

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

ХОРАЗМ МАЪМУН АКАДЕМИЯСИ

ХУДОЙБЕРГАНОВ ОЙБЕК ИКРОМОВИЧ

НИТРОБЕНЗОЙ КИСЛОТА ИЗОМЕРЛАРИ, ЭТИЛЕНДИАМИН ВА
ЭТАНОЛАМИНЛАР АСОСИДАГИ МЕТАЛЛ ҲАМДА МОЛЕКУЛЯР
КОМПЛЕКСЛАРНИНГ СИНТЕЗИ ВА ТУЗИЛИШИ

02.00.01-Ноорганик кимё

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси

АВТОРЕФЕРАТИ

Бухоро – 2022

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Худойберганов Ойбек Икромович

Нитробензой кислота изомерлари, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплексларнинг синтези ва тузилиши 3

Худойберганов Ойбек Икромович

Синтез и строение металлических и молекулярных комплексов на основе изомеров нитробензойной кислоты, этилендиамина и этаноламинов 21

Khudoyberganov Oybek

Synthesis and structure of metal and molecular complexes based on nitrobenzoic acid isomers, ethylenediamine and ethanolamines 39

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 43

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖА БЕРУВЧИ
PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

ХОРАЗМ МАЪМУН АКАДЕМИЯСИ

ХУДОЙБЕРГАНОВ ОЙБЕК ИКРОМОВИЧ

**НИТРОБЕНЗОЙ КИСЛОТА ИЗОМЕРЛАРИ, ЭТИЛЕНДИАМИН ВА
ЭТАНОЛАМИНЛАР АСОСИДАГИ МЕТАЛЛ ҲАМДА МОЛЕКУЛЯР
КОМПЛЕКСЛАРНИНГ СИНТЕЗИ ВА ТУЗИЛИШИ**

02.00.01-Ноорганик кимё

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Бухоро – 2022

Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.3.PhD/K175 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Хоразм Маъмуи академиясида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.buxdu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот таълим порталида (www.ziyo.net) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Ибрагимов Бахтиёр Туляганович
кимё фанлари доктори, академик

Расмий
оппонентлар:

Дамнинова Шахло Шариповна
кимё фанлари доктори

Турсунов Мурод Амонович
кимё фанлари бўйича фалсафа доктори
(PhD), доцент

Етакчи ташкилот:

Қорақалпоқ давлат университети

Диссертация ҳимояси Бухоро давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.K.72.01 рақамли Илмий кенгашнинг «26» 02 2022 йил соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтди. (Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: +99865221-29-14; факс: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Диссертация билан Бухоро давлат университетининг Ахборот ресурс марказида танишни мумкин (№ 117 рақамли билан рўйхатга олинган). Манзил: 200117, Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11 уй. Тел.: +99865 221-29-14; факс: +99865 221-26-12.

Диссертация автореферати 2022 йил «08» 02 кун тарқатилди.
(2022 йил «08» 02 даги 2 -рақамли ресстр баённомаси).



Б.Б. Умаров

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

Қ.Ғ. Аvezов

Илмий даража берувчи илмий
кенгаш илмий котиби, PhD,
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. Бугунги кунда дунёда биологик фаол моддалар билан 3d-металларнинг комплекс бирикмалари фунгицидлар, микробларга қарши воситалар ва ўсимликларни ўстирувчи стимуляторлар сифатида кенг қўлланилмоқда. Ушбу гуруҳ координацион бирикмалари жуда кўп сонли металл атомлари тутиши ҳисобига алоҳида кластерлар ҳосил қилиш хусусиятига эга бўлиб, турли моддаларни тирик организмларда ташувчилар сифатида муҳим аҳамиятга эга.

Жаҳонда ароматик карбон кислоталарнинг ҳосилалари асосида синтез қилинган комплекс бирикмалар орасида биологик фаол моддалар аниқланганлиги, уларни халқ хўжалигининг кўпгина тармоқларига самарали татбиқ қилиниши ушбу йўналишнинг долзарблигини кўрсатади. Бир вақтнинг ўзида қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини оширадиган ва уларни зараркунандалардан ҳимоя қиладиган аралаш-лигандли металл комплекслар ва органик тузлар асосидаги янги авлод препаратларини яратиш муҳим аҳамият касб этади. Бензой кислотанинг нитро-ҳосилалари, этаноламинлар ва этилендиамин асосида металл ва молекуляр координацион бирикмалар синтезини амалга ошириш ва уларнинг биологик фаоллигини таҳлил қилиш бугунги кунда долзарб муаммолардан бири ҳисобланади.

Республикамизда кимё саноати соҳасини ривожлантириш мақсадида янги турдаги стимуляторлар ва фунгицид препаратлар яратишга катта эътибор берилиши сабабли қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини ошириш ва ўсимликларни зараркунанда фитопатоген микроорганизмлардан ҳимоя қилишда муайян натижаларга эришилди. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «Глобал иқлим ўзгаришлари ва Орол денгизи қуришининг қишлоқ хўжалиги ривожланиши ҳамда аҳолининг ҳаёт фаолиятига салбий таъсирини юмшатиш бўйича тизимли чора тадбирлар кўриш»¹ вазифалари белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, ўсимликларни ҳимоя қилишнинг янада самарали воситаларини яратиш ва қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини оширадиган янги ва арзон препаратлар ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» ги Фармони, 2019 йил 23 октябрдаги ПФ-5853-сон «Ўзбекистон Республикаси қишлоқ хўжалигини ривожлантиришнинг 2020-2030 йилларга мўлжалланган стратегиясини тасдиқлаш тўғрисида» ги фармонлари, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги, 12 август 2020 йилдаги ПҚ-4805-сон «Кимё ва биология йўналишларида узлуксиз таълим сифатини ва илм-фан натижадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида» ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа

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

меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

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

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунё илм-фанида 3d-металларнинг амбидент лигандлар, азот ва кислород марказлари тутувчи молекулалар билан координацион бирикмалари Rajaraman G., Christensen K.E., Larsen F.K., Timco G.A., Winpenny R.E.P., Chaboussant G., Basler R., Gudel H.-U., Ochsenbein S.T., Parkin A., Parsons S., Lampeka Ya.D., Lightfoot P., Maloshtan I. M., Mrozinski J., Skorupa A. каби олимлар ишларида кўриб чиқилган. Олиб борилган илмий изланишлар натижасида кўп сонли координацион бирикмалар синтез қилинган, улар ичидан супрамолекуляр тузилишга эга бирикмалар, хўжайин вазифасини бажариши мумкин бўлган йирик ўлчамли молекулалар ҳосил қилувчи координацион полиэдрли бирикмалар олинган.

Кембридж кристаллографик маълумотлар (CCDC-2017) базаси таҳлиliga кўра, шу вақтга қадар 215 та *орто*-нитробензой кислота, 202 та *мета*-нитробензой кислота, 295 та *пара*-нитробензой кислотаси ҳосилалари шунингдек, 160 та моноэтанолламин, 60 та диэтанолламин, 148 та триэтанолламин ва 6500 та этилендиамин иштирокидаги оралик металл комплекслари ўрганилган.

МДХ мамлакатларида координацион бирикмалар ва уларнинг амалиётга тадбиқи бўйича Н.Т. Кузнецов, Е.В. Антипов (Россия), А.П. Гуля (Кишинев), В.И. Пехньо (Киев), Г.В. Цинцадзе (Тбилиси) бошчилигидаги олимларнинг илмий гуруҳлари ва мактаблари шуғулланишган. Олимлар томонидан комплекс бирикмаларнинг тузилиши, таркиби, хоссаси ва биологик фаоллиги бўйича бир қанча ишлар таҳлили амалга оширилган. Координацион кимёнинг супрамолекуляр ва полимер комплекс бирикмалар қисми ривожлантирилган.

Республикада координацион бирикмалар кимёси соҳасида иш олиб борган Н.А. Парпиев, Ш.А. Кадирова, Т.А. Азизов, Х.Т. Шарипов, Б.Т. Ибрагимов, А.А. Шабилолов, Б.Б. Умаров, Т.Х. Тўраев, Ш.Ш. Даминова, А.Б. Ибрагимов каби олимларнинг илмий ишларида ҳам арилкарбон кислоталар ҳосилалари, аммиакнинг органик ҳосилалари билан координацион бирикмалар синтези, уларни тузилиши, халқ хўжалигига тадбиқи ўрганилган.

Юқоридаги маълумотлардан кўриниб турибдики, нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этанолламинлар асосида комплекс бирикмалар синтези ва уларнинг хоссаларини ўрганиш бўйича қатор ишлар амалга оширилган бўлсада, комплексларнинг тузилиши, рақобатли координацияланиши, биологик фаоллиги каби хоссалари етарлича ўрганилмаган. Бундан ташқари, асосан координацион бирикмалар ҳосил қилишда асосий урғу нодир металллар ва нодир-ер металларига қаратилган ва типик комплекс ҳосил қилувчилар бўлган, оралик металллар билан комплекслар кам ўрганилган. Шунинг учун оралик металллар билан аммиакнинг алкилол ва винил ҳосилалари билан координацион

бирикмалар синтезини амалга ошириш ва таҳлиллар ўтказиш ҳам назарий, ҳам амалий аҳамиятга эга.

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

Диссертация тадқиқоти Биоорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг ФА-Ф7-012 "Бир қатор металлларнинг полифункционал таъсирга эга аралаш-лигандли координацион бирикмалари синтези, таркибий хусусиятлари, реактивлиги ва уларнинг биологик хусусиятларининг илмий асослари" (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Cd(II) тузлари, нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплекс бирикмалари синтезини амалга ошириш, таркиби, тузилиши ва физик-кимёвий хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этаноламинлар асосида оралик металллар билан комплекс бирикмаларини синтез қилиш;

синтез қилинган металл ва молекуляр комплексларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини физик-кимёвий тадқиқот усуллари билан аниқлаш;

нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этаноламинлар асосида олинган металл ҳамда молекуляр комплекс бирикмалар геометрияси, энергетик параметрлари ва реакция қобилиятини квант кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

синтез қилинган моддаларнинг биологик фаоллигини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида нитробензой кислота ва унинг ҳосилалари, этилендиамин ва этаноламинлар, уларнинг Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Cd(II) тузлари билан комплекс бирикмалари олинган.

Тадқиқотнинг предмети Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Cd(II) тузлари, нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплекс бирикмаларининг синтез қилиш усуллари, таркиби, тузилиши, индивидуаллиги, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш ташкил этган.

Тадқиқотнинг усуллари: Диссертация ишида элемент, ИҚ-спектроскопияси, дифференциал сканирловчи калориметрия, рентген-структуравий анализ, масс-спектрометрия, замонавий квант кимёвий ҳисоблаш усуллари ва биологик таҳлилдан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Cd(II) тузлари, нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги 25 та янги металл ҳамда молекуляр комплекс бирикмалари синтез қилинган;

синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби исботланган;

синтез қилинган бирикмаларда лигандларнинг координациялаш усуллари ва координацион тугун геометрияси ИҚ-спектроскопияси усулида аниқланган;

рентгенструктуравий анализ ёрдамида синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши исботланган;

квант-кимёвий усуллар билан геометрик ва энергетик параметрлар, олинган бирикмаларнинг геометрияси ва реакция қобиляти ҳисобланган; синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Cd(II) тузлари, нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг қулай шароитлари аниқланган;

$[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{TЭА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибли комплекс бирикманинг фазовий тузилишлари ва барча кристаллографик катталиклари аниқланган.

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

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

Буғдой ва ғўзанинг ўсиши, ривожланиши ва ҳосилдорлигига ижобий таъсир кўрсатувчи БМК стимулятори яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги электрон, ИҚ-спектроскопия, элемент анализ, масс-спектрометрия, рентгенструктуравий анализ, дериватографик ва биологик таҳлил ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашлар мажмуидан иборат замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари билан исботланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти республикада илк бор Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) тузларининг нитробензой кислоталар, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплекслар синтез қилишнинг оптимал параметрлари аниқлангани, янги комплекс бирикмаларининг таркиби, тузилиши, барқарорлиги ва хоссаларини аниқлаш натижалари ҳамда хулосаларни замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари натижаларига таянган ҳолда амалга оширилганлиги ва координацион бирикмалар кимёсини назарий жиҳатдан янги материалларга бойитганлиги билан изоҳланади.

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

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Нитробензой кислота изомерлари, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплексларнинг синтези ва тузилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилинган БМК стимулятори Хоразм вилояти фермер хўжаликлари майдонларида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2021 йил 7 июндаги 02/025-2404-сон маълумотномаси).

Натижада, буғдойнинг униб чиқишини 3-4 кунга, барча фазаларда назоратга нисбатан буғдойнинг ривожланиши тезлашиши, ҳосил шаклланиши ва етилиши 3-5 кунга эрта бўлиши ва ҳосилдорликни 8-10 центнерга ошириш имконини берган;

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Cd(II) тузларининг бензой кислота ҳосилалари, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металлокомплекс бирикмалари №ПЗ-2017092435 “Хоразм вилояти шароитида доривор ўсимликларни ўстириш ва улар асосида биологик фаол кўшимчалар ишлаб чиқиш” мавзусидаги амалий лойиҳасида фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2021 йил 8 июндаги 4/1255-1684-сон маълумотномаси). Натижада, доривор ўсимликлар таркибидаги флавоноидларни сифат ва миқдор жиҳатдан аниқлаш имконини берган.

$[Cu_2(L_3)_2(T\ddot{A})_2] \cdot 2H_2O$ таркибли комплекс бирикманинг рентгенструктуравий анализ натижалари Кембридж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk>), $[Cu_2(L_3)_2(T\ddot{A})_2] \cdot 2H_2O$ CCDC депозит рақами 2108484). Натижада, базага киритилган кимёвий бирикма ўхшаш бирикмаларни синтез қилишда, тузилишини тавсифлашда тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 11 та, жумладан 4 та Халқаро ва 7 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 17 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 6 та илмий мақола, жумладан 3 та Республика ва 3 та хорижий журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертациянинг таркиби кириш, учта боб, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади.²

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги кўрсатилган, тадқиқот мақсади ва вазифалари аниқланган, тадқиқотнинг объект ва предметлари белгиланган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мос келиши, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари кўрсатилган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларининг амалиёт

² Муаллиф диссертация ишини бажаришда амалий ёрдам бергани учун ЎзРФА Биоорганик кимё институти, Комплекс бирикмалар лабораторияси мудири, к.ф.д, профессор Ж.М. Ашуровга чуқур миннатдорчилик билдиради.

