

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ИБРАГИМОВ АЗИЗ БАХТИЯРОВИЧ

**БЕНЗОЙ КИСЛОТАСИ МОНОҲОСИЛАЛАРИ
ВА ЭТАНОЛАМИНЛАР АСОСИДАГИ КООРДИНАЦИОН
БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШ ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

02.00.04 – Физик кимё

**Кимё фанлари доктори (DSc) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2019

УДК: 543.442.3, 544.1, 546.05, 546.3, 548.75

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Content of doctor of science (DSc) dissertation abstract

Ибрагимов Азиз Бахтиярович

Бензой кислотаси моноҳосилалари ва этаноламинлар асосидаги
координацион бирикмаларнинг тузилиш хусусиятлари.....3

Ибрагимов Азиз Бахтиярович

Особенности строения координационных соединений на основе
монопроизводных бензойной кислоты и этаноламинов.....31

Ibragimov Aziz

Structural features of the coordination compounds on the base of benzoic
acid monoderivatives and ethanolamines.....57

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....61

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ИБРАГИМОВ АЗИЗ БАХТИЯРОВИЧ

**БЕНЗОЙ КИСЛОТАСИ МОНОҲОСИЛАЛАРИ
ВА ЭТАНОЛАМИНЛАР АСОСИДАГИ КООРДИНАЦИОН
БИРИКМАЛАРНИНГ ТУЗИЛИШ ХУСУСИЯТЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

02.00.04 – Физик кимё

**Кимё фанлари доктори (DSc) диссертацияси
АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2019

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.4.Dsc/K68 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Фанлар академиясининг Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (Ўзбек, рус ва инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси манзили ik-kimyo.nuu.uz ҳамда «ZiyoNet» ахборот таълим порталида www.ziyounet.uz жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчилар:

Закиров Бахтиёр Сабиржанович
кимё фанлари доктори, профессор

Ашуров Жамшид Менгнорович
кимё фанлари доктори

Расмий оппонентлар:

Сидиков Абдужалол Сидикович
кимё фанлари доктори, профессор

Сабиров Вахобжон Хусанович
кимё фанлари доктори , профессор

Кадилова Зухра Чингизовна
кимё фанлари доктори

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли илмий кенгашнинг 2019 йил «6» декабрь соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871) 227-12-24, факс: +(99871) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru. Ўзбекистон Миллий университети Маъмурий биносининг 2-қават 1-хонаси).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ 121 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100174, Тошкент, Талабалар шаҳарчаси, ЎзМУ Фундаментал кутубхонаси. Тел.: (+99871) 246-67-71).

Диссертация автореферати 2019 йил «22» 11 да тарқатилди.

(2019 йил 22.11 даги 10 рақамли реестр баённомаси)



Кириш (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда яратилаётган стимуляторлар ва фунгицидларнинг аксарияти таннархи қиммат органик моддалар асосида олинган бўлиб, металл комплекслар (МК) негизидаги препаратлар эса фақат монолигандли координацион бирикмалар шаклида синтез қилинган. Шу сабабли, бир вақтнинг ўзида қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини оширадиган ва уларни зараркунандалардан химоя қиладиган аралаш-лигандли МК ва органик тузлар асосидаги моддаларни синтез қилиш, уларнинг тузилишидаги хусусиятларни аниқлаш бугунги куннинг муҳим вазифаларидан бири бўлиб ҳисобланади.

Бугунги кунда жаҳонда асосий қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини янада ошириш учун замонавий инновацион технологияларни қўллаш, хусусан экинлар ўсишини тезлаштирувчи ва маҳсулдорлигини оширувчи самарадор препаратларни яратиш муҳим ҳисобланади. Бундай препаратларни яратиш учун бирламчи модда (лиганд) сифатида содда тузилишли, арзон ва яхши маълум бўлган ҳамда, айтилган вақтда, антимикроб ва стимуляторлик хусусиятини намоён қиладиган моддалардан фойдаланиш катта аҳамият касб этади.

Мамлакатимизда 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 химоя қилишда муайян натижаларга эришилди. Хусусан, юқори самарадорликка эга бўлган «Ҳосил», «Мадад», «ТЖ-85» каби стимуляторлар яратилди. Бироқ глобал иқлим ўзгариши, жумладан, Оролбўйи экологик фожиасининг қишлоқ хўжалиги экинлари ҳосилдорлигига салбий таъсир қилиши, ўсимлик зараркунандаларининг кўпайиши янада самарадор препаратларга бўлган эҳтиёжни кучайтирмоқда. 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 химоя қилишнинг янада самарали воситаларини яратиш ва қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини оширадиган янги ва арзон препаратлар ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикасида кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3983-сон, 2018 йил 17 январдаги «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-3479-сон Қарори, 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон

