnL^4 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$	74,00	16,5	90,5	36,50	2,46	117
3	$[ZnL^3 \cdot L^4 \cdot (NO_3)_2] \cdot 3H_2O$	61,5	19,52	81,02	32,00	2,5	105
4	$[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$	83,1	14,25	97,35	28,00	3,75	126
5	$[ZnL^2 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$	50,25	28,24	78,49	31,25	2,4	101

Барча биометрик ва фенологик кўрсаткичлар қаторида  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$  координацион бирикма ишлатилган ҳолатда униб чиқишнинг юқори фоизи, экологик самарадорлиги, кам миқдорда сарфланиши ва бу препаратни амалда қўллаш имкониятлари юқорилигини кўрсатди.

Шунингдек, ушбу бобда стимулятор сифатида тавсия этилган  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$  препаратининг токсикологик хусусиятлари бўйича ўтказилган клиник олди тадқиқотлари натижалари келтирилган. Уларга асосан препарат токсикликнинг тўртинчи синфига, ўлим дозаси токсикликнинг қуйи синфига тегишлилиги, яъни ўртача ўлим дозаси 740 мг/кг эканлиги аниқланди.

## ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор рух нитратининг формаид, ацетаид, карбаид, тиокарбаид, нитрокарбаид, никотинаид, бензаид, никотин ва бензой кислоталари билан 37 та бир турли ва аралаш лигандли координацион бирикмалари механохимий усулда синтез қилинди.

2. Рентгенфазавий ва масс-спектрокопия усуллари ёрдамида ўрганилган амид лигандлар, никотин ва бензой кислоталарнинг эркин молекулалари ҳамда рух нитрати билан бир турли ва аралаш лигандли янги координацион бирикмаларининг рентген ва спектрал маълумотларини таққослаш билан уларнинг бир-биридан фарқ қилиши аниқланиб, синтез қилинган координацион бирикмалар индивидуал моддалар эканлиги исботланди.

3. Синтез қилинган янги координацион бирикмаларнинг ИҚ,  $^1\text{H}$  ЯМР спектрлари ўрганилиб, формаид, ацетаид, карбаид ва нитрокарбаид ва бензаид бирикмаларида лигандлар карбонил гуруҳининг, бензой кислотаси карбоксил гуруҳининг кислород атоми билан координацияланиши ва марказий атом  $[\text{Zn}(\text{O}_6)]$  таркибли октаэдрик полиэдрлар ҳосил қилиши аниқланди.

4. Тиокарбаид, никотинаид ва никотин кислота комплексларида, мос равишда, координация олтингугурт атоми ва пиридин ҳалқасининг азот гетероатоми орқали амалга ошиши исботланди. Нитрат анионининг координацияланиш тури марказий ионнинг электрон конфигурацияси ва органик лигандларнинг таркиби, табиатига боғлиқ равишда ўзгариши ҳамда бидентат функцияси аниқланиб, рух иони октаэдрик тузилишли турли  $[\text{Zn}(\text{N}_2, \text{O}_4)]$   $[\text{Zn}(\text{S}_2, \text{O}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{S}, \text{O}_4, \text{N})]$  таркибли координацион қуршовлар ҳосил қилиши исботланди.

5. Эркин ҳолдаги лигандлар ва улар асосида синтез қилинган  $[\text{ZnL}^1_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I),  $[\text{ZnL}^2_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II),  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^8 \cdot (\text{NO}_3)_2]$  (III),  $[\text{ZnL}^1 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV) бирикмаларни квант кимий ҳисоблаш усуллари билан ўрганиш натижасида лигандларнинг координацион хоссалари, улар ҳосил қиладиган комплекс бирикмаларининг энергетик жиҳатдан афзал тузилишлари, марказий ион координацион қуршовларининг таркиби ва геометрик тузилиши, атомларда зарядларнинг тақсимланиши, боғларнинг узунлиги аниқланди.

6. Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлиги ўрганилиб, термик эффектлар қийматлари, барча термолиз босқичларининг ҳарорат диапазонлари, умумий масса йўқотилиши, эффектлар табиати ва ҳосил бўлган маҳсулотлар таркиби аниқланди. Тадқиқотлар натижалари асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлиги органик лигандларнинг таркиби ва тузилишига боғлиқ бўлиб,  $\text{L}^2 < \text{L}^1 < \text{L}^4 < \text{L}^3 < \text{L}^5 < \text{L}^6 < \text{L}^7 < \text{L}^8 < \text{L}^9$  қаторида ортиб бориши аниқланди.

7. Синтез қилинган барча комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллик хоссаларини ўрганиш натижасида  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  таркибли комплекс кам захарли, ўсимликлар ўсиши ва ҳосилдорлигини оширувчи стимулятор эканлиги аниқланиб, қишлоқ хўжалигида фойдаланишга тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.72.01  
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ  
БУХАРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ШАРИПОВА ЛОБАР АКРАМОВНА**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОДНОРОДНЫХ И  
СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НИТРАТА ЦИНКА**

**02.00.01-Неорганическая химия**

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

**Бухара-2022**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2020.2 PhD/K298.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии АН РУз.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета по адресу ((www.buxdu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

**Научный руководитель:** Азизов Тохир Азизович  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Кадирова Шахноза Абдухалиловна  
доктор химических наук, профессор

Хасанов Шодлик Бекпулатович  
кандидат химических наук, доцент

**Ведущая организация:** Самаркандский государственный университет

Защита диссертации состоится «26» 02 2022 года в «10<sup>00</sup>» часов на заседании Научного совета Phd.03/30.12.2019.K.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, г. Бухаре, ул. Мирзо Икбол 11. БухГУ, Тел.: (99865) 212-29-14; факс: (99865) 221-26-12, e-mail: bsu\_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в информационно ресурсном центре Бухарского государственного университета за № 116, с которой можно ознакомиться в ИРЦ, (200117, Бухара, Библиотека БухГУ. Тел.:((99865) 246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «8» 02 2022 года.  
(протокол рассылки № 1 от «8» 02 2022 года.



**Б.Б. Умаров**  
Председатель Научного совета по  
присуждению ученой степени, д.х.н.,  
профессор

**К.Г. Авезов**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению ученой степени, д.ф.х.н.,  
доцент

**М.Р. Амонов**  
Председатель Научного семинара при  
Научном совете по присуждению  
ученой степени, д.т.н., профессор



## **ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))**

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире получение комплексных соединений металлов с амидами и определение их свойств имеет важное теоретическое и практическое значение. На сегодняшний день достижение высокой производительности применением таких металлокомплексных соединений в качестве биологически активных соединений, андиоксидантов в медицине, стимуляторов в сельском хозяйстве и различных промышленных отраслях имеет важное значение.

В мире проводятся исследования по проведению синтеза координационных соединений солей металлов с амидами и развитию разработки оптимальных способов синтеза эффективных биологически активных соединений и стимуляторов, обладающих комплексным действием. В этой связи особое внимание уделяется обоснованию научных решений по созданию стимуляторов, сокращающих сроки вегетации растений, повышающих их урожайность, в частности, разработке оптимальных условий синтеза комплексных соединений иона цинка с некоторыми амидами, никотиновой и бензойной кислотами, определению их состава, строения и физико-химических, а также биологических свойств.

В нашей республике достигнут ряд результатов в производстве и применении новых видов продукции на основе местного сырья для создания высокоэффективных, импортозамещающих, недорогих стимуляторов роста растений. Третье направление Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определяет важные задачи, направленные на «последовательное развитие сельскохозяйственного производства, дальнейшее укрепление продовольственной безопасности, расширение производства экологически чистой продукции, существенное увеличение экспортного потенциала аграрного сектора». В связи с этим важно создание новых видов недорогих препаратов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур, ускоряющих их рост и экономящих воду.

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»,<sup>1</sup> ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной эффективности в области химии и биологии», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями науки и технологии VII. «Химия, химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В ведущих научных центрах мира было проведено множество научных исследований по изучению комплексных

---

<sup>1</sup>Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

соединений нитратов переходных металлов. Работы таких ученых, как Е.В. Савинкина, И.В. Морозов, Е.Б. Деева, Е.Е. Нетреба, А.А. Федорова, Л.Ю. Аликберова, С.В. Елисеева, G. Meyer, T.N. Ramesh, C.C. Addison и других имеют весомый вклад в проведении работ в этой сфере. Ими были подробно изучены методы и условия синтеза такого рода комплексов с рядом металлов, физико-химические свойства, строение и их практическое значение.