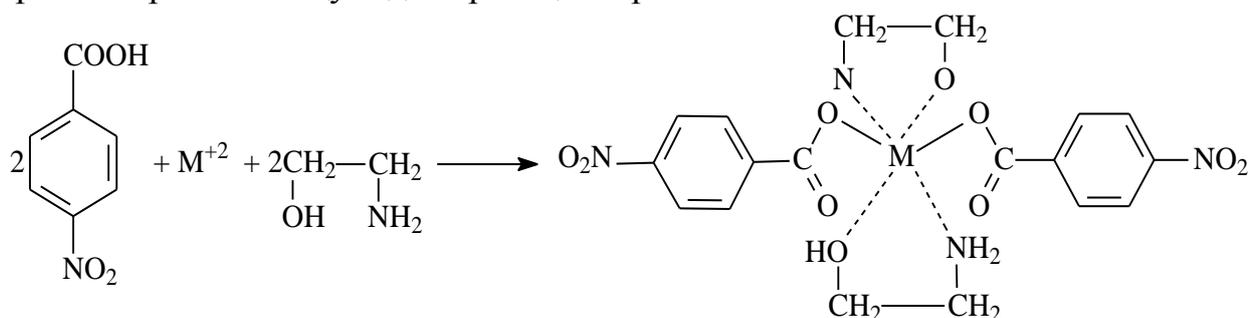
га жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

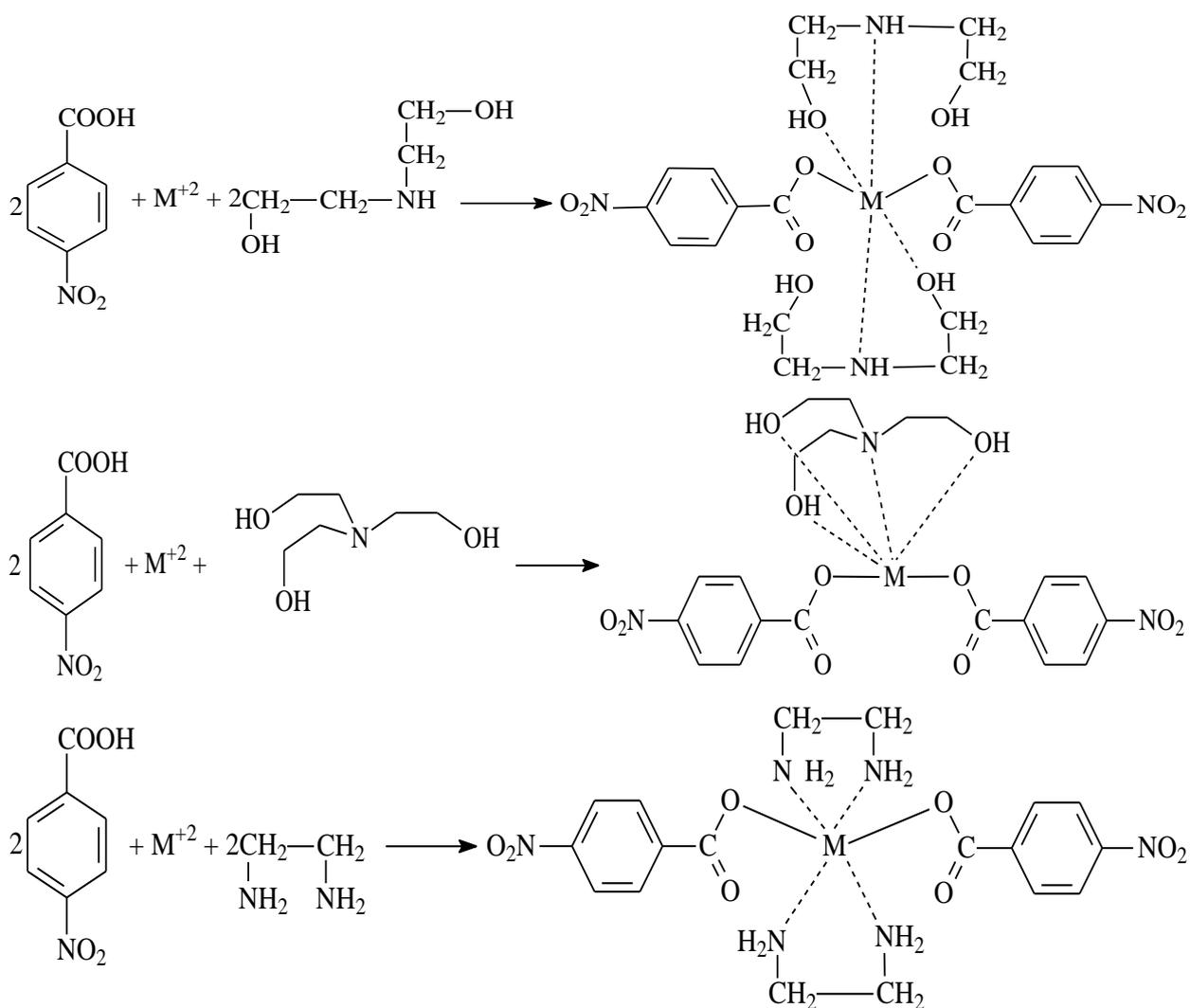
Диссертациянинг “**3d-металлар, этаноламинлар ва этилендиаминнинг координацион бирикмалари (адабиётлар шарҳи)**” деб номланган биринчи бобида кобальт, никель ва мис тузларининг бидентат ва ва иккита координация маркази тутган лигандлар билан координацияланиш хусусиятлари, ҳосил бўлган комплексларнинг тузилиши ва хоссалари кўриб чиқилган. Этаноламинларнинг координацияланиш хоссалари, металлар билан комплекс ҳосил қилишини оптимал шароитлари ҳам ўрганилган. Адабиётларни танқидий таҳлили натижасида этаноламинлар, этилендиаминлар ва нитробензой кислоталарнинг 3d-металлар билан комплекслар ҳосил қилишнинг оптимал параметрлари етарлича ўрганилмаганлиги, структураларини аниқлаштиришга қаратилган тадқиқотлар ўтказиш зарурлиги маълум бўлди.

Диссертациянинг “**Нитробензой кислота изомерлари, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплексларнинг синтези (тажриба қисми)**” деб номланган иккинчи бобида 3d-металл тузларига этаноламинлар, этилендиамин ва нитробензой кислота ҳосилалари иштирокидаги комплекс бирикмалар қандай синтез қилингани кўрсатилган ва уларнинг таркиби элемент таҳлили ёрдамида тавсифланган.

Комплекс бирикмаларни мақсадли синтезида, қиммат органик эритувчиларни ва маҳсулотни эритувчидан ажратиб олишни талаб қилмайдиган, спиртли эритмаларда олиб бориладиган камхарж усул танланди.

Бунинг учун 3d-металлар хлоридли, нитратли ва ацетатли тузларининг спиртдаги эритмаларига узлуксиз аралаштирилган ҳолда нитробензой кислота ҳосилаларининг спиртдаги эритмасидан 1:2 нисбатда қўшилди. Ҳосил бўлган аралашма қиздирилди, филтрлаб кристалланиш учун қўйилди. Бир неча кундан кейин кристалл шаклидаги рангли чўкмалар ажратиб олинди ва уларнинг унумлари ҳамда физик-кимёвий параметрлари аниқланди. Лигандлар сифатида 2-нитробензой кислота (L₁), 3-нитробензой кислота (L₂), 4-нитробензой кислота (L₃) қўлланилди. Ёрдамчи лиганд сифатида моноэаноламин (МЭА), диэаноламин (ДЭА), триэаноламин (ТЭА) ва этилендиамин (ЭДА) ишлатилган. Реагентларнинг нисбати, тозалиги, эритманинг ҳарорати каби барча реакция шароитлари иложи борича бир хил қилиб ушланган ва тажрибаларда фақат металл тузининг тури ўзгартириб борилган. Янги комплекс бирикмалар синтези қуйидаги реакцияларга асосланган:

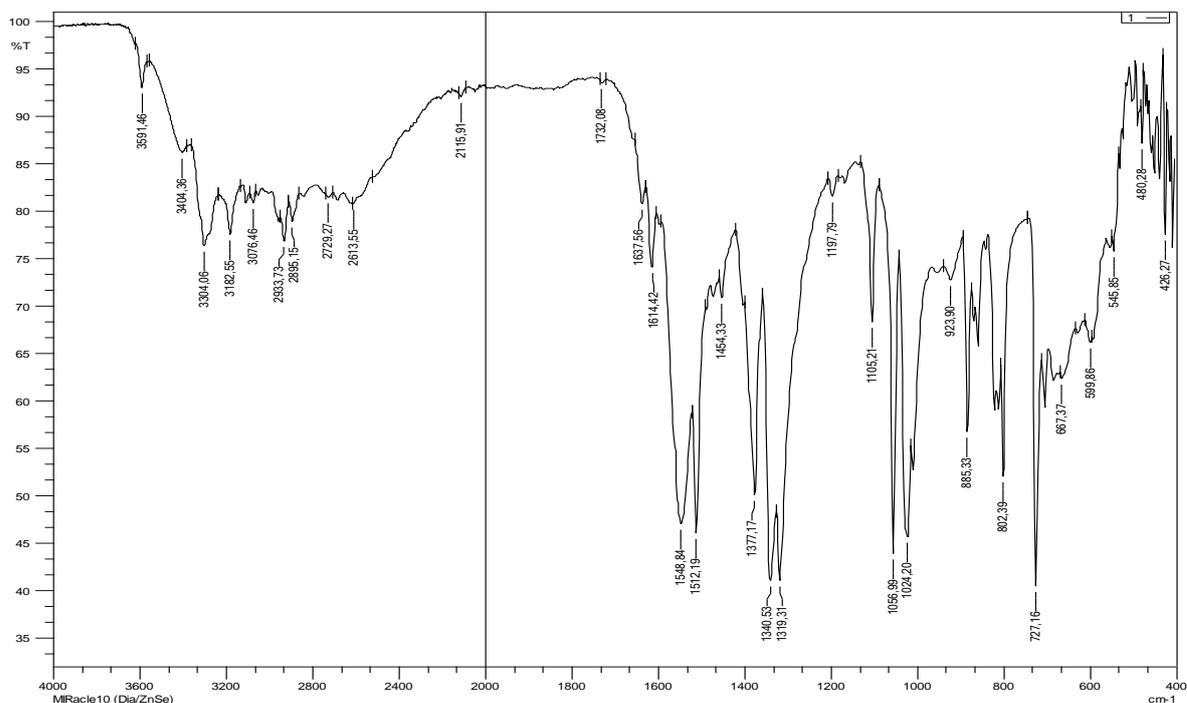




$\text{M}^{+2} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$

Диссертациянинг “Тадқиқот натижалари ва уларнинг муҳокамаси” деб номланган **учинчи бобда** нитробензой кислота изомерлари, этилендиамин ва этаноламинлар асосидаги металл ҳамда молекуляр комплексларнинг тадқиқот натижалари келтирилган. Синтез қилинган бирикмалар дифференциал-термик, рентгенструктуравий анализ, ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия усуллари ёрдамида ўрганилган. Тадқиқотлар натижасида синтез қилинган бирикмаларнинг структуралари тақлиф қилинган.

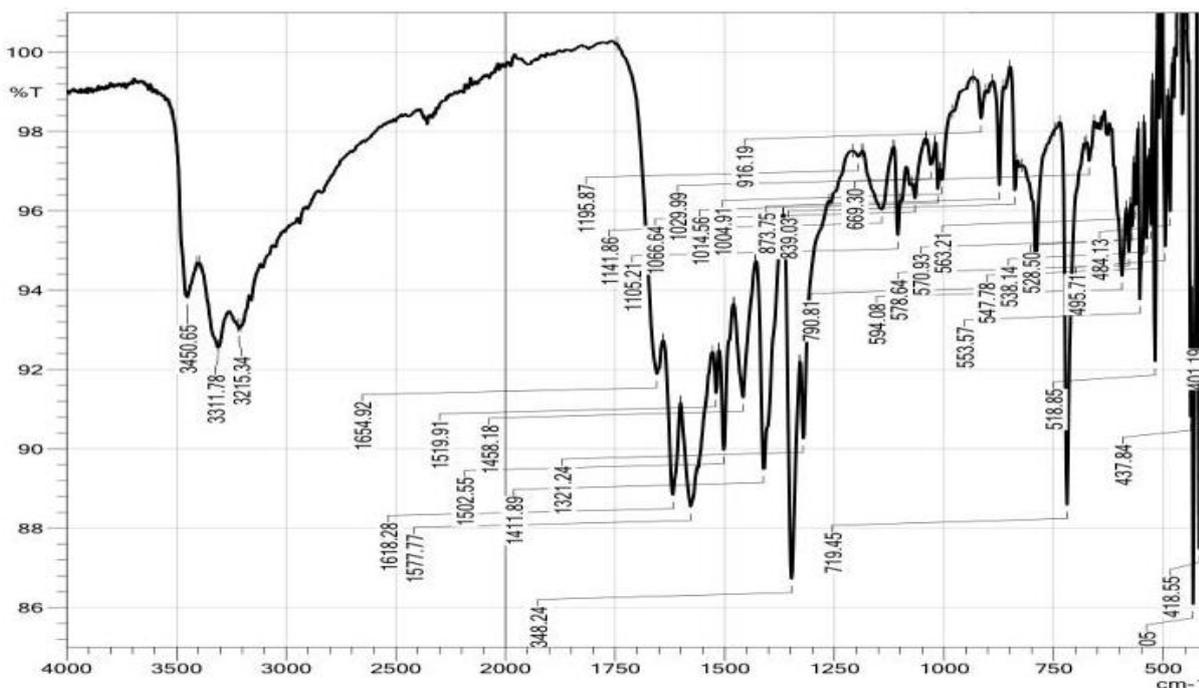
$\text{Cu(L}_3\text{)}_2(\text{MEA})_2$ бирикмасида 1385 ва 1511 cm^{-1} соҳада кучли тебраниш чўққиларнинг пайдо бўлиши *para*-нитробензой кислота ва мис орасидаги координацион боғнинг мавжудлигини билдиради. Шунингдек, спектрда нитро-гурухга хос бўлган симметрик ва антисимметрик ютилиш чизиқларини 1340 ва 1569 cm^{-1} соҳаларда кузатилиши ҳам нитро-гурух координацияда қатнашмаганлигини кўрсатади. 515 cm^{-1} соҳада ютилиш чизиғи бўлиши Cu-N боғ борлигини исботлайди. (1-расм).



1-расм. Cu(L₃)₂(МЭА)₂- комплексининг ИҚ-спектри

[Cu₂(L₃)₂(ТЭА)₂]·2H₂O бирикмасида 1321 ва 1502 см⁻¹ кучли сигналли чўққиларнинг пайдо бўлиши *para*-нитробензой кислота ва мис(II) иони орасидаги координацион боғнинг мавжудлигини билдиради. Шунингдек, спектрда нитро- гуруҳга хос бўлган симметрик ва антисимметрик тебраниш чизиқларини 1348 ва 1578 см⁻¹ соҳаларда кузатилиши ҳам нитро-гуруҳ координацияда қатнашмаганлигини кўрсатади. Триэтаноламиндаги гидроксил гуруҳга, С-ОН-фрагмент ва учламчи амин-гуруҳнинг деформацион тебранишига мос келувчи ютилиш соҳалари 3450, 1120 ва 1576 см⁻¹ кузатилади. Комплекс бирикмада бу соҳалар бироз пасайган ва 3312, 1067 ва 1520 см⁻¹ ларда кузатилади, бу эса ТЭА кислород ва азот атомлари орқали хелат ҳосил қилиб координацияланишини кўрсатади. 519 см⁻¹ соҳада ютилиш бўлиши Cu-N боғ борлигини исботлайди. (2-расм).

Ўтказилган ИҚ-спектроскопик таҳлиллардан кўриниб турибдики, комплекс бирикмалар ҳосил бўлишида нитробензой кислоталар карбоксил гуруҳи кислороди, этаноламинлар эса азот ва кислород атомлари орқали марказий атом билан координацияланади.