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

республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг V. «Қишлоқ хўжалиги, биотехнология, экология ва атроф-муҳит муҳофазаси» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи². Карбон кислоталарнинг биометаллар билан комплекслари синтези, уларнинг фазовий тузилиши, «тузилиш-биофаоллик» боғлиқлигини аниқлашга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Дехли фармацевтика фанлари ва тадқиқотлари институти (Ҳиндистон), Аахен университетининг Ноорганик кимё институти (Германия), Умумий ва ноорганик кимё институти, Москва давлат университети (Россия), Токио университети (Япония), Лондон Қироллик институти (Англия), Муҳандислик-техника институти (Хитой), Ягеллон университети (Польша), Биоорганик кимё институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Карбон кислоталарнинг биометаллар билан комплекслари тузилиши ва уларнинг биологик фаолликларига оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: металларнинг хелатли комплекслари синтези амалга оширилган, уларнинг фазовий тузилиши ва заряд зичлиги аниқланган (Аахен университетининг Ноорганик кимё институти, Германия); карбоксилатлар иштирокидаги аралаш-лигандли координацион бирикмалар синтез қилинган (Умумий ва ноорганик кимё институти, Москва давлат университети, Россия); биометаллар асосида комплекслар синтез қилинган, молекуляр ва кристалл тузилишлари, шунингдек, биофаоллиги аниқланган (Лондон Қироллик институти, Буюк Британия); карбон кислоталарнинг полимер типдаги координацион бирикмалари олинган (Муҳандислик-техника институти, Хитой); металларнинг феноксисирка кислота ҳосилалари билан комплекслари олинган ва уларнинг ўзаро координацияланиш турлари аниқланган (Ягеллон университети, Польша); микроэлементлар, арил-, гетерилкарбон кислоталар ва моноэтанолламин асосида ўсимликлар ўсишини стимулловчи препаратлар олинган (Биоорганик кимё институти, Ўзбекистон).

Дунёда карбон кислоталарининг металлокомплекслари ва уларнинг биологик фаоллигини ошириш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: комплексларда марказий металл катионига лигандларнинг координация бўлишини назорат қилувчи

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> ва бошқа манбаалар материаллари асосида тайёрланган.

омилларни аниқлаш; аралаш-лигандли барқарор хелат бирикмалар синтез қилиш; хелат бирикмалар асосида биологик фаол моддаларни олиш ва таъсир механизмларини аниқлаш; экологик тоза, таннархи арзон ва кичик концентрацияларда юқори самарали препаратларни ишлаб чиқиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Мавжуд адабиётни таҳлил қилиш БК содда моноҳосилалари ва ЭАлар асосида аралаш-лигандли металл комплекслар олиш бўйича тадқиқотлар ўтказилмаганини кўрсатди. Аммо, фақат БК ҳосилалари ёки ЭА билан монолигандли координацион бирикмалар ҳамда бошқа моддалар ёрдамида аралаш-лигандли МК синтез қилишга бағишланган бир қатор ишлар бажарилган. Ҳозирда жаҳонда координацион бирикмаларни ўрганиш билан бир қанча лабораториялар шуғулланмоқда, масалан, Германиялик профессор У.Энглерт бошчилигидаги Аахен университети олимлари, Ҳиндистондаги Панжоб университети профессори С. Кумар гуруҳи, Хитой санъат ва илм-фан университетида МКлар бўйича Г.К. Ли раҳбарлигидаги олимлар ва бошқалар илмий гуруҳлар ана шулар қаторига киради.

Ҳамдўстлик мамлакатларида аралаш-лигандли МК синтези, тузилиши ва биофаоллиги устида жуда кўп гуруҳлар иш олиб бормоқда, хусусан, Озарбайжон Миллий Фанлар академиясининг Физика институти олимлари, Молдова Фанлар академиясининг амалий Физика институти профессори Ю.М. Чумаков раҳбарлигидаги гуруҳ, супрамолекуляр ва кластерли бирикмалар кимёсини ўрганиш билан эса Россия Фанлар академиясининг хақиқий аъзоси А.В. Николаев номидаги Ноорганик кимё институти олими В.П. Федин лабораторияси (Новосибирск шаҳри) шуғулланмоқда.

Республикамызда координацион бирикмаларнинг синтези, тузилиши ва хоссаларини академик Н.А. Парпиев бошчилигидаги илмий мактаб, профессор Х.Т. Шарипов гуруҳи, профессор А.А. Шабилолов ва к.ф.д. Т.А. Азизов раҳбарлигидаги гуруҳ олимлари ўрганмоқдалар. Сўнгги йилларда Биоорганик кимё институтида академик Б.Т. Ибрагимов ва унинг шогирдлари томонидан 300 дан ортиқ янги комплекс бирикмалар синтез қилиниб, уларнинг тузилиши рентген структура таҳлили (РСТ) ёрдамида аниқланган.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институти ҳамда Биоорганик кимё институтларининг илмий-тадқиқот ишлари режаси доирасида ФА-А12-142 шифрли «Ресурстежамкор самарали стимуляторлар олиш, хавфсиз ўсимликларни химоя қилиш воситаларининг технологиясини ишлаб чиқиш ва уларни тадбиқ этиш» мавзуидаги (2015-2017), М/UZ-GER 58/2013 «Арил-ва гетерилкарбон кислоталар металлакомплекслари асосида янги юқори самарали ўсимлик ўсиши стимуляторини излаш» (2014-2015) мавзусида амалий ва халқаро лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади бензой кислоталарнинг моноҳосилалари ва этаноламинлар асосидаги аралаш-лигандли металл комплексларни синтез қилиш, янги бирикмаларни монокристал шаклида олиш, уларнинг