В нашей республике, также, в сфере развития химии координационных соединений, синтеза комплексных соединений нитратов металлов с органическими лигандами и их применения в различных отраслях народного хозяйства особое внимание заслуживают работы таких ведущих ученых, как Н.А. Парпиев, О.Ф. Ходжаев, Х.Т. Шарипов, А.А. Шабилалов, А.Н. Юнусходжаев, М.А. Азизов, Т.А. Азизов и других.

В настоящее время увеличиваются теоретические и практические сведения об условиях получения химических соединений механохимическим синтезом, считающимся малозатратным, простым и удобным способом.

Изучены образование координационных соединений различных лигандов с солями переходных металлов в растворах и твердой фазе, их строение, физико-химические. Однако, комплексные соединения нитрата цинка с некоторыми амидами, а также с никотиновой и бензойной кислотами, не изучены.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ организации, где выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по теме ФА-Ф7-012: «Научные основы синтеза, особенности строения, реакционных способностей и биологических свойств новых смешаннолигандных координационных соединений ряда металлов полифункционального действия» (2017-2020 гг.).

**Целью исследования** является, синтез однородно- и смешаннолигандных комплексных соединений нитрата цинка с некоторыми амидами, никотиновой и бензойной кислотами, определение их состава, строения и свойств.

**Задачи исследования:** механохимический синтез однородных и смешаннолигандных координационных соединений нитрата цинка с формамидом, ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом, нитрокарбамидом, никотинамидом, бензамидом, никотиновой и бензойной кислотами;

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

исследование электронного строения, геометрической конфигурации и реакционной способности с помощью квантово-химического метода;

изучение биологической активности синтезированных новых комплексных соединений и установление сферы их применения.

**Объектами исследования** являются нитрат цинка, формамид, ацетамид, карбамид, тиокарбамид, нитрокарбамид, никотинамид, бензамид,



никотиновая и бензойная кислоты, а также координационные соединения, синтезированные на их основе.

**Предметом исследований** является изучение состава, индивидуальности, способов координации, термической устойчивости, строения, реакционной способности, а также биологической активности новых комплексных соединений.

**Методы исследования.** Используются методы элементного, энерго-дисперсионного, дифференциально-термического, рентгенофазного анализов, ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии, метод квантово-химического расчета и агрохимический методы.

**Научная новизна исследования:**

синтезированы 37 новых координационных соединений нитрата цинка с некоторыми амидами кислот, никотиновой и бензойной кислотами;

доказано индивидуальность синтезированных новых соединений, а также координация органических лигандов к иону цинка с помощью методов рентгенофазного и энерго-дисперсионного анализа, масс-спектрометрии, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии;

на основе дифференциального термического анализа определены термическая устойчивость синтезированных комплексных соединений и продукты термоллиза;

на основании квантово-химических расчетов определены геометрические и энергетические параметры, распределение зарядов на атомах, геометрия и реакционная способность синтезированных комплексных соединений;

на основе биологической активности синтезированных комплексных соединений выявлены стимуляторные свойства для роста и повышения урожайности хлопчатника.

**Практические результаты исследования заключаются в следующем:**

разработаны простые и удобные условия получения координационных соединений механохимическим методом;

создан высокоэффективный, малотоксичный стимулятор  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ускоряющий рост и повышающий урожайность хлопчатника;

на основе анализа физико-химических методов исследований определены способы координации лигандов центральным атомом и строение комплексных соединений нитрата цинка с формамидом, ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом, нитрокарбамидом, никотинамидом, бензамидом, никотиновой и бензойной кислотами.

**Достоверность полученных результатов.** Обосновывается использованием современных исследовательских методов, таких как, ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрии, рентгенофазного, элементного, дифференциально-термического, энерго-дисперсионного, биологического анализов, метода квантово-химического расчета.

### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в определении условий механохимического синтеза однородно- и смешаннолигандных комплексных соединений нитрата цинка с некоторыми амидами, никотиновой и бензойной кислотами, их индивидуальности, термической устойчивости, а также их строения.

Практическое значение результатов исследования выражается в том, что предложено новое малотоксичное координационное соединение, обладающее стимуляторными свойствами, повышающими урожайность хлопчатника.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных научных результатов по механохимическому синтезу, строению однородных и смешаннолигандных координационных соединений и нитрата цинка:

На полевых участках фермерских хозяйств «Тожинор ота» и «Исмоилжон Исроилжон», Ш. Рашидовского района Джизакской области, и лаборатории агрохимии Институт общей и неорганической химии проведены опыты испытания полученного препарата состава  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ . (Справка Министерства сельского хозяйства №02/025-2926 от 15 сентября 2020 года). В результате исследований всхожести семян обработанные препаратом  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$  сократилось на 3-5 дней, срок раскрываемости на 6-9 дней и дало возможность повышения урожайности на 5-7%;

синтезированные комплексные соединения были использованы при определении активных биологических свойств комплексных соединений, изучении энергетики, строения и локализации ион-молекулярных кластеров на поверхности решётки цеолитов типа наноструктурного фожазита, в рамках научного проекта ФА-Ф7-010 «Энергетика, строение и локализация вне решеточных ион-молекулярных кластеров в наноструктурированных цеолитах типа фожазит», (справка Академии Наук Республики Узбекистан №4/1255-2610 от 24 ноября 2020 года). В результате, дало возможность сравнивать методы колориметрических и дифференциально-термических анализов и определены эффективность методов.

**Апробация результатов исследования.** Результаты данного исследования были обсуждены, на 10 конференциях, в том числе из них 8 республиканских и 2 международных научно-практических конференций.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы 16 научных работ, из них 6 научных статей в научных журналах, в том числе, 4 в Республиканских и 2 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 из 113 страниц.<sup>2</sup>

<sup>2</sup>Автор выражает благодарность доцент кафедры органической и физколлоидной химии БухГУ, к.х.н., доц. У.М. Мардонову за научные советы по выполнению диссертационной работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования характеризуется объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлением развития науки и технологии Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов. Внедрение в практику результатов исследования путем практической реализации результатов завершённых исследований, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«О состоянии исследований координационных соединений солей металлов с органическими лигандами»** анализирован литературный обзор по синтезу и определению строения комплексов различных металлов с амидами, тиоамидами и никотиновой кислотой. Проанализированы имеющиеся сведения о составе и строении соединений, закономерностях изменения строения комплексных соединений в зависимости от природы лигандов и иона-комплексобразователя.

Во второй главе диссертации **«Синтез координационных соединений нитрата цинка с лигандами»** приведены характеристика реактивов, выбранных для синтеза, а также сведения об условиях и оборудовании методов физико-химического анализа комплексных соединений. Вместе с тем, в этой главе также описан синтез комплексных соединений нитрата цинка с лигандами, элементный анализ и некоторые физические свойства синтезированных соединений. Комплексные соединения нитрата цинка с лигандами синтезированы механохимическим методом. Комплексные соединения с однородными лигандами были получены в мольном соотношении 1:2 и смешаннолигандные комплексные соединения солей нитрата цинка в мольном соотношении 1:1:1. Были приняты следующие условия проведения механохимических реакций в шаровой мельнице: реакция длится 0,5 и 0,75 часов, рабочее тело – стальной шар с диаметром 20 мм, объём реакционного сосуда – 100 мл. Общее уравнение реакции синтеза однородно- и смешаннолигандных комплексных соединений нитрата цинка с лигандами следующее:



$x=2; 3; 4; 5; 6$ ;  $\text{L}^1$  -  $\text{HCONH}_2$ ;  $\text{L}^2$  -  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ ;  $\text{L}^3$  -  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ;  $\text{L}^4$  -  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ;  $\text{L}^5$  -  $\text{O}_2\text{NHNCONH}_2$ ;  $\text{L}^6$  -  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2$ ;  $\text{L}^7$  -  $\text{NC}_5\text{H}_4\text{COOH}$ ;  $\text{L}^8$  -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ ;  $\text{L}^9$  -  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

Результаты элементного анализа однороднолигандных комплексных соединений нитрата цинка с различными лигандами приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты элементного анализа однороднолигандных комплексных соединений нитрата цинка