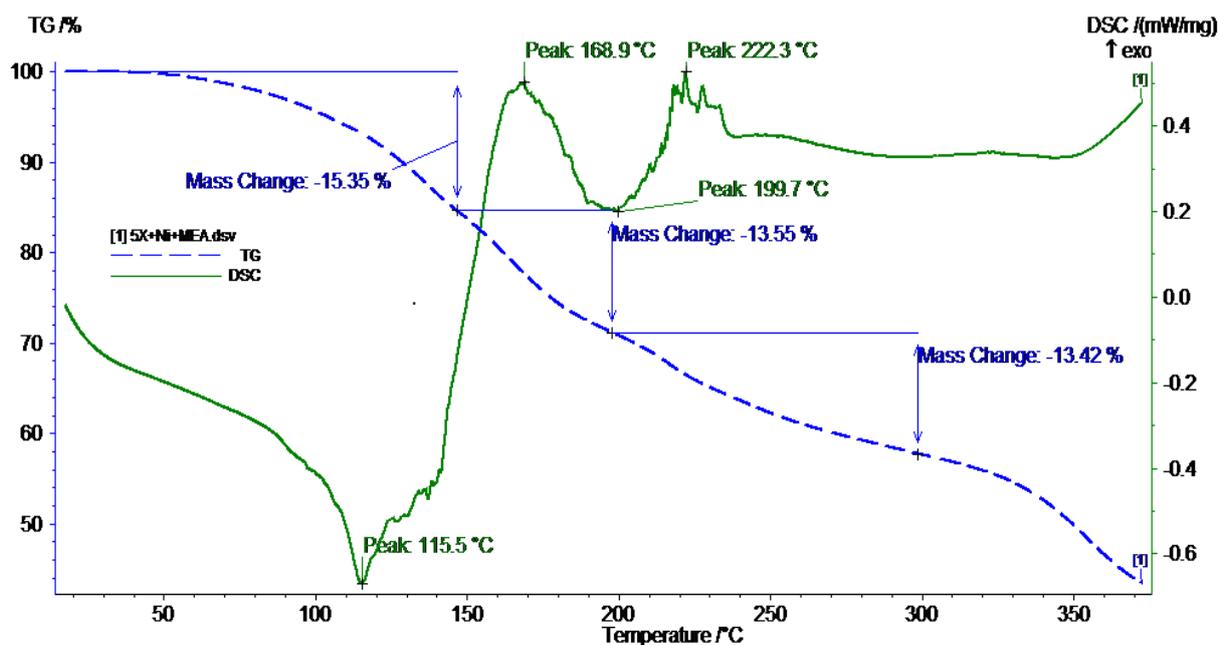


2-расм. [Cu₂(L₃)₂(TAA)₂]·2H₂O- комплексининг ИҚ-спектри

Синтез қилинган бирикмаларнинг термик хоссаларини аниқлаш мақсадида комплекс бирикмалар дифференциал сканирловчи калориметрда 0-600°С атрофида қиздириб ўрганилди. Синтез қилинган координацион бирикмалар нисбатан паст ҳароратларда парчланади. Бунда максимал масса йўқотиш намуна массасининг ярмидан кўп бўлмайди ва 350°С дан кейин масса ўзгариши кузатилмайди. Шулардан келиб чиққан ҳолда лигандлар бевосита координацион боғ билан бирикиб, ички сферада жойлашади ва нисбатан паст ҳароратда ушбу кучсиз боғ узилиши содир бўлади деган хулосага келиш мумкин.

[Ni(MЭА)₃]+2(L₃)+2(H₂O) комплекс бирикманинг дериватограммасида 116 ва 200°С ҳароратларда иккита эндотермик, 169 ва 222°С ҳароратларда эса иккита экзотермик эффектлар кузатилди. 116°С ҳароратдаги биринчи эндоэффект 15,36% масса йўқотиши билан боради ва у моноэтаноламинни ажралиб чиқишига мос келади. 200°С ҳароратдаги иккинчи эндоэффект табиатига кўра нитробензой кислотанинг ажралиб чиқишига мос келади. Бу ҳароратда массасининг камайиши 29,9%. 223°С даги экзоэффект термолиз маҳсулотларини металл иони билан таъсирлашуви ва охириги маҳсулот металл оксиди ҳосил бўлишига мос келади. Умумий масса йўқотилиши ТГ эгриси бўйича 58,6% ни ташкил қилади. (3-расм).

Турли лигандли металлкомплекслар синтези натижасида икки ва ундан ортиқ лигандлар тутган комплекслар синтез қилинди ва уларнинг тузилиши рентгенструктуравий анализ ёрдамида ўрганилди (4-расм). Бунда асосий эътибор лигандларнинг координацияланиш усуллари, координация тугуни геометрияси, боғ узунликларида аномалиялар, валент ва икки қиррали (диэдрик) бурчаклар ўзгариши ва металлокомплекснинг тузилишини аниқлашга қаратилди. Асосий кристаллографик маълумотлар ва структурани аниқлаштириш учун кўрсаткичлар 1-жадвалда келтирилган.

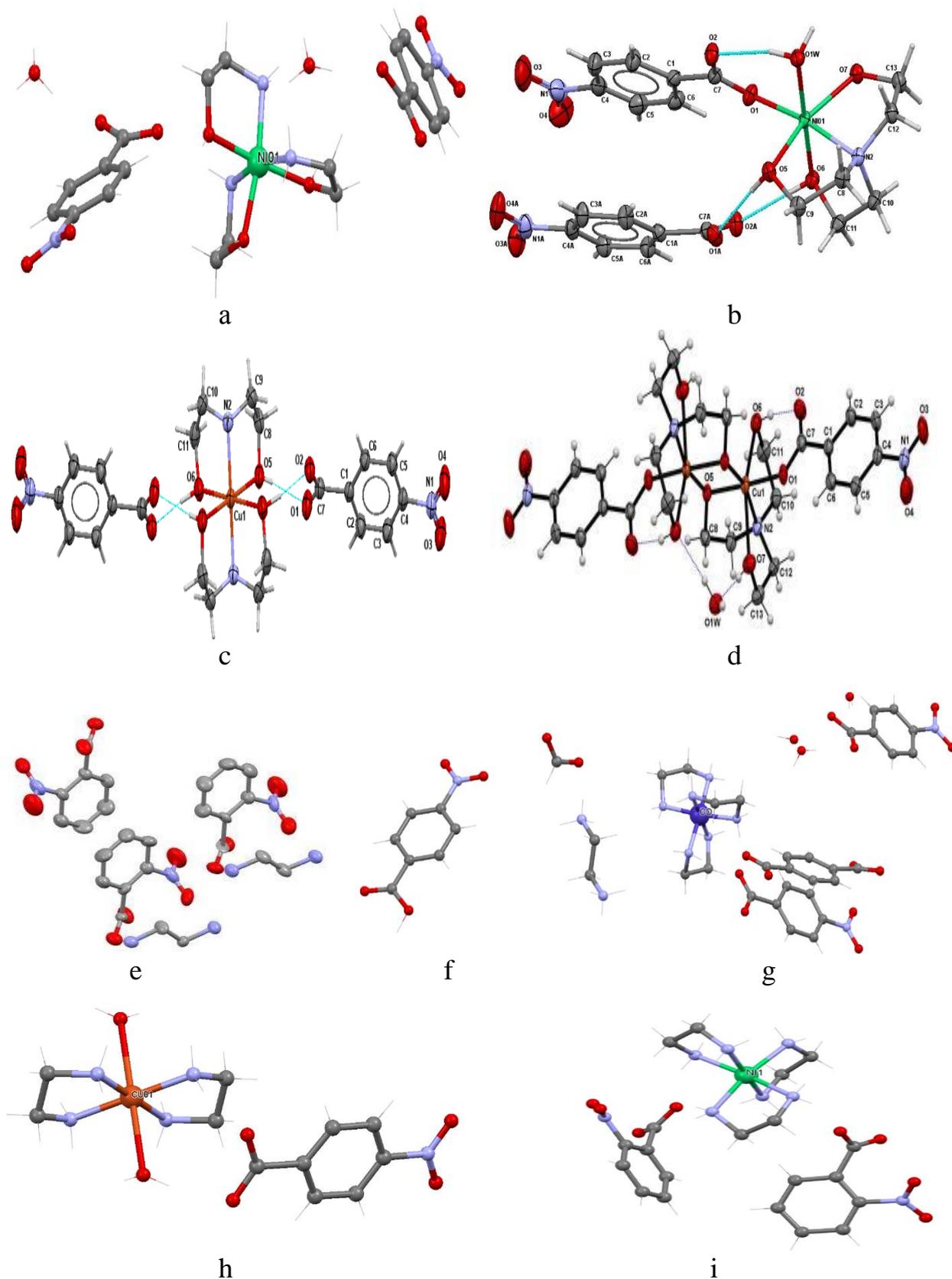


3-расм. $[\text{Ni}(\text{МЭА})_3]+2(\text{L}_3)+2(\text{H}_2\text{O})$ комплексининг дериватограммаси

1-жадвал

Синтез қилинган бирикмаларнинг асосий кристалл структура параметрлари

Параметрлар	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_{13}$	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{12}$	$\text{CuC}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{16}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{O}_{12}$
M_r	608,21	558,14	606,05	791,70	622
a, Å	7,614(5)	6,77016(6)	10,7561(5)	7,4914(5)	10,031(5)
b, Å	12,537(5)	25,3038(2)	12,8954(4)	8,2097(6)	11,880(5)
c, Å	14,937(5)	13,90182(16)	15,5401(12)	14,5026(7)	12,168(5)
α , °	83,491(5)	90	75,552(7)	74,475(5)	95,516(5)
β , °	77,665(5)	102,6838(10)	81,916(7)	86,425(5)	103,699(5)
γ , °	73,603(5)	90	79,185(6)	68,887(7)	106,665(5)
V, Å ³	1334,1(11)	2323,41(4)	1722,7(3)	801,13(10)	1328,5(10)
ρ (хис.), г/см ³	1,514	1,596	1,656	1,641	1,479
Z	2	4	2	1	3
Фазовий гуруҳ	P-1	P 2₁/n	P-1	P-1	P-1
Сингония	Триклинтик.	Моноклинтик	Триклинтик.	Триклинтик.	Триклинтик
R	0,047	0,037	0,038	0,0571	0,047
Параметрлар	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5$	$\text{CoC}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_9\text{O}_{15}$	$\text{CuC}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_6$	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_8$	
M_r	244	792	387	571.23	
a, Å	6,9278(10)	9,9354(6)	6.059(5)	8.9607(5)	
b, Å	7,1826(9)	13,7285(8)	7.225(5)	12.0664(9)	
c, Å	10,9720(11)	26,7686(13)	15.388(5)	12.5535(7)	
α , °	93,672(9)	90.00(8)	95.382(5)	88.343(5)	
β , °	93,554(10)	96,727(7)	98.188(5)	76.303(5)	
γ , °	101,860(11)	90,0(7)	114.479(5)	78.028(5)	
V, Å ³	531,63(12)	3626,1(4)	598.0(7)	1289.75(14)	
ρ (хис.), г/см ³	1,507	1,483	1.533	1,471	
Z	2	1	2	2	
Фазовий гуруҳ	P-1	P2₁/n	P-1	P-1	
Сингония	Триклинтик	Моноклинтик	Триклинтик	Триклинтик	
R	0,044	0,056	0,049	0,0497	



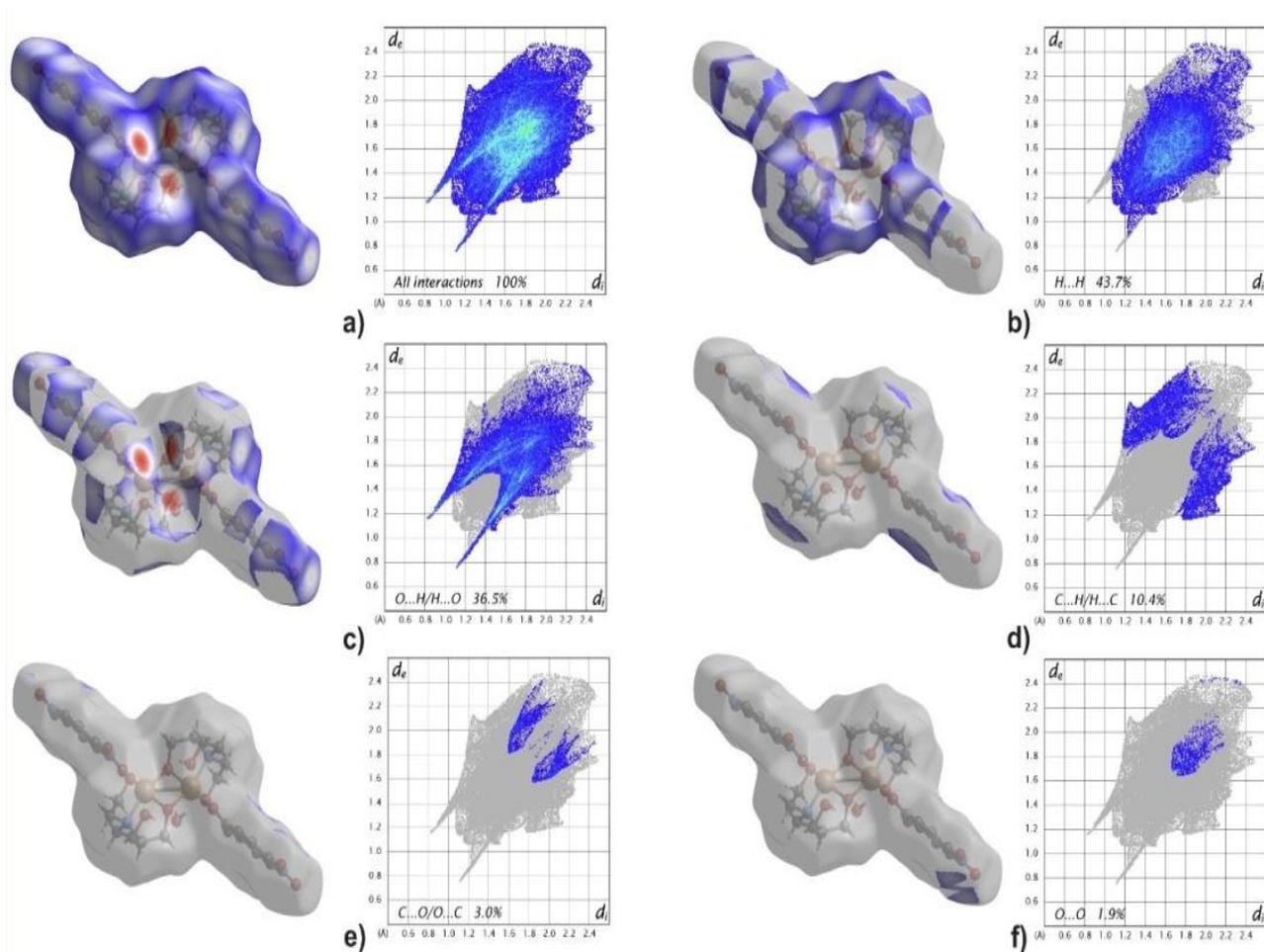
4-расм. Синтез қилинган бирикмаларнинг рентгенструктур тахлил натижасида аниқлаштирилган тузилиши:

- a - $[\text{Ni}(\text{MЭА})_3] + 2(\text{L}_3) + 2(\text{H}_2\text{O})$; b - $[\text{Ni}(\text{L}_3 + \text{TЭА})] + \text{L}_3$; c - $[\text{Cu}(\text{ДЭА})_2](\text{L}_3)_2$;
d - $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{TЭА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e - $3\text{L}_1 + 2(\text{ЭДА})$; f - $\text{L}_3 + \text{ЭДА} + \text{H}_2\text{O}$;
g - $[\text{Co}(\text{ЭДА})_3](\text{L}_3)_3 + 4(\text{H}_2\text{O})$; h - $[\text{Cu}(\text{ЭДА})_2 + 2(\text{H}_2\text{O})] + \text{L}_3$; i - $[\text{Ni}(\text{ЭДА})_3](\text{L}_1)_2$.

$[Ni(MЭА)_3]+2(L_3)+2(H_2O)$ комплекс бирикмасида никель иони марказда жойлашиб (4а-расм, 1-жадвал), учта моноэтанолламин молекуласи билан координацияланган. Координацияланишда N(4), O(10), N(3), O(9), N(5), O(11) атомлари қатнашган. Координацион бирикмадаги икки молекула *para*-нитробензой кислотадан биттаси бевосита моноэтанолламинга, иккинчиси эса сув орқали моноэтанолламинга водород боғлар ёрдамида бирикади. Бунда водород боғланиш мос равишда O(1)-N(4), N(5)-O(1)W-O(5) атомлар орқали амалга ошади. Шу билан бирга қўшни моноэтанолламин молекулаларида жойлашган O(9) ва O(10) кислород атомлари қўшни молекуладаги *para*-нитробензой кислота билан молекулалараро водород боғланишлар ҳосил қилади. Металл ионини координацион геометрияси – октаэдр ҳосил қилади. Уни асосини марказий атом билан боғланган учта моноэтанолламиннинг N(4), O(10), N(3), O(9), N(5), O(11) атомлари ташкил қилади. Марказий атом билан қуршовдаги атомларнинг ҳосил қилган боғ узунликлари деярли бир хил 2.066-2.101 Å. L_3 -молекуласида ароматик ҳалқага нисбатан карбоксилат ва нитрогурӯхлар 17.27 ва 7.02° га оған. L_3 -молекуласининг кристалл структурасида иккита молекулалараро водород боғлар мавжуд бўлиб, улар N(4) – H(4A)...O(1) (x,1+y, z) узунлиги 3.053(4) молекулани *b* ўқи бўйлаб боғласа, шу билан бирга узунлиги 3.094(4) Å бўлган O(2)W-H(2)WA...O(3) (1-x,-y,-z) водород боғланиш лиганд молекулаларини *c* ўқи бўйлаб асоцилайди.

$[Cu_2(L_3)_2(TЭА)_2] \cdot 2H_2O$ таркибли комплекс бирикма рентгенструктуравий анализ ёрдамида ўрганилганда (4d-расм, 1-жадвал) бирикмада марказий атомлар триэтанолламиннинг бир кислород атоми орқали ўзаро кўприкли бирикиши аниқланди. Бунда триэтанолламин марказий атомга 3 та кислород атоми ва битта азот атоми орқали координацияланади. Марказий атомларнинг координацион полиэдри бузилган октаэдр шаклида бўлади. Металл иони билан боғланган триэтанолламиннинг O(5), O(6), O(7) ва N(2) атомлари ҳамда *para*-нитробензой кислотанинг O(1) атоми боғ узунликлари таҳлил қилинганда биринчи *para*-нитробензой кислота ва триэтанолламин молекуласи билан ҳосил қилган боғ узунлигига нисбатан иккинчи молекулалар ҳосил қилган боғ узунликлари бироз катта бўлиши аниқланди, мос равишда, 1.943-1.967 ва 2.059-2.536 Å. Буни йирик молекулалар иштирокида координацион боғ ҳосил бўлишдаги стерик эффектлар билан тушунтириш мумкин бўлади. $[Cu_2(L_3)_2(TЭА)_2] \cdot 2H_2O$ структурасидан кўриниб турибдики молекулада триэтанолламин ва *para*-нитробензой кислота молекулалари орасида O(6)-H(6)...O(2) (1-x,1-y,1-z) ва сув молекуласи билан триэтанолламин молекуласи орасида O(7)-H(7)...O(1) водород боғлари мавжуд бўлиб, уларнинг узунликлари мос равишда, 2.592(5) ва 2.694(4) Å ни ташкил қилган.

Янги синтезланган комплекс бирикмаларнинг кристаллари ичидаги молекулалараро ўзаро таъсирни кўриш учун, Хиршфельд юзасининг таҳлили Crystal Explorer 17.5 (Турнер ва бошқ., 2017) дастури ёрдамида ҳисоблаш усули амалга оширилди. Хиршфельд юзанинг диаграммаларида Ван-дер-Ваальс радиусининг йиғиндисига тенг бўлган масофалар оқ ранг ва Ван-дер-Ваальс радиусидан кичикроқ ва узокроқ бўлган боғлар кўк рангда кўрсатилди.

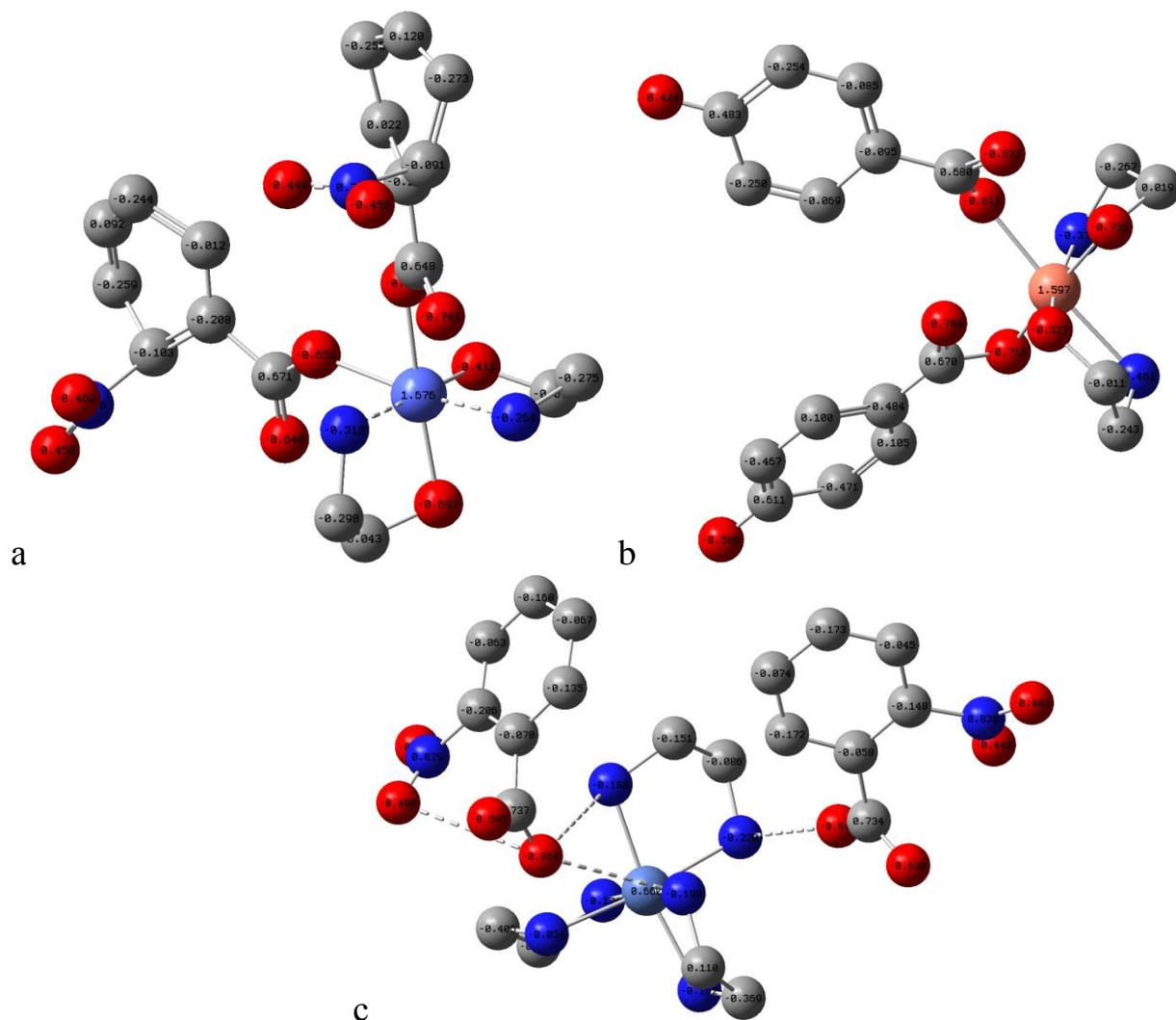


5-расм. $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{T}\ddot{\text{A}}\text{A})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплекс бирикмасининг Хиршфельд юзаси таҳлили

$[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{T}\ddot{\text{A}}\text{A})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплекс бирикмасининг икки ўлчовли бармоқ изларини таҳлил қилиш натижалари шуни кўрсатадики, молекулалараро водород боғлари бирикманинг кристалл ҳолатдаги тузилишига энг катта ҳисса қўшади (43,7%): $\text{O}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{O}$ ва $\text{O}\cdots\text{O}$ боғларининг нисбий ҳиссалари мос равишда 36,5%, 10,4%, 3% ва 1,9 % ни ташкил қилади. $\text{C}\cdots\text{C}$ боғларининг нисбий улуши 6,2% ни ташкил этади ва бу кристалл таркибида мавжуд бўлган классик $\pi\cdots\pi$ боғланишларнинг ўзаро таъсири мавжудлигини англаган.

Синтез қилинган бирикманинг фазовий тузилиши Gaussian 9.0 дастури ёрдамида оптималлаштирилди. Бирикмаларнинг фазовий тузилиши ва геометрик параметрлари аниқланди.

Квант-кимёвий ҳисоблашлар натижасида синтез қилинган бирикмалар атомларининг зарядлар тақсимланишида ўзгаришлар содир бўлиши аниқланди. Бунда барча ҳолларда марказий атомнинг мусбат заряди лигандларнинг электронодонор атомлари тақсимланмаган электрон жуфтлари кўчиши натижасида пасайиши қайд қилинди (6-расм).



6-расм. Комплекслар молекуласидаги атомларда зарядлар тақсимланиши:
 а – $\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{МЭА})_2$; б – $\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{МЭА})_2$; с – $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2+(\text{ДЭА})_2]$

Синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллигини таҳлил қилиш натижасида миснинг *пара*-нитробензой кислота (ПНБК) ва триэтанолламин (ТЭА) асосидаги биядроли аралаш-лигандли комплекси(БМК) нинг экинларнинг ўсишини тезлаштирувчи (стимулятор) ва ҳосилдорлиги оширувчи модда эканлиги аниқланди. Ушбу стимулятор ғўза ва буғдой ўсимликларида синалганда яхши натижалар кўрсатди. Кейинги тажрибалар ушбу препаратнинг оптимал концентрацияларини аниқлаш бўйича олиб борилди ва 0,002% концентрацияли ишчи эритма энг самарали деб топилди.

БМК нинг 0,002% ли ишчи эритмаси билан буғдой уруғлари 12 соат давомида намланиб экилиши натижасида буғдой ниҳолларининг униб чиқиши назоратга нисбатан 3-4 кун, эталон сифатида ишлатилган Т-86 стимуляторига нисбатан 1-2 кун эрта бўлгани қайд қилинди. 2-3 чинбарг фазасида ниҳолларни 0,002% БМК эритмаси билан икки марта пуркаш ғунчалаш ва дон ҳосил қилиш жараёнини тезлаштиргани аниқланди. Гуллаш фазасида яна бир марта препаратнинг эритмаси пуркалди. Умумий ҳисобда 1 га майдонга 6 г препарат қўлланилди. Препаратлар қўллашдан гектарига 2.4-3.0 млн. сўм соф фойда олингани қайд қилинди.

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

№	Вариантлар	2019	2020	Икки йил учун ўртача	Қўшимча
1	Назорат	32,8	31,2	32,0	-
2	T-86 0,002%	34,8	32,4	33,6	1,6
3	БМК 0,002%	36,7	38,6	37,7	5,7

Шундай қилиб, БМК препаратини қўллаш ҳосилдорликни назоратга нисбатан 12-18% га ортишига олиб келади, ҳар гектардан 1,6 ва 5,7 центнер қўшимча ҳосил олиш мумкин бўлади.

ХУЛОСАЛАР

1. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ва Cd(II) ионларининг нитробензой кислота изомерлари, этаноламинлар ва этилендиамин асосидаги янги 25 та комплекс бирикманинг синтези амалга оширилди. Олинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари элемент таҳлили, дифференциал-сканиметрия ва термогравиметрия, рентгенструктураларнинг анализ усуллари ҳамда ИҚ- ва масс-спектрометрияси ёрдамида таҳлил қилинди.

2. Илк бор РСА ёрдамида 9 та бирикманинг молекуляр ва кристалл тузилиши аниқланди. Уларнинг кристаллографик параметрлари, геометрик характеристикалари (атомлар орасидаги боғ узунликлари, валент бурчаклари) ва кристаллардаги водород боғлар тавсифланди. РСА асосида нитробензой кислоталар карбоксил гуруҳи кислороди, этаноламинлар кислород ва азот атоми, этилендиамин азот атомлари орқали координацияланиши аниқланди.

3. Синтез қилинган моддаларнинг ТГ-ДСК таҳлили натижалари асосида термик барқарорлиги Co(II)>Ni(II)>Cu(II)>Zn қаторида камайиб бориши исботланди.

4. Олинган янги комплекс бирикмаларнинг фазовий тузилишлари, энергетик ва геометрик параметрлари Gaussian 09 дастурий пакети ёрдамида квант-кимёвий таҳлил DFT назарияси доирасида B3LYP усулида модел тизимларни яратиш ва визуализациялаш мақсадида Avogadro, GausView дастурларида амалга оширилди. Натижада, Ni(MЭА)₃]+2L₃+2(H₂O), [Ni(L₃+ТЭА)]+L₃, [Cu(ДЭА)₂](L₃)₂, [Cu₂(L₃)₂(ТЭА)₂]·2H₂O комплекс бирикмаларнинг электрон тузилиши ва кимёвий фаоллиги юқори бўлиши таҳлил асосида кўрсатилди.

5. Янги синтезланган комплекс бирикмаларнинг кристалларидаги молекулалараро ўзаро таъсирни кўриш учун, Хиршфельд (Hirshfeld) юзасининг таҳлили Crystal Explorer 17.5 дастури ёрдамида ҳисоблаш усули амалга оширилди. Натижада, [Ni(L₃+ТЭА)]+L₃, L₃+ЭДА, [Ni(MЭА)₃]+2L₃+2(H₂O), 3L₁+2(ЭДА), [Cu₂(L₃)₂(ТЭА)₂]·2H₂O ва [Cu(ДЭА)₂](L₃)₂ комплекс бирикмаларида молекулалараро О-Н···О боғларининг улуши тегишлича, 23,2; 24,1; 26,4; 31,7;

36,5 ва 36,8 % ни ташкил этиши аниқланди. Уларнинг эрувчанлиги камайиб бориши ушбу ҳолат билан тушунтирилади.

6. Мис (II) ионининг ПНБК ва ТЭА асосидаги биядроли аралаш-лигандли комплексининг буғдой ва ғўза ўсимликларини ўстирувчи хусусияти аниқланди. Ушбу препарат билан экишга тайёрланаётган чигит ва буғдой донини намлаш натижасида ҳосил етилиши 3-5 кунга қисқариши ва ҳосилдорлик 12-18% га ошиши исботланди.

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

ХОРЕЗМСКАЯ АКАДЕМИЯ МАЪМУНА

ХУДОЙБЕРГАНОВ ОЙБЕК ИКРОМОВИЧ

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ НИТРОБЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ, ЭТИЛЕНДИАМИНА И ЭТАНОЛАМИНОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации доктора философии (phd) по химическим наукам

Бухоро – 2022

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.3.PhD/K175.

Диссертация выполнена в Хорезмской академии Маъмуна.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета www.buxdu.uz, на информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научный руководитель:

Ибрагимов Бахтиёр Тулиганович
доктор химических наук, академик

Официальные оппоненты:

Даминова Шахло Шариповна
доктор химических наук

Турсунов Мурод Амонович
доктор философии (PhD) по химическим наукам.,
доцент

Ведущая организация:

Каракалпакский государственный университет

Защита диссертации состоится «26» 02 2022 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, Бухара, ул. М. Икбол 11, БухГУ, Тел.: +99865 221-29-14, факс: +99865 221-26-12, e-mail: bgu_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в информационно-ресурсном центре Бухарского государственного университета за № 17 с которой можно ознакомиться в ИРЦ (200117, Бухара, Библиотека БухГУ Тел.: +99865 221-29-14).

Автореферат диссертации разослан «8» 02 2022 г.
(реестр протокола рассылки № 2 от «8» 02 2022 г.)