№	Соединение	Zn, %		N, %		C, %		H, %		Брутто-формула
		Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	
1	$[\text{ZnL}^1_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	21,63	21,89	18,67	18,86	7,98	8,08	2,76	2,69	$\text{ZnC}_2\text{H}_8\text{O}_9\text{N}_4$
2	$[\text{ZnL}^2_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,03	18,95	16,27	16,33	14,05	13,99	13,97	4,08	$\text{ZnC}_4\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_4$
3	$[\text{ZnL}^3_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,72	18,84	24,23	24,35	7,04	6,96	3,54	3,48	$\text{ZnC}_2\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_6$
4	$[\text{ZnL}^4_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	17,58	17,66	23,02	22,83	6,67	6,52	3,07	2,99	$\text{ZnC}_2\text{H}_{11}\text{O}_8\text{SN}_6$
5	$[\text{ZnL}^5_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	14,37	14,33	24,52	24,69	5,36	5,29	2,75	2,65	$\text{ZnC}_2\text{H}_{12}\text{O}_{15}\text{N}_8$
6	$[\text{ZnL}^6_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,38	14,41	18,59	18,63	32,08	31,93	3,13	3,10	$\text{ZnC}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_9\text{N}_6$
7	$[\text{ZnL}^7_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	14,23	14,35	12,28	12,36	32,01	31,79	2,61	2,65	$\text{ZnC}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{N}_4$
8	$[\text{ZnL}^8_2(\text{NO}_3)_2]$	21,12	20,97	13,61	13,55	26,96	27,09	2,32	2,26	$\text{ZnC}_7\text{H}_7\text{O}_7\text{N}_3$
9	$[\text{ZnL}^9_2(\text{NO}_3)_2]$	14,93	15,01	6,53	6,47	39,04	38,80	2,69	2,77	$\text{ZnC}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_2$

Энерго-дисперсионный анализ количеств углерода, азота, серы и металла выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ-ЭДА). Наряду с образованием комплекса органических лигандов с ионами металлов и изменением микростроения лигандов, СЭМ-ЭДА были зарегистрированы многочисленные пики, характерные для иона металла (рис. 1)

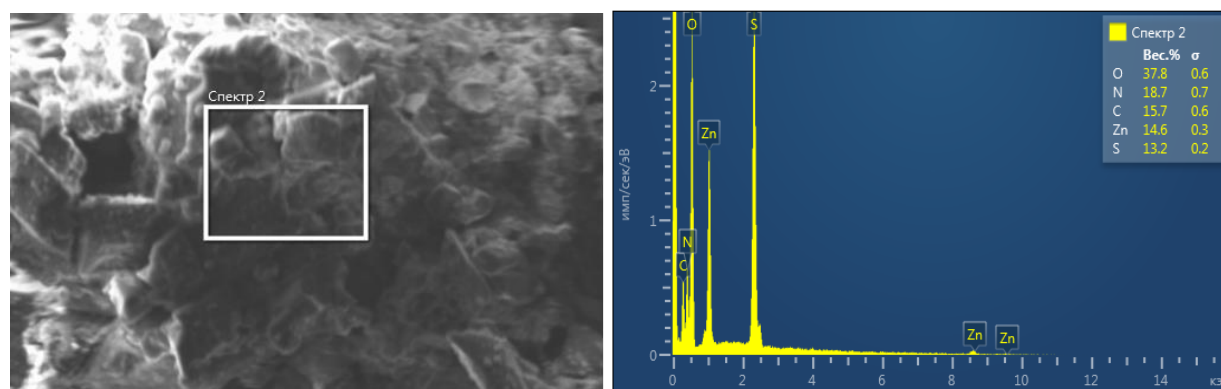


Рис. 1. Микроструктура комплексного соединения  $[\text{ZnL}^4 \cdot \text{L}^9 \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  и данные СЭМ-ЭДА

В третьей главе диссертации «Физико-химическое исследование комплексных соединений нитрата цинка с органическими лигандами» изложено физико-химическое исследование однородно- и смешаннолигандных комплексных соединений нитрата цинка с амидными лигандами, никотиновой и бензойной кислотами. Строение синтезированных соединений проанализировано с помощью методов рентгенофазного,

дериватографического анализа. ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии. К тому же, определены энергетические и геометрические параметры молекул синтезированных соединений с помощью квантово-химического анализа.

В первой части третьей главы **“Рентгенофазовый анализ координационных соединений нитрата цинка с лигандами”** описаны результаты рентгенофазного анализа формамида, ацетамида, карбамида, тиокарбамида, нитрокарбамида, никотинамида, бензамида, никотиновой кислотой, бензойной кислотой, нитрата цинка и синтезированных комплексных соединений (рис. 2)

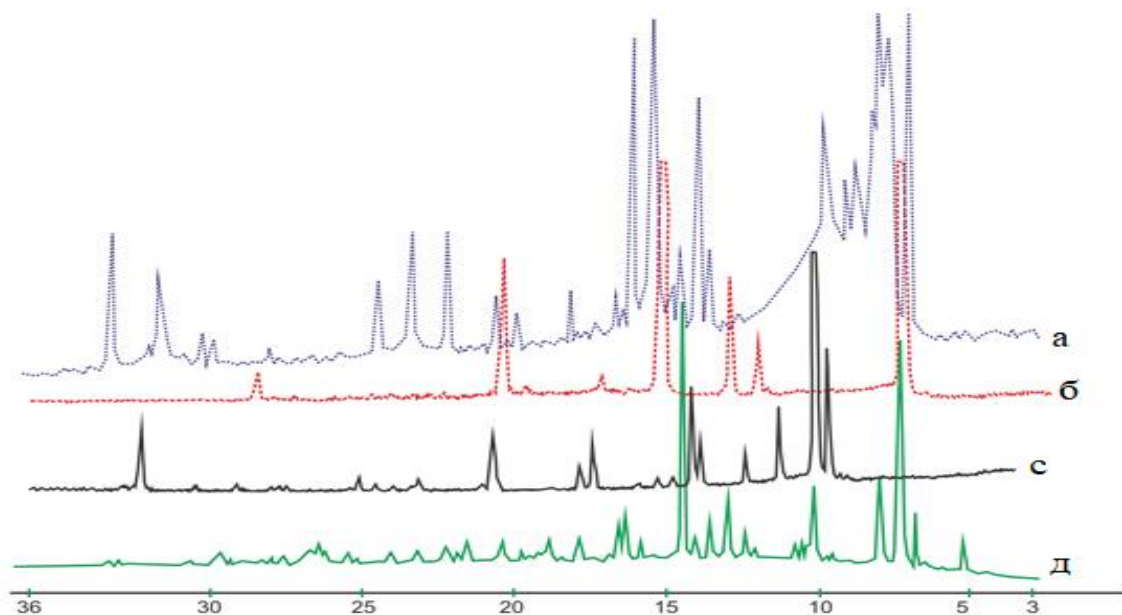


Рис.2. Рентгенограммы комплексных соединений и лигандов: а- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , б-  $\text{L}^2$ ; с-  $\text{L}^4$ , д- $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^4 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

На основе рентгенофазного анализа по значениям межплоскостных расстояний, интенсивности пиков доказана индивидуальность синтезированных новых соединений.

Во второй части третьей главы **«Спектроскопический анализ однороднолигандных координационных соединений нитрата цинка с лигандами»**, а также в третьей части **«Спектроскопический анализ смешаннолигандных координационных соединений нитрата цинка»**, сняты и изучены ИК спектры соли нитрата цинка, молекул лигандов, содержащих в своём составе донорные атомы, а также комплексных соединений, образованных ими.

По приведенным значениям ИК спектров видно, что частота валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  в формамиде, ацетамиде, карбамиде, нитрокарбамиде и бензамиде, координированных в синтезированных соединениях, уменьшаются соответственно на 6-26, 13-24, 12-30, 25-56, 16-37  $\text{cm}^{-1}$ , частота валентных колебаний группы  $\text{C}-\text{N}$  увеличивается на 7-38, 15-47, 24-45, 33-40, 10-44  $\text{cm}^{-1}$ , это указывает на координацию молекул формамида, ацетамида, карбамида, нитрокарбамида, бензамида ионом цинка через атом кислорода

карбонильной группы. Для молекулы тиокарбамида характерные поглощения наблюдаются в областях  $\nu_{(CS)}$ -1431  $\text{см}^{-1}$  и  $\nu_{(CS)}$  726  $\text{см}^{-1}$ , их частоты смещаются в область низких частот соответственно на 8-12 и 30-36  $\text{см}^{-1}$ . Такое изменение частот колебаний свидетельствует о координации тиокарбамида центральным атомом через атом серы.