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, PhD,
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. Сегодня в мировой практике комплексные соединения 3d-металлов с биологически активными веществами широко используются в качестве фунгицидов, противомикробных препаратов и стимуляторов роста растений. Эта группа координационных соединений обладает свойством образовывать отдельные кластеры за счет удержания большого количества атомов металлов, которые также могут быть использованы в качестве переносчиков различных веществ в живых организмах.

Среди комплексных соединений, синтезированных учеными всего мира на основе производных ароматических карбоновых кислот, выявлены биологически активные вещества, их эффективное применение во многих отраслях народного хозяйства показывает актуальность этого направления. Имеет важное значение создание препаратов нового поколения на основе разнолигандных комплексов металлов и органических солей, одновременно повышающих урожайность сельскохозяйственных культур и защищающих их от вредителей. Синтез производных нитробензойной кислоты, этаноламинов и этилендиаминов на основе металло- и молекулярных координационных соединений и анализ их биологической активности является одним из наиболее актуальных вопросов на сегодняшний день.

Благодаря большому вниманию, уделяемому разработке новых видов стимуляторов и фунгицидов для развития химической промышленности страны, достигнуты определенные результаты в повышении урожайности сельскохозяйственных культур и защите растений от фитопатогенных микроорганизмов. В Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» определены задачи направленные на «принятие системных мер по смягчению негативного воздействия глобального изменения климата и высыхания Аральского моря на развитие сельского хозяйства и жизнедеятельности населения»¹. В связи с этим важно, в том числе, создание более эффективных средств защиты растений и разработка новых и недорогих препаратов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит для реализации задач, поставленных в Указе Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», Указе Президента Республики Узбекистан от 23 октября 2019 года № УП-5853 «Об утверждении стратегии развития сельского хозяйства Республики Узбекистан на 2020 — 2030 годы», в Постановлении Президента Республики Узбекистан от 3 апреля 2019 года №ПП-4265 «О мерах по дальнейшему

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

реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», Постановлении Президента Республики Узбекистан от 12 августа 2020 года №ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям «химия» и «биология»», а также в других нормативных актах, связанных с этой деятельностью.

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

Степень изученности проблемы. В мировой науке координационные соединения 3d-металлов с амбидентными лигандами содержащими в качестве координационных центров кислород и азот рассмотрены в работах таких ученых, как Rajaraman G., Christensen K. E., Larsen F. K., Timco G. A., Winpenny R. E.P., Chaboussant G., Basler R., Gudel H.-U., Ochsenbein S.T., Parkin A., Parsons S., Ya. D. Lampeka, P. Lightfoot, I. M. Maloshtan, J. Mrozinski, A. Skorupa. В результате научных исследований было синтезировано большое количество координационных соединений, в том числе соединения с супрамолекулярной структурой, координационные полиэдрические соединения, образующие молекулы большого размера, которые могут выступать в качестве хозяев.

При анализе Кембриджской базы кристаллографических данных установлено, что до настоящего времени было изучены 215 - металлокомплексов переходных металлов с участием орто-нитробензой кислоты, 202 с мета-нитробензойной кислотой, 295 с пара-нитробензойной кислотой, а также 160 с моноэтаноломином, 60 с диэтаноломином, 148 с триэтаноломином и 6500 с этилендиамином.

В странах СНГ изучение координационных соединений и их внедрение на практику проводились научными коллективами и школами руководителями которых были Н.Т.Кузнецов, Е.В.Антипов (Россия), А.П.Гуля (Кишинев), В.И.Пехньо (Киев), Г.В. Цинцадзе (Тбилиси). Учеными выполнены ряд работ по анализу строения, состава, свойств и биологической активности комплексных соединений. Развиты направления супрамолекулярной и полимерной координационной химии.

В работах таких отечественных ученых, как Н.А. Парпиев, Ш.А. Кадилова, Т.А. Азизов, Х.Т. Шарипов, Б.Т. Ибрагимов, А.А. Шабилолов, Б.Б. Умаров, Т.Х.Тўраев, Ш.Ш.Даминова, А.Б. Ибрагимов также изучались синтез производных арилкарбоновой кислоты, координационные соединения с органическими производными аммиака, их строение и применение в народном хозяйстве.

Из приведенных выше данных видно, что хотя был проведен ряд исследований по синтезу комплексных соединений на основе нитробензойных кислот, этилендиамина и этаноламинов и их свойств, их

свойства, такие как структура, конкурентная координация, биологическая активность, не были достаточно изучены. Кроме того, основной упор при образовании координационных соединений делается в основном на редкие металлы и редкоземельные металлы, а комплексы с промежуточными металлами, которые являются типичными комплексообразующими агентами, мало изучены. Поэтому синтез и анализ координационных соединений промежуточных металлов с алкильными и виниловыми производными аммиака имеет как теоретическое, так и практическое значение.

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

Диссертационная работа выполнена в рамках фундаментальных проектов научно-исследовательского плана Института биоорганической химии ФА-Ф7-012 «Синтез, состав, реакционная способность смешанно-лигандных координационных соединений ряда металлов с многофункциональным действием и научное обоснование их биологических свойств» (2017-2020 гг.).

Целью исследования является синтез металлических и молекулярных комплексов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II), нитробензойных кислот, этилендиаминов и этаноламинов, определение их состава, структуры и физико-химических свойств.

Задачи исследования:

синтез комплексных соединений с переходными металлами на основе нитробензойных кислот, этилендиамина и этаноламинов;

определение состава, структуры и свойств синтезированных металло- и молекулярных комплексов методами физико-химического исследования;

расчет геометрии, энергетических параметров и реакционной способности металлических и молекулярных комплексов на основе нитробензойной кислоты и его производных, этилендиаминов и этаноламинов квантово-химическими методами; определение биологической активности синтезированных соединений.

Объектами исследования взяты нитробензойная кислота и его производные, этилендиамин и этаноламины, их комплексные соединения с солями Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II).

Предмет исследования составили методы синтеза, состав, строение, индивидуальность, физико-химические и биологические свойства металлических и молекулярных комплексов солей Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с нитробензойной кислотой, этилендиамином и этаноламинами.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы элементный анализ, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгеноструктурный анализ, масс-спектрометрия, квантово-химические методы расчета и биологические методы анализа.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы 25 новых металлических и молекулярных комплексов солей Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II), нитробензойных кислот, этилендиаминов и этаноламинов; доказан состав синтезированных соединений;

доказан состав синтезированных соединений;

способы координации лигандов и геометрия координационного узла в синтезированных соединениях определены методом ИК-спектроскопии;

структура синтезированных соединений подтверждена рентгеноструктурным анализом; рассчитаны геометрические и энергетические параметры, геометрия и реакционная способность полученных соединений квантово-химическими методами;

определена биологическая активность синтезированных соединений.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные параметры синтеза металлических и молекулярных комплексов солей Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II), нитробензойных кислот, этилендиаминов и этаноламинов;

определено пространственное строение и все кристаллографические параметры комплексного соединения состава $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{TЭА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

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

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

разработан стимулятор БМК, положительно влияющие на рост, развитие и урожайность пшеницы и хлопка.

Достоверность результатов исследования доказана комплексом физико-химических методов исследования, состоящий из электронной, ИК-спектроскопии, элементного анализа, масс-спектрометрии, рентгеноструктурного анализа, дериватографического и биологического анализа, а также методы квантово – химического расчета.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в определении оптимальных условий синтеза металлических и молекулярных комплексов нитробензойных кислот, этилендиаминов и этаноламинов с солями Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), проведением определения состава, строения, устойчивости и свойств новых координационных соединений на основе современных методов анализа и обогащением химии координационных соединений новыми теоретическими материалами впервые в республике.

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

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных по синтезу и строению металло-, а также молекулярных комплексов на основе изомеров нитробензойной кислоты, этилендиамина и этаноламина:

Внедрен в практику синтезированный стимулятор БМК на полях фермерских хозяйств Хорезмской области (Справка № 02/025-2404 от 7 июня 2021 года Министерства Сельского хозяйства Республики Узбекистан). В результате, всхожесть пшеницы ускорилась на 3-4 дня, во всех фазах развитие пшеницы было выше контроля, созревание пшеницы сократилось на 3-5 дней и это дало возможность получения дополнительно 8-10 центнеров урожая;

Металлокомплексные соединения солей Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) с производными бензойной кислоты, этилендиамина и этаноламинов использовались в прикладном проекте ПЗ-2017092435 на тему “Возделывание лекарственных растений в условиях Хорезмской области и разработка биологически активных добавок на их основе” (Справка № 4/1255-1684 от 8,06,2021 года Академии наук Республики Узбекистан). В результате, установлен качественный и количественный состав флавоноидов в составе лекарственных растений.

Результаты рентгеноструктурного анализа комплекса состава $[Cu_2(L_3)_2(T\ddot{A})_2] \cdot 2H_2O$ внесены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk>), номер депозита $[Cu_2(L_3)_2(T\ddot{A})_2] \cdot 2H_2O$ CCDC 2108484). В результате внесенное в базу химическое соединение даст возможность синтеза и интерпретации строения подобных химических веществ.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования обсуждены 11 раз, в том числе в 4 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, из них 6 научных статей в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, в том числе 3 в республиканских и 3 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 120 страниц.²

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность, новизна и востребованность темы, установлены цели и задачи исследования, определены объекты и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетам

² Автор выражает благодарность заведующему лабораторией комплексных соединений института Биоорганической химии АН РУз д.х.н., профессору Ж.М.Ашурову за оказанную практическую помощь в выполнении диссертационной работы

науки и техники Республики Узбекистан, показана теоретическая и практическая значимость полученных результатов, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость, обобщены результаты исследования о перспективах внедрения на практике, представлена информация о структуре опубликованных работ и диссертаций.

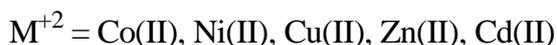
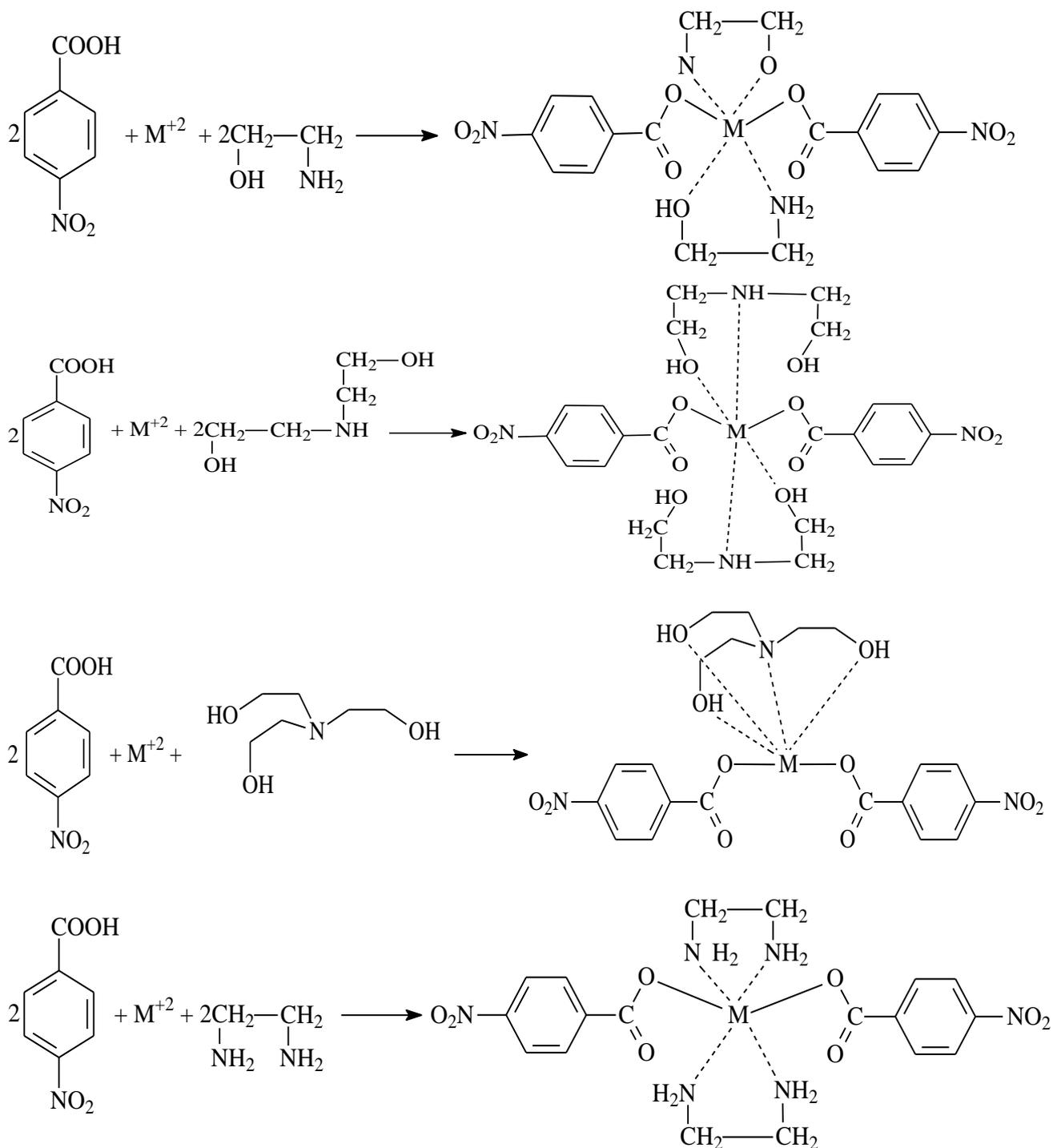
В первой главе диссертации, озаглавленной **«Координационные соединения 3d-металлов, этаноламинов и этилендиамина (обзор литературы)»** обсуждаются координационные свойства солей кобальта, никеля и меди с бидентатными лигандами с двумя координационными центрами, структура и свойства образованных комплексов. Также были изучены координационные свойства этаноламинов и оптимальные условия комплексообразования с металлами.

В результате критического анализа литературы выяснилось, что оптимальные параметры образования комплексов этаноламинов, этилендиаминов и нитробензойных кислот с 3d-металлами изучены недостаточно и необходимы исследования для определения их структуры.

Во второй главе диссертации озаглавленной **«Синтез металлических и молекулярных комплексов на основе изомеров нитробензойной кислоты, этилендиамина и этаноламинов (экспериментальная часть)»** показан синтез комплексных соединений с участием производных этаноламинов, этилендиамина и нитробензойной кислоты с солями 3d-металлов и описан их состав с помощью элементного анализа.

При целенаправленном синтезе комплексных соединений выбран малозатратный метод, который осуществляется в спиртовых растворах, не требующий отделения дорогостоящих органических растворителей и продукта от растворителя.

Для этого производные нитробензойной кислоты добавляли в спиртовой раствор в соотношении 1:2 при непрерывном перемешивании в спиртовых растворах хлоридных, нитратных и ацетатных солей 3d-металлов. Полученную смесь нагревали, фильтровали и помещали для кристаллизации. Через несколько дней были выделены кристаллические окрашенные осадки и определены их выходы и физико-химические параметры. В качестве лигандов использовали 2-нитробензойную кислоту (L_1), 3-нитробензойную кислоту (L_2), 4-нитробензойную кислоту (L_3). Моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА) и этилендиамин (ЭДА) использовали в качестве вспомогательных лигандов. Все условия реакции, такие как соотношение реагентов, чистота и температура раствора, поддерживались как можно более однородными, и в экспериментах изменялся только тип соли металла. Синтез новых комплексных соединений основан на следующих реакциях:



В третьей главе диссертации «Физико-химический анализ синтезированных соединений» представлены результаты исследования металлических и молекулярных комплексов на основе изомеров нитробензойной кислоты, этилендиамина и этаноламинов. Синтезированные соединения изучены методами дифференциально-термического, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии. В результате исследований предложены структуры синтезированных соединений на основе проведенных анализов.

Появление пиков сильных колебаний при 1385 и 1511 см^{-1} в соединении $\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{МЕА})_2$ указывает на наличие координационной связи между *para*-нитробензойной кислотой и медью. К тому же наблюдение линий симметричных и антисимметричных поглощений, специфичных для нитрогруппы в спектре в областях 1340 и 1569 см^{-1} , также указывают на то, что нитрогруппа не участвует в координации. Наличие линии поглощения в области 515 см^{-1} доказывает наличие связи Cu-N (рис. 1).

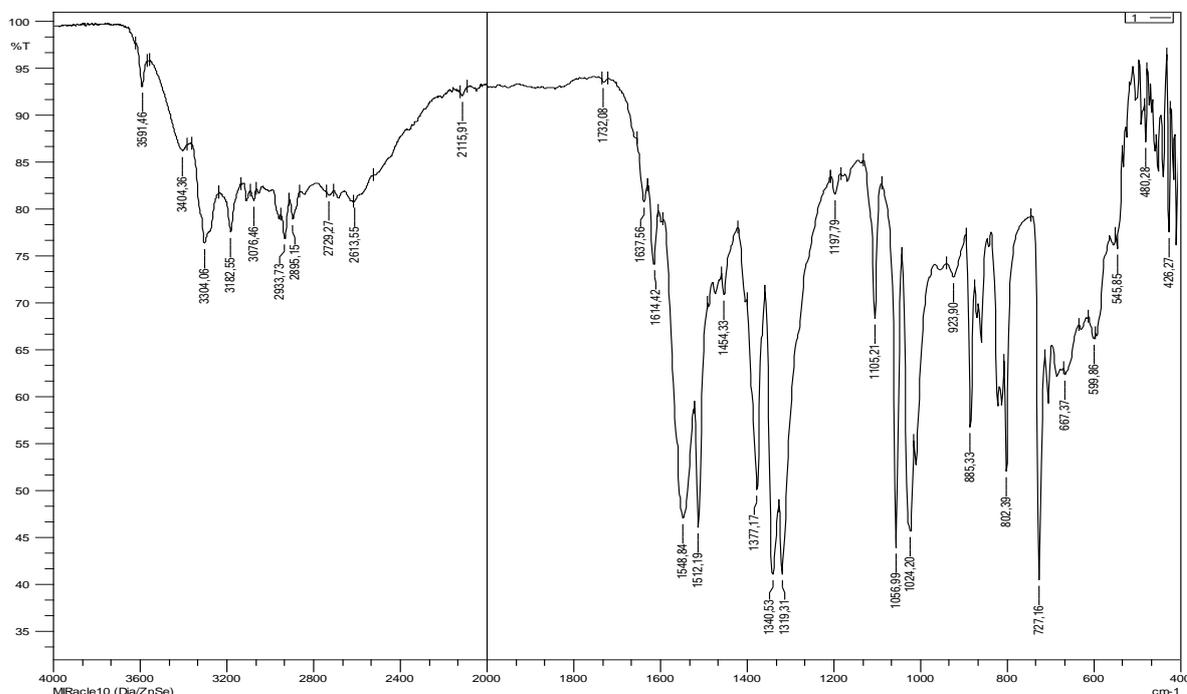


Рис. 1. ИК-спектры $\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{МЕА})_2$

Появление сильных сигнальных пиков 1321 и 1502 см^{-1} в соединении $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{ТЕА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указывает на наличие координационной связи между *para*-нитробензойной кислотой и медью. А также наблюдение линий симметричных и антисимметричных колебаний, специфичных для нитрогруппы в спектре в областях 1348 и 1578 см^{-1} , также указывают на то, что нитрогруппа не участвует в координации. Наблюдаются области поглощения 3450 , 1120 и 1576 см^{-1} , соответствующие гидроксильной группе в триэтаноламине, C-OH -фрагменте и деформационному колебанию третичной аминогруппы. В комплексном соединении эти площади немного уменьшены и наблюдаются при 3312 , 1067 и 1520 см^{-1} , что указывает на то, что ТЕА координируется с образованием хелатов атомами кислорода и азота. Наличие поглощения в области 519 см^{-1} доказывает наличие связи Cu-N (рис. 2).

ИК-спектроскопический анализ показывает, что при образовании комплексных соединений нитробензойные кислоты координируются с центральным атомом кислородом карбоксильной группы, а этаноламины - атомами азота и кислорода.

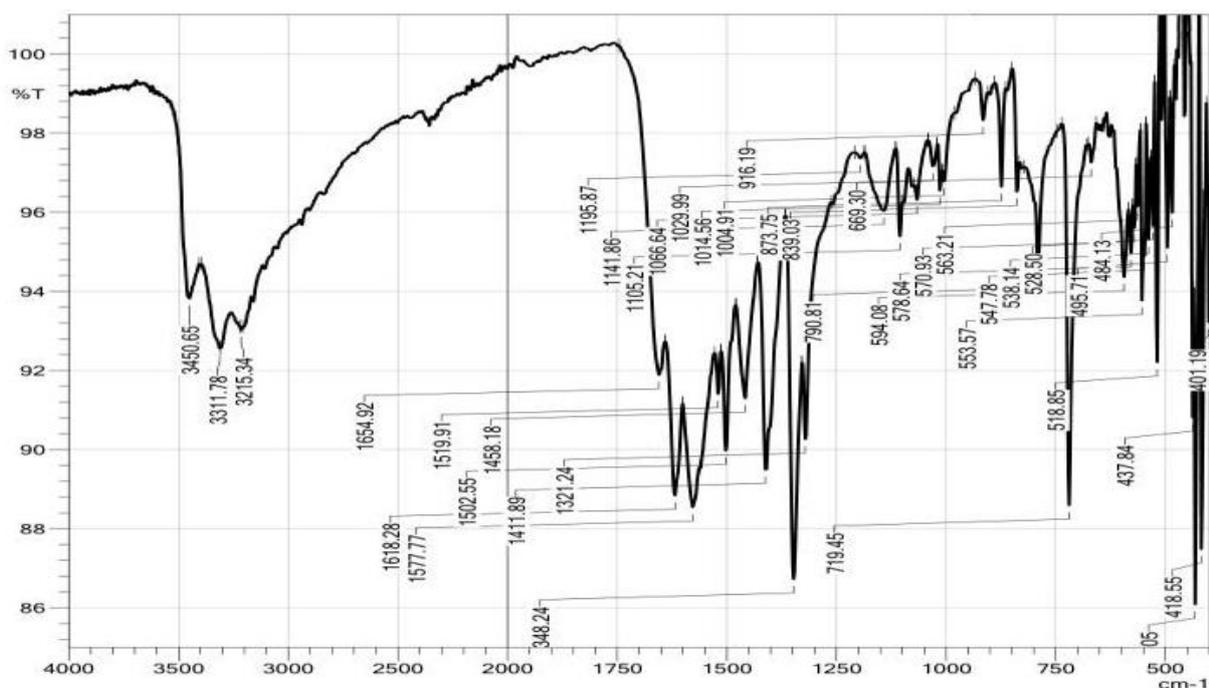


Рис. 2. ИК-спектры $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{TEA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для определения термических свойств синтезированных соединений комплексные соединения исследовали путем их нагревания при 0-600°C в дифференциальном сканирующем калориметре. Синтезированные координационные соединения разлагаются при относительно низких температурах. В этом случае максимальная потеря массы составляет не более половины массы образца, и после 350°C изменение массы не наблюдается. Из этого можно сделать вывод, что лиганды связываются непосредственно с координационной связью и находятся во внутренней сфере, и при относительно низких температурах происходит разрыв этой слабой связи.

На дериватограмме комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{МЭА})_3] + 2(\text{L}_3) + 2(\text{H}_2\text{O})$ наблюдались два эндотермических эффекта при 116 и 200°C и два экзотермических эффекта при 169 и 222°C. Первый эндоэффект при 116°C сопровождается потерей массы на 15,36% и согласуется с высвобождением моноэтаноламина. Характер второго эндоэффекта при температуре 200°C соответствует выделению нитробензойной кислоты. Уменьшение массы при этой температуре составляет 29,9%. Экзоэффект при 223°C соответствует взаимодействию продуктов термолитиза с ионом металла и образованию конечного продукта оксида металла. Общая потеря массы по кривой ТГ составляет 58,6%. (рис. 3).

В результате синтеза металлических комплексов с различными лигандами были получены комплексы, содержащие два и более лиганда, и их структура была изучена с помощью рентгеноструктурного анализа (рис.4). Основное внимание уделялось методам координации лигандов, геометрии координационного узла, аномалиям длин связей, изменениям валентных и двугранных углов и структуре металлического комплекса. Основные кристаллографические данные и показатели для определения структуры приведены в таблице 1.

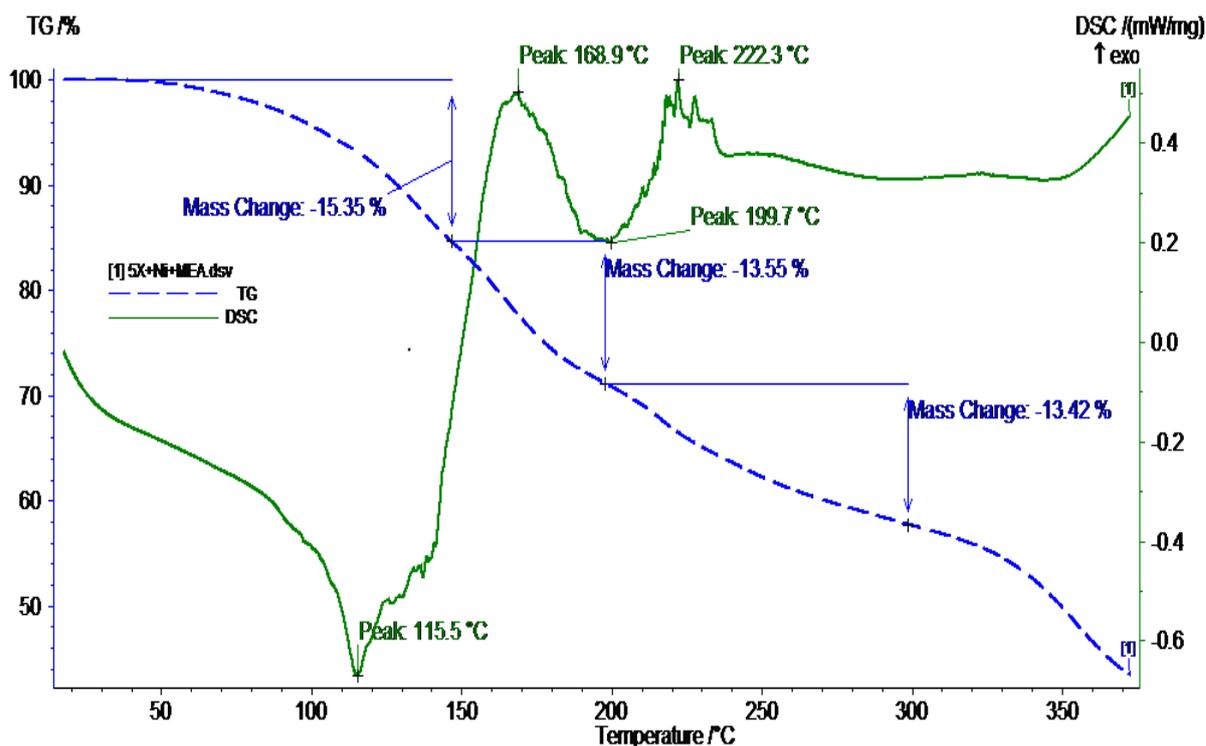


Рис. 3. Дериватодиаграмма комплекса $[\text{Ni}(\text{МЭА})_3]+2(\text{L}_3)+2(\text{H}_2\text{O})$

Таблица 1

Основные кристаллоструктурные параметры синтезированных соединений

Параметры	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_{13}$	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{12}$	$\text{CuC}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_{12}$	$\text{Cu}_2\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_{16}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{O}_{12}$
M_r	608,21	558,14	606,05	791,70	622
a, Å	7,614(5)	6,77016(6)	10,7561(5)	7,4914(5)	10,031(5)
b, Å	12,537(5)	25,3038(2)	12,8954(4)	8,2097(6)	11,880(5)
c, Å	14,937(5)	13,90182(16)	15,5401(12)	14,5026(7)	12,168(5)
α , °	83,491(5)	90	75,552(7)	74,475(5)	95,516(5)
β , °	77,665(5)	102,6838(10)	81,916(7)	86,425(5)	103,699(5)
γ , °	73,603(5)	90	79,185(6)	68,887(7)	106,665(5)
V, Å ³	1334,1(11)	2323,41(4)	1722,7(3)	801,13(10)	1328,5(10)
ρ (хис.), г/см ³	1,514	1,596	1,656	1,641	1,479
Z	2	4	2	1	3
Простр. группа	P-1	P 2₁/n	P-1	P-1	P-1
Сингония	Триклиник.	Моноклиник	Триклиник.	Триклиник.	Триклиник
R	0,047	0,037	0,038	0,0571	0,047
Параметры	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5$	$\text{CoC}_{27}\text{H}_{42}\text{N}_9\text{O}_{15}$	$\text{CuC}_{11}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_6$	$\text{NiC}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_8\text{O}_8$	
M_r	244	792	387	571,23	
a, Å	6,9278(10)	9,9354(6)	6,059(5)	8,9607(5)	
b, Å	7,1826(9)	13,7285(8)	7,225(5)	12,0664(9)	
c, Å	10,9720(11)	26,7686(13)	15,388(5)	12,5535(7)	
α , °	93,672(9)	90,00(8)	95,382(5)	88,343(5)	
β , °	93,554(10)	96,727(7)	98,188(5)	76,303(5)	
γ , °	101,860(11)	90,0(7)	114,479(5)	78,028(5)	
V, Å ³	531,63(12)	3626,1(4)	598,0(7)	1289,75(14)	
ρ (хис.), г/см ³	1,507	1,483	1,533	1,471	
Z	2	1	2	2	
Простр. группа	P-1	P2₁/n	P-1	P-1	
Сингония	Триклиник	Моноклиник	Триклиник	Триклиник	
R	0,044	0,056	0,049	0,0497	