В ИК спектре молекулы никотинамида частота колебаний гетероциклического кольца наблюдается при 1585  $\text{см}^{-1}$ , в спектрах комплексных соединений это значение увеличивается на 7-14  $\text{см}^{-1}$ . Поглощение в области 1681  $\text{см}^{-1}$  характерна для связи  $\nu_{(CO)}$  и в комплексах она изменяется мало, т.е. на 1-3  $\text{см}^{-1}$ .

В молекуле никотиновой кислоты имеются два донорных атома – атом кислорода и гетероатом азота, колебания, свойственные для них наблюдаются при 1709  $\text{см}^{-1}$  для валентных колебаний  $\text{COO}^-$  и при 1596  $\text{см}^{-1}$  для колебаний кольца. В комплексных соединениях никотиновой кислоты частота валентных колебаний карбоксильной группы почти не изменяется, а частота колебаний кольца увеличивается на 4-40  $\text{см}^{-1}$ . Эти изменения доказывают координацию никотинамида и никотиновой кислоты ионом цинка через гетероатом азота пиридинового кольца (таблица 2).

Частоты, характерные для молекулы бензойной кислоты видны при 1687  $\text{см}^{-1}$  для валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$  и при 1323  $\text{см}^{-1}$  для связи  $\text{C}-\text{O}$ . В координированном состоянии валентная частота связи  $\text{C}-\text{O}$  уменьшается до 22-31  $\text{см}^{-1}$ , валентная частота связи  $\text{C}=\text{O}$  изменяется на 2-6  $\text{см}^{-1}$ . Колебания кольца увеличиваются на 6-17  $\text{см}^{-1}$ . Значит, бензойная кислота координирована с помощью атомов кислорода карбоксильной группы.

В ИК спектре нитрата цинка определены следующие частоты, характерные для нитрат-иона: 1047  $\text{см}^{-1}$  (симметричные валентные колебания,  $\nu_1$ ), 820  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания,  $\delta$ ), 1360  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания,  $\nu_3$ ). При монодентатной координации группы  $\text{NO}_3^-$  разность  $\nu_3-\nu_1$  составляет примерно 115  $\text{см}^{-1}$ . Эта разность больше 186  $\text{см}^{-1}$ , то это означает бидентатную хелатную координацию иона  $\text{NO}_3^-$ .

Частоты колебаний в области 3400-3500  $\text{см}^{-1}$  ИК спектров подтверждает наличие кристаллизационной воды в молекуле комплексного соединения, связанной водородными связями.

Способы координации лигандов в комплексных соединениях определены с помощью методов инфракрасной и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии на основе изменений значений валентных колебаний функциональных групп и химических сдвигов сигналов магнитного резонанса.

В  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах некоординированного ацетамида и комплексного соединения  $[\text{ZnL}_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выявлены сигналы  $\delta=1,911$  м.д. ( $\text{CH}_3$ ) и  $\delta=1,974$  м.д. ( $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ) соответственно (рис. 3). Сравнение химических сдвигов сигналов протонов группы  $\text{CH}_3$  в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах свободного и координированного ацетамида показали их сдвиг в сторону слабого поля ( $\Delta\delta=0,063$ ). Эти сведения подтверждают, что молекула ацетамида входит в состав комплекса и участвует в координации (рис. 4).

Таблица 2

**Основные частоты колебаний в ИК-спектрах смешанных координационных соединений нитрата цинка с органическими лигандами**

№	Соединение	$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{(C-N)}$	$\nu_{(CS)}$	$\nu_x$	$\nu_{(OH)}$ (H <sub>2</sub> O)	$\nu_3(NO_3^-)$	$\nu_1(NO_3^-)$	$\Delta(\nu_3-\nu_1)$	$\delta_{(NO_3^-)}$
1	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>2</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1675, 1655	1330, 1422			3223	1308	1044	264	825
2	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>3</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1683, 1668	1313, 1495			3184	1312	1032	280	825
3	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>4</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1679	1331	704		3220	1301	1031	270	825
4	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>7</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	1687	1344		1632	3243	1296	1039	257	822
5	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>8</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1672, 1622	1326, 1460		1577, 1025	3170	1332	1045	287	814
6	[ZnL <sup>1</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3,5H <sub>2</sub> O	1678, 1600	1322		1581		1296	1043	253	825
7	[ZnL <sup>2</sup> ·L <sup>4</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	1650	1426	703		3222	1337	1029	308	804
8	[ZnL <sup>2</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1661, 1600	1409		1583,	3208	1323	1043	280	820
9	[ZnL <sup>3</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O	1672	1495		1584	3242	1323	1072	251	820
10	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>5</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1682	1470, 1490	706		3223	1331	1030	301	825
11	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>6</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1682	1460	706	1636	3159	1292	1032	260	829
12	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>8</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1637	1470, 1485	705	1604	3224	1293	1031	262	825
13	[ZnL <sup>4</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	1687	1527	683	1583	3222	1336	1032	304	821
14	[ZnL <sup>5</sup> ·L <sup>8</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1683, 1628	1494		1601	3242	1296	1031	265	820
15	[ZnL <sup>5</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1683	1494		1583	3224	1321	1028	293	820
16	[ZnL <sup>6</sup> ·L <sup>7</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	1678	1465		1599, 1634	3079	1336	1032	304	825
17	[ZnL <sup>7</sup> ·L <sup>9</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]·H <sub>2</sub> O	1687	-		1600	3157	1290	1026	264	825

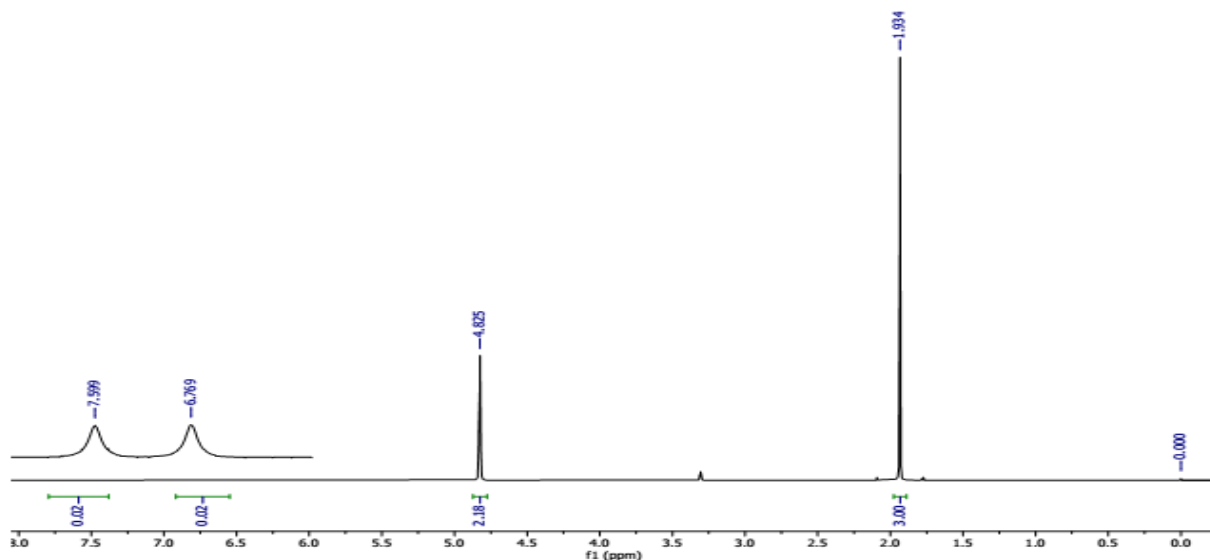


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр молекулы ацетамида в  $\text{CD}_3\text{OD}$