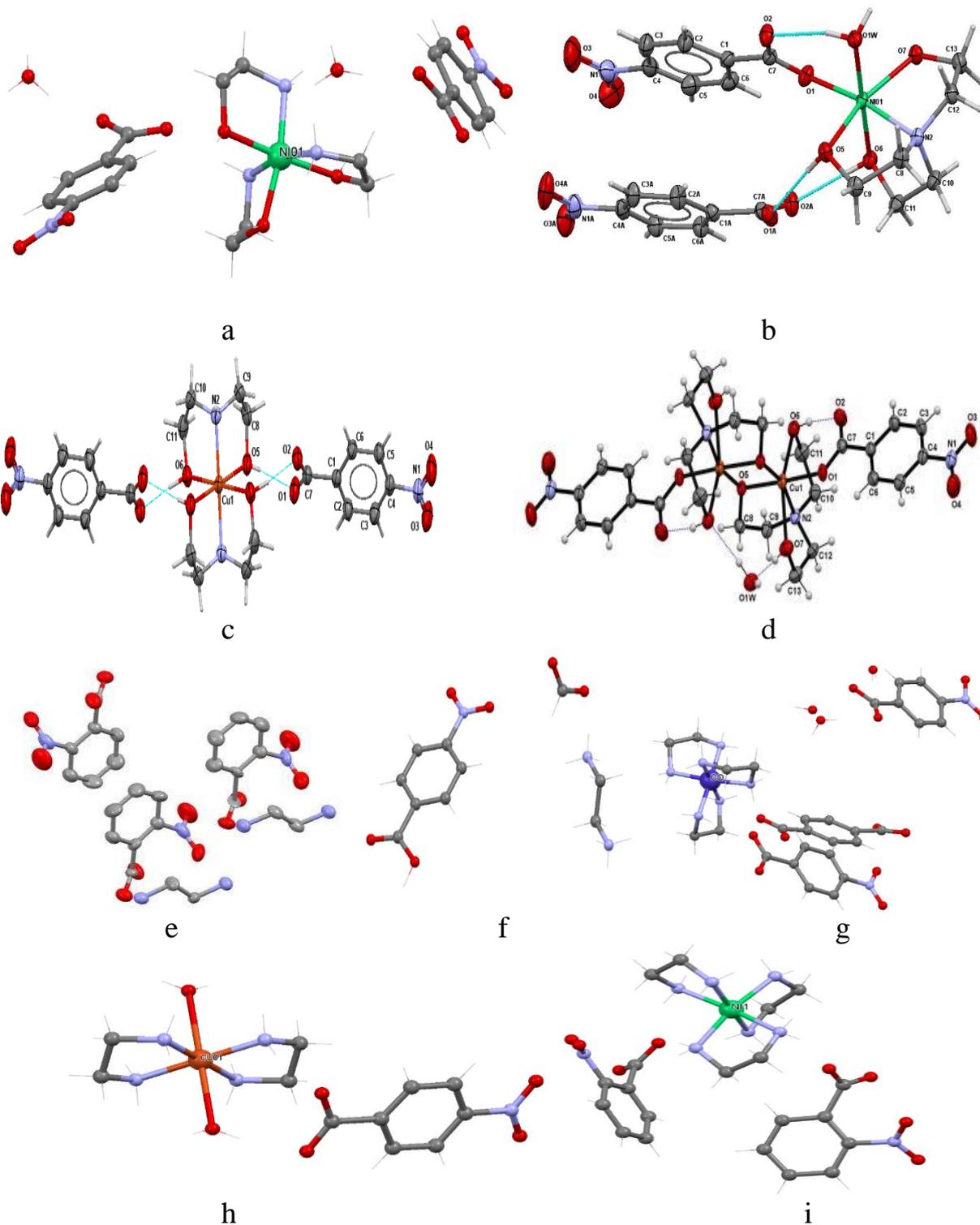


Рис.4. Структура синтезированных соединений уточненных методом рентгеноструктурного анализа:

- a - $[\text{Ni}(\text{MЭА})_3]+2(\text{L}_3)+2(\text{H}_2\text{O})$; b- $[\text{Ni}(\text{L}_3+\text{ТЭА})]+\text{L}_3$; c- $[\text{Cu}(\text{ДЭА})_2](\text{L}_3)_2$;
d - $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{ТЭА})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e- $3\text{L}_1+2(\text{ЭДА})$; f- $\text{L}_3+\text{ЭДА}+\text{H}_2\text{O}$;
g- $[\text{Co}(\text{ЭДА})_3](\text{L}_3)_3+4(\text{H}_2\text{O})$; h- $[\text{Cu}(\text{ЭДА})_2]+2(\text{H}_2\text{O})+\text{L}_3$; i- $[\text{Ni}(\text{ЭДА})_3](\text{L}_1)_2$.

В комплексном соединении $[\text{Ni}(\text{MЭА})_3]+2(\text{L}_3)+2(\text{H}_2\text{O})$ ион никеля расположен в центре (рис.4а, таблица 1) и координирован с тремя молекулами моноэтаноламина. В координации участвуют атомы N(4), O(10),

N(3), O(9), N(5), O(11). Из двух молекул в координационном соединении одна из *para*-нитробензойных кислот связывается непосредственно с моноэтаноламином, а другая - с моноэтаноламином через молекулу воды, образуя водородные связи. В этом случае водородная связь происходит через атомы O(1)-N(4), N(5)-O(1)W-O(5) соответственно. Однако атомы кислорода O(9) и O(10), расположенные в соседних молекулах моноэтаноламина, образуют межмолекулярные водородные связи с *p*-нитробензойной кислотой в соседней молекуле.

Координационная геометрия иона металла образует октаэдр. Его основу составляют атомы N(4), O(10), N(3), O(9), N(5), O(11) трех моноэтаноламинов, связанных с центральным атомом. Длины связей, образованных атомами, окружающими центральный атом, почти одинаковы: 2,066–2,101 Å. В молекуле L₃-карбоксилатная и нитрогруппа сдвинуты на 17,27 и 7,02° относительно ароматического цикла.

В кристаллической структуре молекулы L₃-имеются две межмолекулярные водородные связи, которые связывают молекулу N(4)-H(4A)...O(1) (x,1+y, z) длиной 3.053 (4) вдоль оси b, а O(2)W-H(2)WA...O(3) (1-x, -y, -z) длиной 3.094 (4) связывает молекулы лиганда вдоль оси c.

При изучении соединения [Cu₂(L₃)₂(ТЭА)₂] \cdot 2H₂O при помощи рентгеноструктурного анализа (рис.4д, таблица 1) выявлено, что центральные атомы связаны между собой посредством мостикового атома кислорода триэтаноламина. При этом триэтаноламин координируется к центральному атому через 3 атома кислорода и одного атома азота. Координационный полиэдр центральных атомов – искаженный октаэдр. Анализируя длины связи между ионом металла с атомами O(5), O(6), O(7) и N(2) триэтаноламина, а также атомом кислорода O(1) *para*-нитробензойной кислоты, выяснилось, что связи, образованные первой молекулой *para*-нитробензойной кислоты и триэтаноламина длиннее по сравнению со связями вторых молекул и равны соответственно 1.943-1.967 и 2.059-2.536 Å. Это можно объяснить стерическими эффектами при образовании координационной связи с участием крупных молекул. По структуре [Cu₂(L₃)₂(ТЭА)₂] \cdot 2H₂O видно, что между молекулами триэтаноламина и *para*-нитробензойной кислоты, и между молекулой воды и молекулой триэтаноламина образуются водородные связи O(6)-H(6) \cdots O(2) (1-x,1-y,1-z) и O(7)-H(7) \cdots O(1), длины которых равны 2.592(5) и 2.694(4) Å соответственно.

Для определения межмолекулярных взаимодействий внутри кристалла вычислены поверхности Хиршфельда с помощью программы Crystal Explorer 17.5 (Турнер и др., 2017). В диаграммах поверхностей Хиршфельда расстояния равные радиусу Ван-дер-Ваальса обозначены белым цветом, а расстояния меньше и дальше Ван-дер-Ваальсовых радиусов обозначены синим цветом.

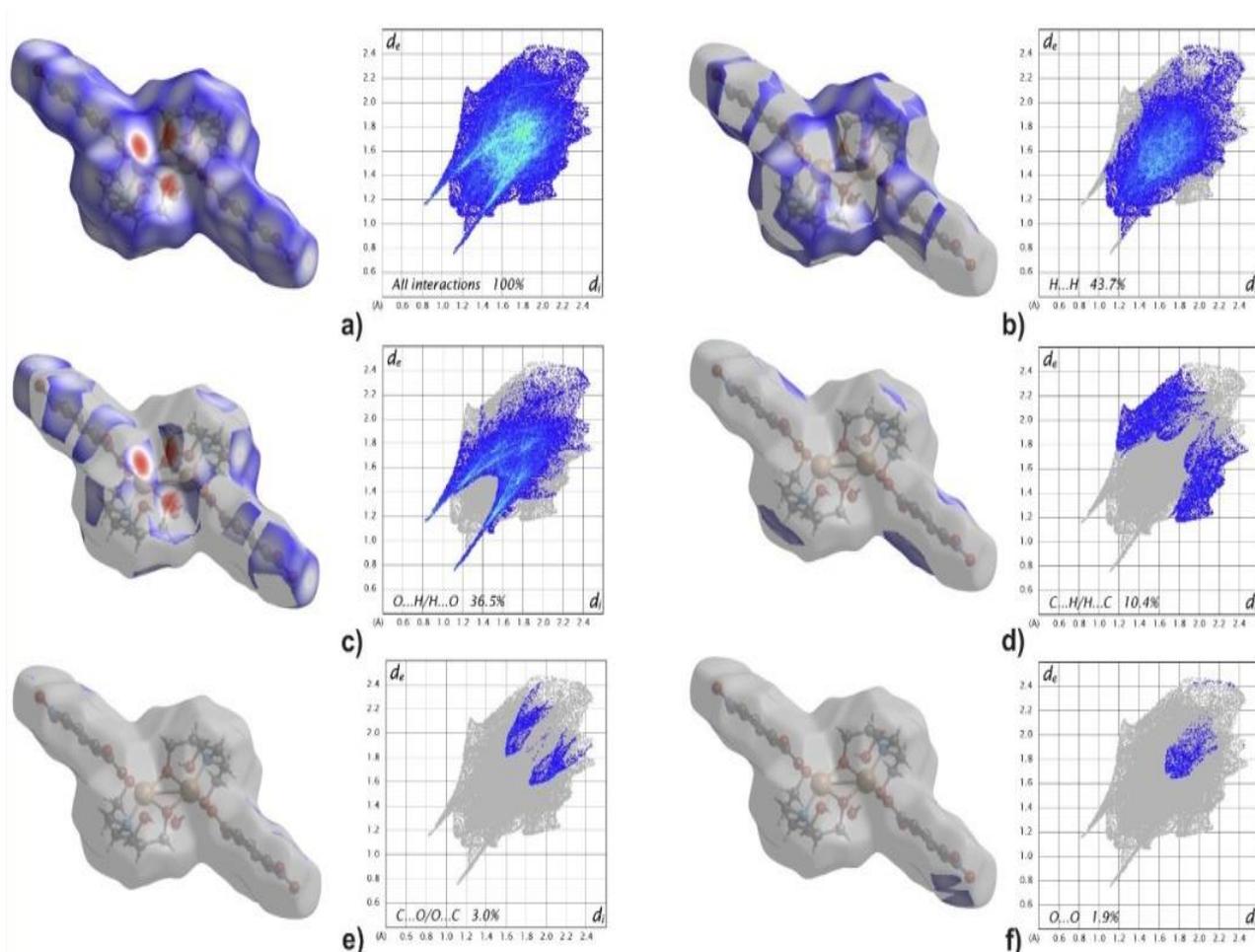


Рис.5. Анализ поверхности Хиршфельда для комплексного соединения $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{TЭA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Изучение двухмерных пальцевых следов для комплексного соединения $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{TЭA})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывает, что межмолекулярные Н-Н связи оказывают самое большое влияние на кристаллическое состояние соединения (43,7%), относительный вклад связей $\text{O} \cdots \text{H}$, $\text{C} \cdots \text{H}$, $\text{C} \cdots \text{O}$ и $\text{O} \cdots \text{O}$ соответственно равно 36,5%, 10,4%, 3% и 1,9%. Относительный вклад связи $\text{C} \cdots \text{C}$ составляет 6,2% и это указывает на существование взаимодействия между классическими $\pi \cdots \pi$ связями в кристалле.

Пространственная структура синтезированного соединения и оптимизация структуры проводилась в Gaussian 9.0. Определены пространственная структура и геометрические параметры соединений.

В результате квантово-химических расчетов определены изменения распределения заряда в атомах синтезированных соединений. Во всех случаях было отмечено уменьшение положительного заряда центрального атома в результате миграции нераспределенных электронных пар электронодонорных атомов лигандов (рис.6).

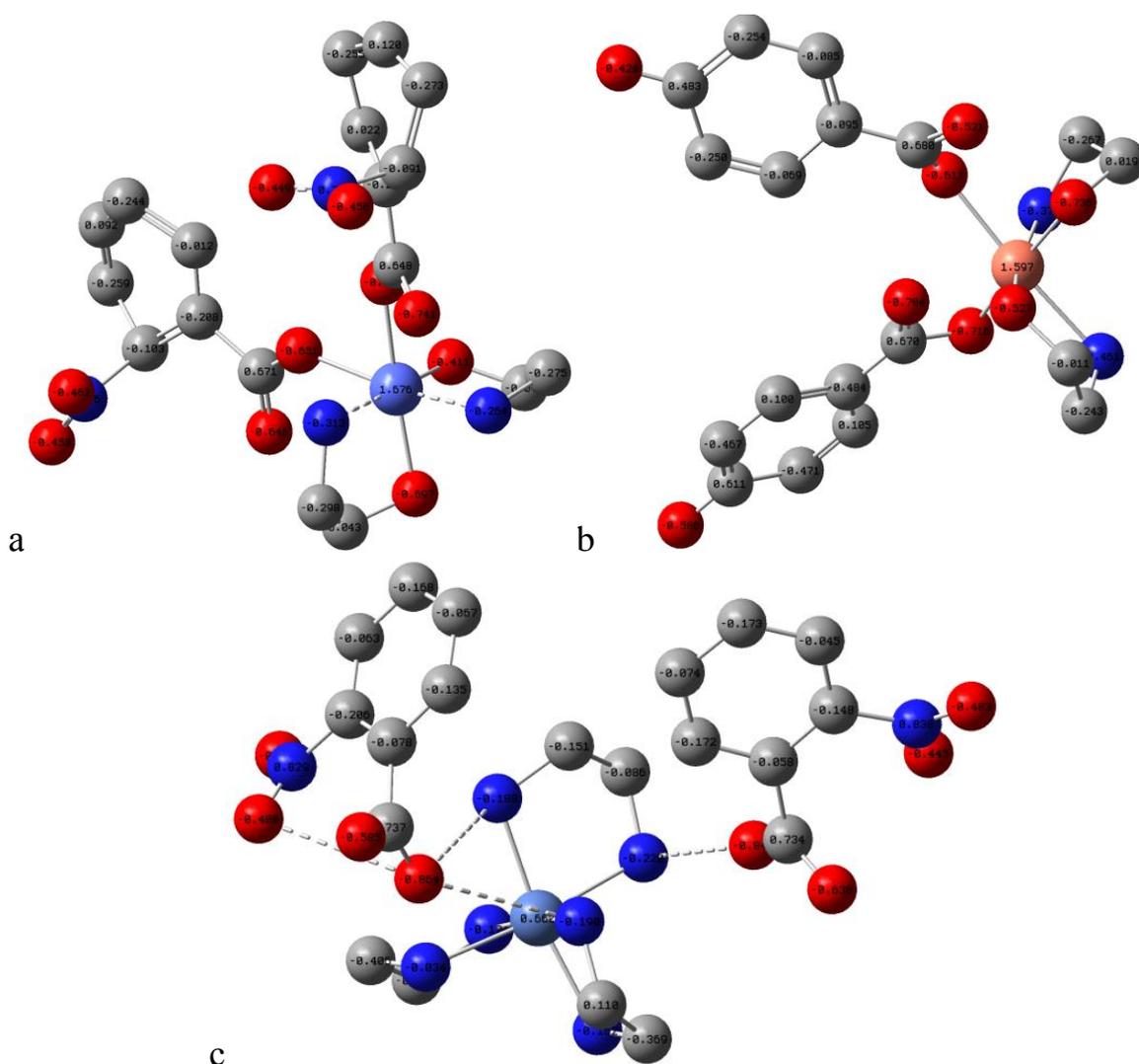


Рис. 6. Распределение зарядов на атомах молекул комплексов:
 а – $\text{Co}(\text{L}_1)_2(\text{MЭA})_2$; б – $\text{Cu}(\text{L}_3)_2(\text{MЭA})_2$; в – $[\text{Ni}(\text{L}_1)_2+(\text{ДЭA})_2]$

При анализе биологической активности синтезированных соединений установлено, что рост стимулирующее и повышающее урожайность свойство биядерного смешанолигандного комплекса БМК образованного ионами меди с *para*-нитробензойная кислота (ПНБК) и триэтаноламин (ТЭА). Данный стимулятор показал хорошие результаты при испытаниях на хлопчатнике и пшенице. Дальнейшие опыты проводили для установления эффективной концентрации данного препарата и самой эффективной найдено рабочий раствор с концентрацией 0,002%.