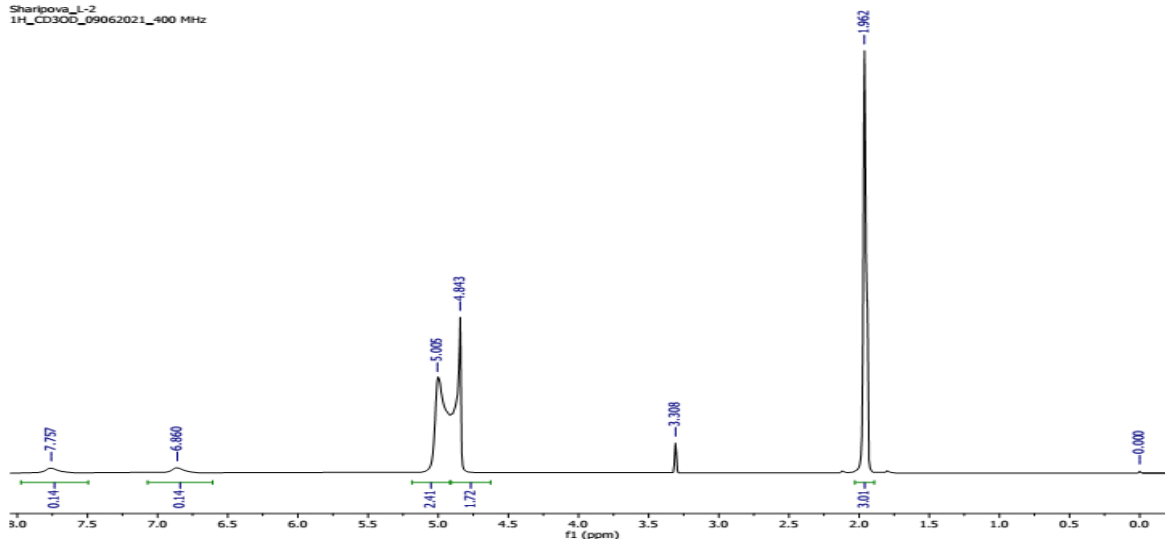


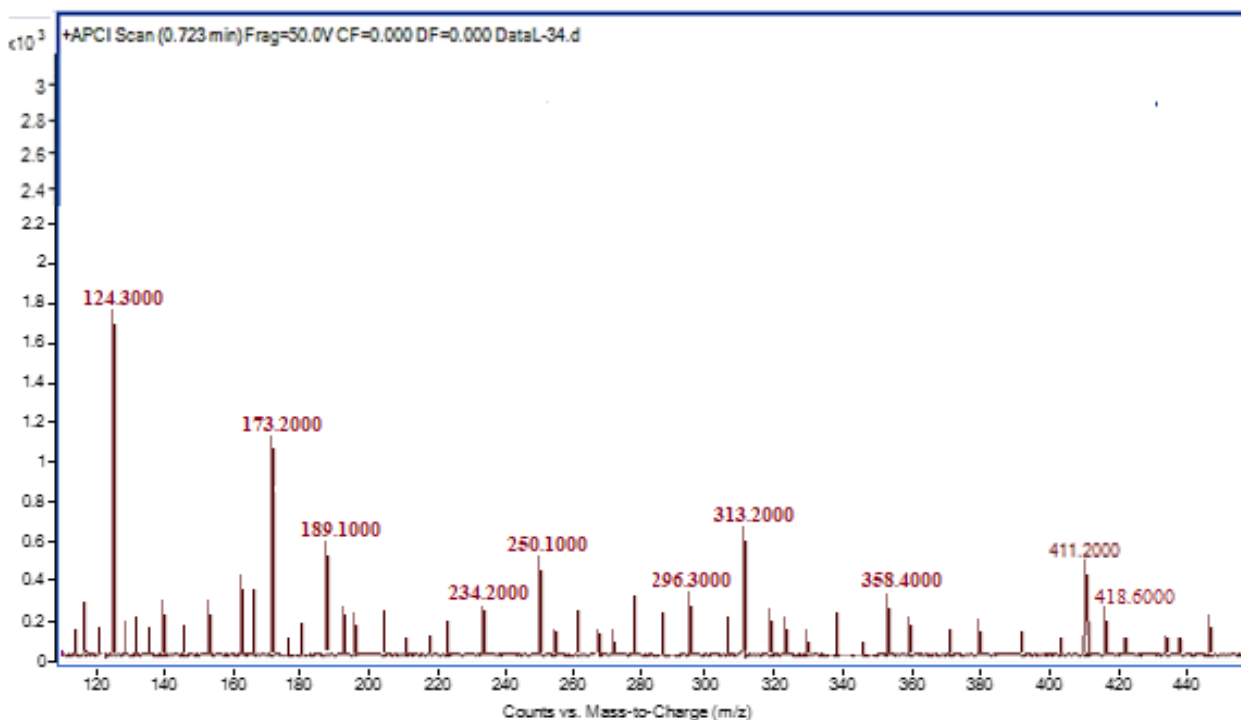
Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр комплексного соединения  $[\text{ZnL}^2_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$

Сигналы в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах  $\delta=7.99$ ,  $6.77$  м.д. для ацетамида и  $\delta=7.76$ ,  $6.86$  м.д. для комплексного соединения  $[\text{ZnL}^2_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  являются сигналами протонов группы  $\text{NH}_2$ . Сигналы при  $4.82$  м.д. молекулы  $\text{L}^2$  и  $5.00$ ,  $4.84$ ,  $3.31$  м.д. комплексного соединения характерны для растворителя  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

В четвертой части третьей главы «Масс-спектрометрический анализ координационных соединений нитрата цинка» приведены результаты масс-спектрометрического анализа новых комплексных соединений, образованных из нитрата цинка с рядом лигандов (формамида, карбамида, нитрокарбамида, бензой кислоты).

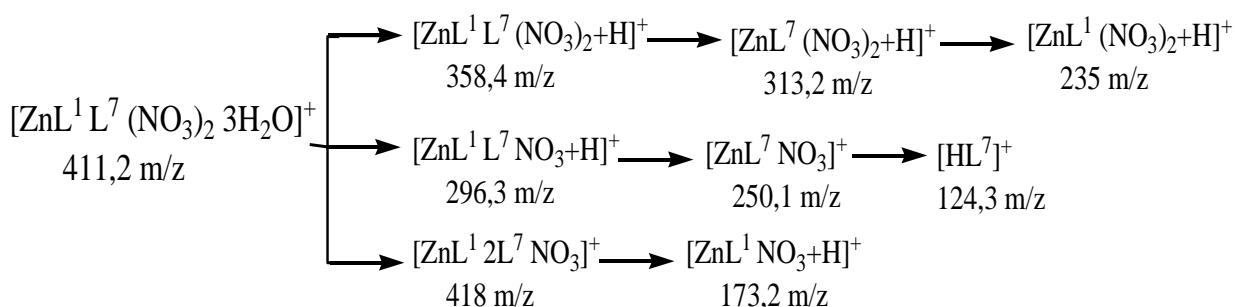
В масс-спектре комплексного соединения  $[\text{ZnL}^1 \cdot \text{L}^7 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  выявлено его расщепление на ионы-радикалы, образованных из молекулярного иона. Явный пик в масс-спектре комплексного соединения относится к молекулярному иону  $[\text{M}]^{+*}$  ( $m/z=411,2$ ) (рис. 5).





**Рис.5. Масс-спектрометрический анализ комплексного соединения  $[\text{ZnL}^1\cdot\text{L}^7\cdot(\text{NO}_3)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Из молекулярного иона  $[\text{ZnL}^1\cdot\text{L}^7\cdot(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$  с  $m/z$ , равным 411,2 образовались ионы-радикалы с  $m/z$  358,4; 313,2; 296,3; 250,1; 173,2; 124,3. Это соответствует фрагментам комплексного соединения. Самым интенсивным с спектре является пик  $[\text{HL}^7]^+$  ( $m/z=124,3$ ). Массы и молекулярные формулы, образовавшихся в масс-спектре комплексного соединения  $[\text{ZnL}^1\cdot\text{L}^7\cdot(\text{NO}_3)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  приведены в следующей схеме.



Масс-спектрометрический анализ синтезированных координационных соединений показал образование смешаннолигандных комплексов.

Пятая часть третьей главы диссертации «**Термический анализ координационных соединений нитрата цинка с лигандами**» посвящена дериватографическому термическому анализу синтезированных комплексных соединений и выводам на основании полученных результатов.

На основании термического анализа были выявлены термические свойства комплексов, диапазоны температур разложения промежуточных продуктов, уменьшение масс соответственно с повышением температуры, эндо- и экзо- эффекты, отмеченные на кривой ДТА. Изучение термической стойкости комплексных соединений показало, что, в результате повышения

температуры в промежутке 70-140°C молекула воды связанная водородной связью во внешней сфере полностью удаляется испарением. В интервале температур 150-160°C с эндо- и экзо- эффектами показывают отщепление молекул формамида и ацетамида из состава комплексных соединений ( $[\text{ZnL}^2_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^3 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^7 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ZnL}^2 \cdot \text{L}^9 \cdot (\text{NO}_3)_2]$ ).

Кроме того, на основании полученных результатов дериватографического термического анализа показано, что с повышением температуры происходят различные физико-химические процессы. В интервале температур 150-180°C при эндотермических и экзотермических эффектах наблюдается горение, плавление и ступенчатое разложение молекулы карбамида, тиокарбамида и нитрокарбамида в составе комплексных соединений. Параллельно с процессом термолиза карбамида происходит дезаминирование и образование таких промежуточных соединений, как гуандин, аммелид, меламина, биурет, циануровая кислота. При термолизе молекулы тиокарбамида происходит превращение в промежуточный продукт роданид аммония и образуются сероводород, аммиак, сероуглерод, оксиды углерода и серы. Из молекулы нитрокарбамида образуются цианамид, оксиды азота, нитроамид, аммиак.

Молекулы никотинамида, никотиновой кислоты, бензамида и бензойной кислоты, ступенчато разлагаясь, удаляются из состава комплексного соединения в области температур 170-190°C. При термолизе этих лигандов вначале разлагаются боковые радикалы (функциональные группы) (карбоксильная, амидная группы). Кольцо в их составе достаточно устойчивое и разлагается при температуре 200°C.

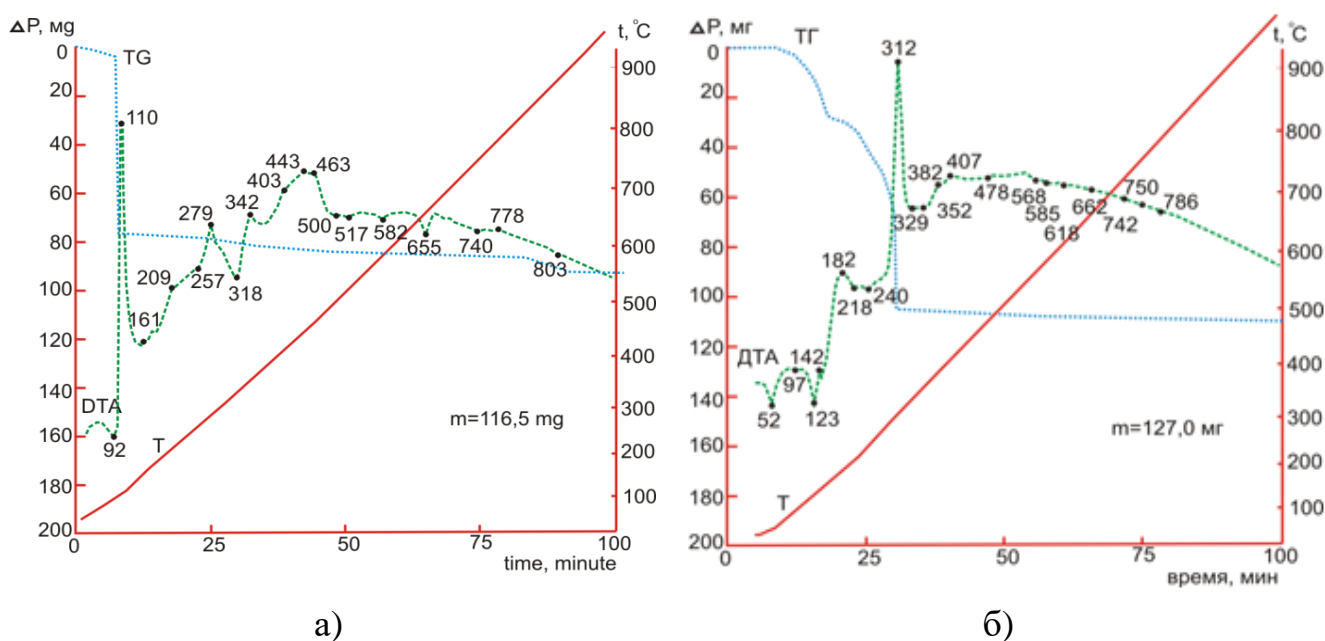


Рис.6. Дериватограммы комплексов  $[\text{ZnL}^4 \cdot \text{L}^8 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^5 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б)

Выявлено, что нитрат цинка разлагается при температуре 240°C и выше с образованием оксида цинка и оксидов азота, конечным продуктом при разложении комплексных соединений тиокарбамида является сульфид цинка. Вместе с разложением нитрата цинка также образуются цианат цинка, сульфат цинка и карбонат цинка. В ИК спектре конечного продукта термолитза наблюдаются частоты валентных и деформационных колебаний, характерные для оксида цинка при 802 см<sup>-1</sup>, для карбоната цинка при  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{2-})$  1498 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_3^{2-})$  1410 см<sup>-1</sup>, сульфата цинка при  $\nu(\text{SO}_4^{2-})$  1230 см<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{SO}_4^{2-})$  680,52 см<sup>-1</sup>.

Согласно результатам ДТА комплексного соединения  $[\text{ZnL}^4 \cdot \text{L}^8 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  при температуре 92°C наблюдается дегидратация. При температуре 161°C разлагается тиокарбамид. Температура 209°C, характерна для ступенчатого разложения молекулы бензамида, а при 257°C наблюдается разложение нитрата цинка (рис. 6 а).

На дериватограмме комплексного соединения  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^5 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выявлено плавление комплексного соединения при температуре 97°C, при температуре 123°C отщепление внешнесферной воды. Температура 142°C соответствует отщеплению молекулы карбамида от состава комплексного соединения. Температура 182°C соответствует разложению молекулы нитрокарбамида. При температуре 218°C наблюдаются процессы разложения и горения в продуктах термолитза, при температуре 240°C и выше происходит разложение нитрата цинка (рис. 6 б).

В шестой части третьей главы «Квантовохимическое исследование электронного строения и реакционных особенностей координационных соединений нитрата цинка с органическими лигандами» для определения энергии образования, длины и энергии связи между атомами, энергии высших занятых и низших вакантных молекулярных орбиталей, а также определения геометрии координационных соединений были проведены квантовохимические расчеты. Посредством квантово-химических расчетов предложены пространственные строения для отдельных комплексных соединений.

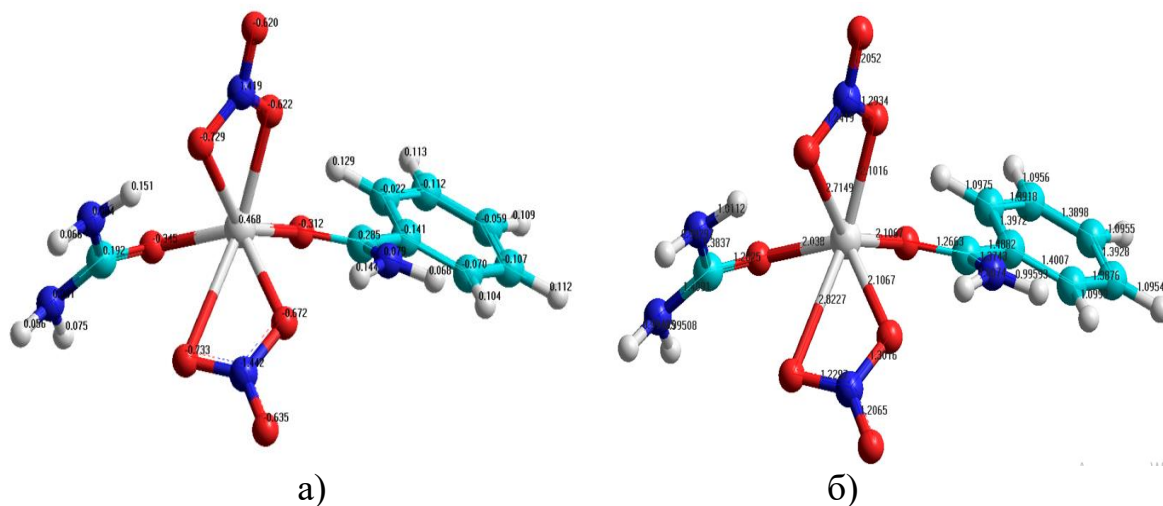


Рис. 7. Распределение зарядов в молекуле комплексного соединения  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^8 \cdot (\text{NO}_3)_2]$  (а) и длины химических связей (б)

Результаты квантово-химического расчета показали, что за счет +M эффекта групп NH<sub>2</sub> в молекуле карбамида в составе комплексного соединения [ZnL<sup>3</sup>·L<sup>8</sup>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], -M эффекта кольца и +M эффекта NH<sub>2</sub>-группы в молекуле бензамида электронная плотность смещается в сторону атома кислорода и показано, что координация осуществляется через атом кислорода (рис. 7 а). Заряд на атоме кислорода молекулы карбамида уменьшается с -0,401 до -0,345, заряд на атоме кислорода молекулы бензамида уменьшается с -0,369 до -0,312. Выявлено, что заряды атомов углерода и азота соответственно возрастают, заряд атома цинка равен 0,468.