Замачивание семян пшеницы в 0,002% ном рабочем растворе БМК в течении 12 часов ускорило всхожесть семян по сравнению с контролем на 3-4 дня, а с Т-86, использованным в качестве эталона на 1-2 дня. Опрыскивание 0,002% раствором БМК в фазе 2-3 настоящих листьев привело к ускорению колосования и формирования зерна. В фазе цветения произведено еще одно опрыскивание препаратом. В общей сложности на 1 га площади использовано 6 г препарата. Использование препарата дало возможность получить 2,4-3,0 млн сумов дополнительного дохода с гектара.

Влияние препаратов на урожайность хлопчатника, ц/га
(урожайность в течении двух лет)

№	Варианты	2019	2020	Среднее за два года	Прибавка
1	Контроль	32,8	31,2	32,0	-
2	Т-86 0,002%	34,8	32,4	33,6	1,6
3	БМК 0,002%	36,7	38,6	37,7	5,7

Таким образом, использование Т-86 и БМК приводит к увеличению урожайности на 12-18% по сравнению с контролем, с дополнительной урожайностью 1,6 и 5,7 центнеров с гектара.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведен синтез 25 комплексов ионов Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn(II) и Cd(II) на основе изомеров нитробензойной кислоты, этаноламинов и этилендиамина. Состав, структура и свойства полученных соединений проанализированы с помощью методов элементного анализа, дифференциальной сканиметрии и термогравиметрии, рентгеноструктурного анализа, а также ИК- и масс-спектрометрических методов.

2. Впервые с помощью РСА определена молекулярная и кристаллическая структура 9 соединений. Описаны их кристаллографические параметры, геометрические характеристики (длины связей между атомами, валентные углы) и водородные связи в кристаллах. На основании РСА установлено, что нитробензойные кислоты координируются через атом кислорода карбоксильной группы, этаноламины – через атомы кислорода и азота, а этилендиамин – через атомы азота.

3. По результатам ТГ-ДСК анализа синтезированных веществ доказано, что термостабильность снижается в ряду Co(II)>Ni(II)>Cu(II)>Zn.

4. Квантово-химический анализ пространственной структуры, энергетических и геометрических параметров полученных новых комплексных соединений с использованием пакета программ Gaussian 09 проведен в программах Avogadro, GausView для создания и визуализации модельных систем методом B3LYP в рамках теории DFT. В результате анализа показано, что электронное строение и химическая активность комплексных соединений $[Ni(MЭА)_3]+2L_3+2(H_2O)$; $[Ni(L_3+TЭА)]+L_3$; $[Cu(ДЭА)_2](L_3)_2$; $[Cu_2(L_3)_2(TЭА)_2] \cdot 2H_2O$ высоки.

5. Для выяснения межмолекулярных взаимодействий в кристаллах синтезированных новых комплексных соединений был проведен анализ поверхности по Хиршфельду (Hirshfeld) вычислительным методом с использованием программы Crystal Explorer 17.5. В результате $[Ni(L_3+TЭА)]+L_3$, $L_3+ЭДА$, $[Ni(MЭА)_3]+2L_3+2(H_2O)$, $3L_1+2(ЭДА)$, $[Cu_2(L_3)_2(TЭА)_2] \cdot 2H_2O$ и $[Cu(DEA)_2](L_3)_2$ доля межмолекулярных связей $OH \cdots O$ в комплексных соединениях составляет: 23,2; 24,1; 26,4; 31,7; 36,5 и 36,8%

соответственно. Этим обстоятельством объясняется уменьшение их растворимости.

6. Выявлено свойство биядерного смешаннолигандного комплекса меди на основе ПНБК и ТЭА усиливать рост пшеницы и хлопчатника. Доказано, что в результате увлажнения подготовленных к посеву семян пшеницы и хлопчатника этим препаратом, сроки созревания урожая сокращаются на 3-5 дней, а урожайность увеличивается на 12-18%.

**SCIENTIFIC COUNCIL PHD.03/30.12.2019.K.72.01 ON AWARD OF
SCIENTIFIC DEGREES AT THE BUKHARA STATE UNIVERSITY**

KHOREZM MA'MUN ACADEMY

KHUDOYBERGANOV OYBEK

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF METAL AND MOLECULAR
COMPLEXES BASED ON NITROBENZOIC ACID ISOMERS,
ETHYLENEDIAMINE AND ETHANOLAMINES**

02.00.01 – Inorganic Chemistry

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

Bukhara – 2022

The theme of the doctoral dissertation (PhD) on chemistry sciences has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with the numbers B2021.3.PhD/K175.

The dissertation has been carried out at Khorezm Ma'mun Academy.

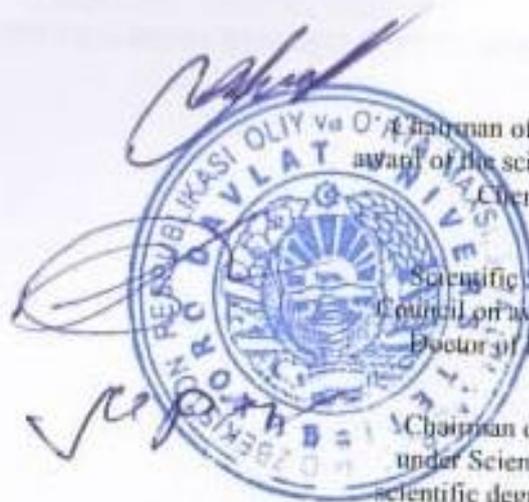
The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) has been posted on the webpage of Scientific Council (www.buxdu.uz) and on the information-educational portal «ZiyoNET» (www.ziyo.net).

Scientific supervisor:	Ibragimov Bakhtiyar Doctor of Chemistry Sciences, Professor
Official opponents:	Daminova Shablo Doctor of Chemistry Sciences Tursunov Murod Doctor of Philosophy (PhD) in Chemical Sciences, Associate Professor
Leading organization:	Karakalpak State University

The defense of the dissertation will take place on 26 02 2022 in 4⁰⁰ at the meeting of Scientific Council PhD.03/30.12.2019.K.72.01 at Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M.Iqbol street, 11 house. Tel : + 99865221-29-14; fax: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

The dissertation is available at the Information Resource Centre of Bukhara State University (registered under the number 117), (200117, Bukhara city, M.Iqbol street, 11 house. Tel : + 99865221-29-14; fax: +99865 221-26-12).

Abstract of the dissertation was distributed on "8" 02 2022.
(Protocol was registered under No 2 dated "8" 02 2022).



B. Umarov
Chairman of the Scientific Council on award of the scientific degrees, Doctor of Chemistry Sciences, Professor

K. Avezov
Scientific Secretary of the Scientific Council on award of scientific degrees, Doctor of Philosophy (PhD), docent

M. Amonov
Chairman of the Scientific Seminars under Scientific Council on award of scientific degrees, Doctor of Technical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the study consists of synthesis of metal and molecular complex compounds based on nitrobenzoic acid isomers of salts Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II), ethylenediamine and ethanolamines, as well, to determine their composition, structure and physicochemical properties.

The object of the research include nitrobenzoic acid and its derivatives, ethylenediamine and ethanolamines, their complex compounds with salts Co(II), Ni (II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II).

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, 25 metal and molecular complex compounds based on nitrobenzoic acids, salts Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II), ethylenediamine and ethanolamines were synthesized;

the composition of the synthesized compounds was proven;

methods of coordination of ligands and the geometry of the coordination node were determined in the compounds synthesized by IR-spectroscopy;

the structure of the compounds synthesized by X-ray structural analysis was proved;

geometric and energy parameters, geometry and reactivity of the obtained compounds were calculated by quantum chemical methods;

the biological activity of synthesized compounds was determined.

Implementation of the research results. On the basis of scientific results on the synthesis and structure of metal and molecular complexes based on nitrobenzoic acid isomers, ethylenediamine and ethanolamines:

The synthesized IFC stimulator was introduced into the farms of Khorezm region (The reference of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan № 02/025-2404 dated 07.06.2021). As a result, wheat germination was accelerated for 3-4 days and compared to control, in all phases wheat development was accelerated, yield formation and maturation was 3-5 days earlier, and yield was increased by 8-10 centners per hectare;

Metal complex compounds, on the basis of benzoic acid derivatives of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) salts, ethylenediamine and ethanolamine, were used in the practical project № PZ-2017092435, titled "Cultivation of medicinal plants in the conditions of Khorezm region and development of biologically active substances" (The reference of the Academy of sciences of the Republic of Uzbekistan № 4/1255-1684 dated 08.06.2021). As a result, it was possible to determine the quality and quantity of flavonoids in the content of medicinal plants.

The results of X-ray diffraction analysis of the complex compound containing $[\text{Cu}_2(\text{L}_3)_2(\text{T}\ddot{\text{A}}\text{A})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was included in the Cambridge crystallographic database (The Cambridge Structural Database, <https://www.crystallography.net>, CCDC deposit number 2108484). As a result, the chemical compound included in the database made it possible to use the information provided in the synthesis of similar compounds and in describing their structure.

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

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I бўлим (I часть; I part)

1. Xudoyberganov O.I., Ibragimov B.T., Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Khasanov Sh.B., Azizjanov Kh.M. In the conditions of covid-19, synthesis and analysis of coordination compounds of copper (II) chloride with monoethanolamine and p-nitrobenzoic acid. European Journal of Molekulyar & Clinical Medicine. ISSN 2515-8260. Volume 07. Issue 02. 2020. 3147-3154 p.- (Scopus, IF = 0,152)

2. Xudoyberganov O.I., Ibragimov B.T., Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Hasanov Sh.B. Nikel(II)asetatining monoetanolin va p-nitrobenzoy kislotasi bilan koordinatsion birikmasi sintezi va taxlili. O'zbekiston Milliy universiteti xabarlari. Toshkent 2020. №3/2. ISSN. 2181-7324. 209-213-betlar.- (02.00.00, №12)

3. Xudoyberganov O.I., Ibragimov B.T., Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Ataniyazov O.N. Synthesis and analysis of coordination compounds of nickel (II) acetate with monoethanolamine and p-nitrobenzoic acid. Zamonaviy fan, ta'lim va tarbiyaning dolzarb muammolari (Mintaqada zamonaviy fan, ta'lim va tarbiyaning dolzarb muammolari) (Elektron ilmiy to'plam) Urganch Davlat universiteti. October 2020-V. ISSN. 2181-9750. 252-258 betlar. - (02.00.00, №15)

4. Худойбергано́в О.И., Ибрагимов Б.Т., Хасанов Ш.Б., Атаня́зов О.Н. Синтез и исследование координационного соединения хлорида кадмия (II) с моноэтаноломином и *пара*-гидроксibenзойной кислотой. Universum: Химия и биология. Российская Федерация. №6(84). 2021 г. 88-92 с.- (02.00.00, №2)

5. Xudoyberganov O. Mis (II) ning p-nitrobenzoy kislotasi bilan dietanolamin bilan kompleks birikmasi: sintezi va tuzilishi. O'zbekiston Milliy universiteti xabarlari. 2021. №3/2. ISSN. 2181-7324. 243-247 betlar.- (02.00.00, №12)

6. Khudoyberganov O.I., Ruzmetov A.X., Ibragimov A.B., Ashurov J.M., Khasanov Sh.B., Eshchanov E.U. and Ibragimov B.T. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and plant growth activity of the binuclear Cu(II) complex with 4-nitrobenzoic acid and triethanolamine. Chemical Data Collection 37 (2022) 100802. (journal homepage: www.elsevier.com/locate/cdc.) 7-p.- (Scopus, IF = 0,307)

II бўлим (II часть; II part)

7. O. Xudoyberganov, Sh.Ismailova. Coordination compound of nickel (II) chloride with triethanolamine and p-nitrobenzoic acid. Materials of the XVI international scientific and practical conference cutting-edge science. Washington. April 30-May 7. 2020. 82-84 p.

8. Худойбергано́в О.И., Ибрагимов Б.Т., Хасанов Ш.Б. Synthesis and analysis of coordination combination of copper (II) acetate with diethanolamine

and p-nitrobenzoic acid. Science research, development. 32 Berlin 30.08.2020-31.08.2020 21-23 p.

9. Худойберганов О.И., Исмаилова Ш.А., Ибрагимов Б.Т., Ҳасанов Ш.Б. Никель (II) ацетатининг моноэтаноламин ва *para*-нитробензой кислота билан координацион бирикмаси синтези ва тахлили. International Scientific Journal “Global Science and Innovations 2020: Central ASIA” Nur-Sultan. Kazakhstan. August .2020. ISSN. 2664-2271. 113-115 бетлар.

10. Khudoyberganov O.I., Ibragimov B.T., Khasanov Sh.B., Azizjanov Kh.M. Coordination compound of cobalt (II) chloride with monoethanolamine and p-hydroxybenzoic acid. Abstracts of VII International Scientific and Practical Conference Toronto. Canada 24-26 March. 2021. ISBN 978-1-4879-3793-579-81 p.

11. Худойберганов О.И., Ибрагимов А.Б., Ибрагимов Б.Т., Тилжаков З.Г., Ашуров Ж.М. Synthesis and structure of new metal complex on the base of p-nitrobenzoic acid. Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари. Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент. 2020 йил, 19-20 март. 148-б.

12. Худойберганов О.И., Ибрагимов Б.Т., Ҳасанов Ш.Б. Мис (II) хлоридининг моноэтаноламин ва *para*-нитробензой кислота билан координацион бирикмаси синтези ва тахлили. Табиий фанларни ўқитишдаги инновациялар, экологик хавсизлик, экотуризмни ривожлантириш истиқболлари мавзусидаги илмий-амалий конференция материаллари. Тошкент. 2020 йил, 14-апрель. 231-234 бетлар.

13. Худойберганов О.И., Ҳасанов Ш.Б., Ибрагимов Б.Т. Мис (II) ацетатининг диэтаноламин ва *para*-нитробензой кислота билан координацион бирикмаси синтези ва тахлили. XXI аср- интеллектуал ёшлар асри мавзусидаги Республика илмий ва илмий-назарий анжуман материаллари. Тошкент. 2020 йил, 24-апрель. 144-145 бетлар.

14. Худойберганов О.И., Ибрагимов А.Б., Ашуров Ж.М., Ибрагимов Б.Т. Биоактивные металлокомплексы на основе монопроизводных бензойной кислоты и этаноламинов. XXI аср-интеллектуал ёшлар асри мавзусидаги Республика илмий ва илмий-назарий анжуман материаллари. Тошкент.2020 йил, 24-апрель. 145-146 бетлар.

15. Худойберганов О.И., Ибрагимов Б.Т., Ҳасанов Ш.Б., Ҳасанов С.Д. Никель (II)хлоридининг моноэтаноламин ва *para*-нитробензой кислота билан координацион бирикмаси синтези ва тахлили. Таълим тизимида инновацион ислохотлар: олимлар ва ёшлар нигоҳида мавзусидаги Республика илмий-амалий онлайн конференцияси. 2020 йил 17 июнь. 664-666 бетлар.

16. Khudoyberganov O.I., Iskandarov D.F. Synthesis and analysis of coordination combination of copper (II) chloride with monoethanolamine and p-nitrobenzoic acid. Коракалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари мавзусидаги илмий-

амалий конференцияси материаллари тўплами. Нукус. 2021 йил, 24-март. 36-37 бетлар.

17. Худойберганов О.И. Мис (II) нинг п-нитробензой кислота ва диэтанолламин билан комплекс бирикмалари: синтези ва тузилиши. Комплекс бирикмалар кимёсининг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий конференция материаллар тўплами. Тошкент. 2021 йил, 14-15 сентябрь. 83-85 бетлар.

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 № 42.

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