На основании полученных результатов выявлено, что в комплексном соединении [ZnL<sup>3</sup>·L<sup>8</sup>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] карбамид и бензамид, связанные с центральным атомом образуют ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму. Эта ковалентная связь образуется за счет неподеленных электронов внешнего энергетического уровня донорного (кислородного) атома. В комплексном соединении состава [ZnL<sup>3</sup>·L<sup>8</sup>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] карбамид и бензамид связаны с атомом цинка монодентатно, а кислородные атомы нитрат-аниона бидентатно. Геометрия молекулы имеет вид октаэдра. Длина связи Zn-О между молекулой карбамида равна 2.04 Å, длина связи между атомом кислорода молекулы бензамида и атомом цинка Zn-О равна 2.11 Å. Значит, молекула цинка связана с атомом цинка по сравнению с молекулой бензамида прочнее, т.е. энергия связи Zn-L<sup>3</sup> больше по сравнению с энергией связи Zn-L<sup>8</sup> (рис. 7 б).

На основании квантово-химических расчетов, используя разницу энергий ΔE=(E<sub>ВЗМО</sub>-E<sub>НВМО</sub>) между ВЗМО и НВМО комплексных соединений, вычислены показатели их реакционной способности (таблица 3).

Таблица 3

Оптимизированные параметры комплексного соединения  
[ZnL<sup>3</sup>·L<sup>8</sup>·(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Комплексное соединение	Теплота образования ккал/моль	ВЗМО, эВ	НВМО, эВ	ΔE=(E <sub>ВЗМО</sub> -E <sub>НВМО</sub> ), эВ
[ZnL <sup>3</sup> ·L <sup>8</sup> ·(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	-73.4145128	-10.527373	-1.156830	-9.370543

Квантово-химическая оптимизация координационных соединений показала, что разница между энергиями низшей вакантной и высшей занятой молекулярными орбиталями имеет отрицательное значение, а это указывает на высокую реакционную способность координационных соединений по отношению к нуклеофильным агентам, в частности свидетельствует о высокой вероятности координации атома кислорода карбонильной группы металлами. Выявлено, что структура координационных соединений, изученная по правилу минимальной энергии, совпадает со строением, выведенным на основе результатов методов физико-химического исследования.

В четвертой главе диссертации «Агрохимическое и токсикологическое исследование отдельных координационных соединений нитрата цинка» была изучена биологическая активность синтезированных комплексных соединений. Препараты испытаны в хлопчатнике 3 раза, т.е. при предпосевной замочке семян, в период бутонизации и цветения. Для предпосевной замочки семян был использован 0,001%, при бутонизации и цветение 0,0001%-ный раствор. В качестве эталона использовали препарат Т-86.

При изучении биологической активности комплексных соединений наиболее высокий результат был получен при применении стимулятора (смешаннолигандное комплексное соединение нитрата цинка с карбамидом и никотинамидом)  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ . При применении этого полифункционального стимулятора для предпосевной обработки семян и растений хлопчатника, прорастание семян ускорилось на 3-5 дня, раскрытие коробочек на 6-9 дней, урожайность увеличилась в 5-7% (таблица 4).

Таблица 4

Результаты исследования влияния синтезированных соединений на урожайность хлопчатника в качестве стимулятора

№	Варианты	Масса хлопка-сырца, г/1 сосуд			Всего		
		1- сбор 21.09.19	2- сбор 05.10.19	Всего	Число коробочек, шт/сосуд	Масса коробочек, г	Отношение к общей массе хлопка в контрольном сосуде, %
1	Контроль NPK	56,57	20,33	76,9	24,00	3,25	100
2	$[ZnL^4 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$	74,00	16,5	90,5	36,50	2,46	117
3	$[ZnL^3 \cdot L^4 \cdot (NO_3)_2] \cdot 3H_2O$	61,5	19,52	81,02	32,00	2,5	105
4	$[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$	83,1	14,25	97,35	28,00	3,75	126
5	$[ZnL^2 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$	50,25	28,24	78,49	31,25	2,4	101

Все биометрические и фенологические показатели показали высокий процент всхожести при применении координационного соединения  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ , его экологической эффективности, малый расход и высокие возможности применения на практике.

Также, в этой части приведены результаты доклинических исследований токсичности препарата  $[ZnL^3 \cdot L^6 \cdot (NO_3)_2] \cdot 2H_2O$ , рекомендованного в качестве стимулятора. На их основе препарат отнесен к четвертому классу токсичности с наименьшей летальной дозой, т.е. средняя летальная доза составила 740 мг/кг.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые механохимическим методом синтезировано 37 однородно- и смешаннолигандных координационных соединений нитрата цинка с формамидом, ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом, нитрокарбамидом, никотинамидом, бензамидом, никотиновой и бензойной кислотами.

2. С помощью рентгенофазового и масс-спектроскопического методов, сравнением рентгеновых и спектральных данных свободных молекул изученных лигандов амидов, никотиновой и бензойной кислот, а также новых однородно- и смешаннолигандных координационных соединений, определено их различие и доказано, что синтезированные координационные соединения являются индивидуальными веществами.

3. Изучены ИК,  $^1\text{H}$  ЯМР спектры синтезированных новых координационных соединений и выявлено, что в соединениях формамида, ацетамида, карбамида, нитрокарбамида и бензамида лиганды координируются через атом кислорода и центральный атом образует октаэдрические полиэдры состава  $[\text{Zn}(\text{O}_6)]$ .

4. Доказано, что в комплексах тиокарбамида, никотинамида и никотиновой кислоты, координация происходит за счет атома серы и гетероатома пиридинового кольца соответственно. Выявлена бидентатная функция нитрат-аниона, тип координации изменяется в зависимости от электронной конфигурации центрального иона и состава, природы органических лигандов, ион цинка образует различные координационные окружения состава  $[\text{Zn}(\text{N}_2, \text{O}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{S}_2, \text{O}_4)]$ ,  $[\text{Zn}(\text{S}, \text{O}_4, \text{N})]$  октаэдрического строения.

5. В результате квантово-химического исследования свободных лигандов и синтезированных на их основе соединений  $[\text{ZnL}^1_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I),  $[\text{ZnL}^2_2 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II),  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^8 \cdot (\text{NO}_3)_2]$  (III),  $[\text{ZnL}^1 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (IV) определены координационные свойства лигандов, энергетически выгодные структуры образованных ими комплексных соединений, состав и геометрическое строение координационного окружения центрального иона, распределение зарядов на атомах, длины связей.

6. Изучена термическая устойчивость синтезированных комплексных соединений, определены значения термических эффектов, температурные диапазоны всех стадий термолиза, общая потеря массы, природа эффектов и состав образующихся соединений. На основе результатов исследований выявлено, что термическая устойчивость комплексных соединений зависит от состава и строения органических лигандов и повышается в ряду  $\text{L}^2 < \text{L}^1 < \text{L}^4 < \text{L}^3 < \text{L}^5 < \text{L}^6 < \text{L}^7 < \text{L}^8 < \text{L}^9$ .

7. В результате изучения биологической активности всех синтезированных комплексных соединений выявлено, что комплексное соединение состава  $[\text{ZnL}^3 \cdot \text{L}^6 \cdot (\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является малотоксичным, повышающим рост и урожайность растений и рекомендовано для применения в сельском хозяйстве.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES  
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 AT THE BUKHARA STATE UNIVERSITY**  

---

**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY**

**SHARIPOVA LOBAR**

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF HOMOGENEOUS  
AND MIXED LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF ZINC  
NITRATE**

**02.00.01 - Inorganic chemistry**

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

**Bukhara-2022**



The title of the doctor of philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2020.2.PhD/K298.

The dissertation has been carried out at the Institute of General and Inorganic Chemistry

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.buxdu.uz](http://www.buxdu.uz) and on the website of "ZiyoNet" information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

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

**Official opponents:** **Kadirova Shakhnoza**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Khasanov Shodlik**  
Candidate of chemical Sciences, Docent

**Leading organization:** Samarkand state university

The defense of the dissertation will be held on "26" 02 2022 at "10<sup>00</sup>" at the meeting of the Scientific council PhD.03/30.12.2019.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M. Iqbal street 11.Ph.: (65) 221-29-14, Fax: (65) 221-26-12, 221-27-07. e-mail: [bsu\\_info@edu.uz](mailto:bsu_info@edu.uz)).

The dissertation has been registered at the Information Resource Centry of Bukhara State University under № 116 (Address: 200117, Bukhara city, M. Iqbal street 11.Ph.: (65) 221-29-14, Fax: (65) 221-26-12, 221-27-07. e-mail: [bsu\\_info@edu.uz](mailto:bsu_info@edu.uz)).

The abstract of the dissertation has been distributed on "8" 02 2022 year  
Protocol at the register № 1 dated "8" 02 2022 year



**B. Umarov**  
Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degree, Doctor of Chemical Sciences, Professor

**K. Avezov**  
Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degree, PhD, docent

**M. Amonov**  
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degree, Doctor of technical Sciences, Professor



## INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

**The aim of the research work** consists of the synthesis of zinc nitrate homogeneous and mixed ligand complex compounds with certain amides, nicotinic and benzoic acid, as well as the determination of their composition, structure and properties.

**The objects of the research work** are zinc nitrate, formamide, acetamide, urea, thiourea, nitrocarbamide, nicotinamide, benzamide, nicotinic and benzoic acids, as well as coordination compounds obtained on the basis of their synthesis.

**Scientific novelty of the research work are as follows:**

37 new complex compounds of zinc nitrate with some acid amides, nicotinic and benzoic acids were synthesized;

the individuality of synthesized new compounds and the coordination of organic ligands to zinc ions by X-ray phase and energy-dispersion analysis, mass spectrometry, IR- and NMR  $^1\text{H}$  spectroscopy, were proved;

the thermal stability and thermolysis products of the synthesized complex compounds were determined using differential thermal analysis;

geometric and energy parameters, charge distribution, geometry and reactivity of atoms in ligands and synthesized complex compounds were determined using quantum chemical methods;

Based on the biological activity of the synthesized complex compounds, stimulating properties were identified increase the yield of cotton grown in agriculture.

**Implementation of the research results.** On the basis of the scientific results obtained on the synthesis, construction and use of a homogeneous and mixed coordination compounds of zinc nitrate:

Preparat containing  $[\text{ZnL}^3\cdot\text{L}^6\cdot(\text{NO}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was implemented in Jizzakh region Sh. Rashidov district "Tojinor ota" and "Ismailjon Isroiljon" farms and in the laboratory of agrochemistry of the Institute of General and Inorganic Chemistry (reference of the Ministry of Agriculture dated September 15, 2020 № 02/025-2926). As a result, it was possible to accelerate the germination of seeds by 3-5 days, reduce the opening of cotton by 6-9 days, and increase the yield by 5-7% per hectare.

The electronic and biological properties of homogeneous and mixed-ligand coordination compounds of zinc nitrate were used in the fundamental project FA-F7-010 "Energy, structure and arrangement of ion-molecular clusters on the surface of nanostructured zeolites of facial type" (Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated November 24, 2020 № 4/1255-2610). As a result, it was possible to determine the properties of ionic-molecular complexes by comparing the methods of differential thermal analysis (DTA) with the calorimetric method.

**Structure and volume of the dissertation.** The structure of dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusions, a list of references and supplement. The volume of the dissertation is 113 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I-бўлим (I-часть; part 1)**  
**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

1. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р. Координационные соединения нитрата цинка с карбамидом, нитрокарбамидом и никотиновой кислотой // Universum: химия и биология, - Москва, 2018. №12 (54). -С.45-49. (02.00.00, № 2)

2. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Холматов Д.С. Смешанноамидное координационное соединение нитрата цинка с карбамидом и тиокарбамидом // Ўзбекистон миллий университети хабарлари. -Тошкент, 2018. № 3/2.- С.317-321. (02.00.00, № 12)

3. Шарипова Л.А. Рух нитратининг айрим амидлар ва бензой кислотаси билан комплекс бирикмаси // Ўзбекистон кимё журнали. -Тошкент, 2019.- №5.- 10-14 бетлар. (02.00.00, № 6)

4. Шарипова Л.А, Азизов Т.А, Ибрагимова М.Р, Холматов Д.С. Рух нитратининг нитрокарбамид, бензамид ва бензой кислота билан аралаш лигандли янги координацион бирикмалари // НамДУ илмий ахборотномаси. - Наманган, 2019.-№3.- 42-48 бетлар. (02.00.00, № 18)

5. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Туракулов Ж.У., Хайдаров Д.М. Рух нитратининг тиокарбамид ва нитрокарбамид билан аралаш лигандли янги координацион бирикмаси // НамДУ илмий ахборотномаси. -Наманган, 2020.-№5.- 55-63 бетлар. (02.00.00, № 18)

6. Sharipova L.A., Azizov T.A., Ibragimova M.R. Acetamide and nicotinic acid of monotype ligand coordination compounds of zinc nitrate // Universum: химия и биология, - Москва, 2021. №5 (83).- P. 45-49. (02.00.00, № 2)

**II-бўлим (II -часть; part 2)**

7. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Холматов Д.С. Смешанноамидные комплексные соединения нитрата цинка на основе карбамида, тиокарбамида и нитрокарбамида // «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Республика илмий амалий анжумани. Тошкент.-2018 йил 11-май. -С. 136-137.

8. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Холматов Д.С. Координационные соединения нитратов цинка с никотиномидом, нитрокарбамидом и никотиновой кислотой «Современное состояние и перспективы развития производства фосфорсодержащих удобрений на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов и Каратау». Международной научно-технической конференции. Ташкент. 25-26-октябрь. - 2018.- С.146.

9. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Холматов Д.С. Рух нитратининг нитрокарбамид ва бензамид билан аралаш лигандли координацион бирикмаларининг термик тахлили // Республиканская научно-

практическая конференция молодых учёных «Актуальные проблемы химии природных соединений». Ташкент.- 19 марта 2019 г.- 135-бет.

10. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Холматов Д.С. Рух нитратининг нитрокарбамид ва бензой кислотаси билан координацион бирикмаси термик таҳлили // «Биорганик кимё фани муаммолари» IX Республика ёш кимёгарлар конференцияси. Наманган.- 2019 йил 26-27 апрель.- 109-112-бетлар.

11. Sharipova L.A., Azizov T.A., Ibragimova M.R. Thermal study of the coordination compound of zinc nitrate with nicotinic acid and benzamide // XIII International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds.- October 16-19, 2019.- Shanghai.- P. 200.

12. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р. Рух нитратининг амидлар билан бир турли координацион бирикмаларининг ИҚ спектрлари таҳлили. Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари. Тошкент.- 2020 йил 19-20 март.- 384-бет.

13. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Туракулов Ж.У. Комплексное соединение нитрата цинка с тиокарбамидом и нитрокарбамидом. Симпозиум «Химия в народном хозяйстве». Москва. 12 февраля 2020.- С.102.

14. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р., Туракулов Ж.У. Рух нитратининг никотин кислотали координацион бирикмасини ИҚ-спектроскопик ва термик таҳлили. Инновацион техника ва технологияларнинг атроф муҳит муҳофазаси соҳасидаги муаммо ва истиқболлари мавзусидаги халқаро илмий-техник анжумани.- Тошкент.- 2020 йил 17-19 сентябрь.- 333-334-бетлар.

15. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р. Рух нитратининг нитрокарбамидли координацион бирикмасини термик таҳлили. Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари Республика миқёсидаги илмий-амалий анжуман.- Бухоро. 2020 йил 4-5 декабрь.- 360-362-бетлар.

16. Шарипова Л.А., Азизов Т.А., Ибрагимова М.Р. Рух нитратининг никотин кислота ва бензамид билан координацион бирикмасини термик таҳлили «Кимёнинг долзарб муаммолари» Профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжуман.- Тошкент. 2021 йил 4-5 февраль.- 204-бет.

Автореферат «Дурдона» таҳририятида таҳрирдан ўтказилди ва ўзбек, рус ҳамда инглиз тилларидаги матнлар мослиги текширилди.



Босишга рухсат этилди: 26.01.2022. Бичими: 60x84 1/16. Рақамли босма усулда босилди. Times New Roman гарнитураси. Шартли босма табоғи: 2.7. Адади 100. Буюртма № 41.

Гувоҳнома АІ № 178. 08.12.2010.  
“Sadriiddin Salim Buxoriy” МЧЖ босмахонасида чоп этилди.  
Бухоро шаҳри, М. Иқбол кўчаси, 11-уй. Тел.: 0(365) 221-26-45