тузилишидаги специфик хусусиятларни кўрсатиб бериш ва бир нечта металл комплекслар мисолида биологик фаолликларни аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

металл комплексларни бир хил реакция шароитларида синтез қилиш;
замонавий физикавий тадқиқот усуллари ёрдамида олинган моддалар тузилишининг асосий жиҳатларини аниқлаб бериш;

РСТ орқали олинган бирикмаларнинг молекуляр ва кристал тузилишидаги хусусиятларни аниқлаш;

айрим моддалар мисолида микробларга қарши ва экинларнинг ўсишини тезлаштирувчи фаолликларни аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти бўлиб нитробензой кислотасининг (НБК), аминобензой кислотасининг (АБК) ва гидроксibenзой кислотасининг (ГБК) изомерлари, моноэтанолламин (МЭА), диэтанолламин (ДЭА) ва триэтанолламин (ТЭА), турли металл тузлари ҳамда улар асосида олинган синтез маҳсулотлари хизмат қилган.

Тадқиқотнинг предмети этиб олинган моддаларнинг молекуляр ва кристалл структураси ва бирикмаларнинг ўзига хос хусусиятлари ҳамда уларнинг биологик фаоллиги танланган.

Тадқиқотнинг усуллари сифатида эса элементлар таҳлили, масс- ва ИҚ-Фурье-спектрометрия, термогравиметрия ва калориметрия, кукунли ва монокристал рентген структура таҳлили ҳамда олинган моддаларнинг антимиқроблик ва экинларнинг ўсишини тезлаштириш борасидаги биологик фаоллигини аниқлаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор 31 та янги модда синтез қилинган (26 та МК), уларнинг монокристаллари олинган ҳамда молекуляр ва кристал тузилиши РСТ ёрдамида аниқланган;

илк бор ДЭА молекулалари координацион сферада *mer*-изомер схемасига мувофиқ жойлашган МК синтез қилинган;

илк бор Кембридж структуралар маълумотлари банки (КСМБ)да рўйхатдан ўтган *p*-аминобензой кислота (ПАБК)нинг 5 турдаги полимерларига қўшимча тарзда янги полимерланиш усулига эга бўлган яна 3 та бирикма олинган;

металл комплекслар орасида ноёб турдаги изоморфизмнинг мавжудлиги аниқланган, яъни бир вақтнинг ўзида бир металлни бошқасига ва анионни унинг бошқа бир геометрик изомерига алмаштирилса ҳам моддалар изоструктуравийликни сақлаб қолганлиги исботланган;

БК нинг турли моноҳосилалари ва ЭА лар ўртасида ҳосил бўлган барча 4 та органик тузда катион ва анион бир хил молекулалараро водород боғлари ёки граф-сети $R^2(9)$ бўлган синтонлар ёрдамида ҳосил бўлиши аниқланган;

аралаш-лигандли МК олиш орқали биофаолликни сезиларли ошириш мумкинлиги исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

комплекс тадқиқотлар ўтказиш ёрдамида бир хил реакция шароитларида асосий ва ёрдамчи лиганд ҳамда муайян бир металл тузи бўлган сувли

спиртдаги эритмадан МК ва органик тузлар ҳосил бўлиши ва тузилишидаги хусусиятлар аниқланган;

агар асосий ва ёрдамчи лиганд кислота ва асос гуруҳига мансуб бўлса, уларнинг биофаоллигини ошириш (жумладан, сувда эрувчан қилиш) учун лигандлар асосида супрамолекуляр бирикма (МК ва органик тузлар) тайёрлаш усули ишлаб чиқилди;

бир вақтнинг ўзида турли биофаолликни намоён қиладиган, масалан ўсимликларни патоген микроорганизмлардан ҳимоя қиладиган ва уларнинг ўсишини тезлаштирадиган металл ва супрамолекуляр комплекслар тайёрлашнинг имконияти мавжудлиги исботланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги уларнинг синтезида қайтарувчанликка эришилганлиги ва олинган моддаларнинг тузилиши кимёвий моддаларнинг структурасини аниқлашнинг абсолют усули ҳисобланган РСТ ёрдамида аниқланганлиги билан изоҳланади. Моддалар тузилишини аниқлашнинг ҳаққонийлиги муайян структуранинг R-фактори нол билан 10% ўртасида эканлиги билан белгиланади: кристалларининг сифати ёмон бўлган битта структурани ҳисобга олмаганда олинган барча моддаларнинг R-фактори кўрсатилган ораликдан ўрин олган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти синтез қилинган моддаларнинг тури (таркиби ва тузилиши) координацион сферадаги жойларни эгаллаш учун лигандлар ўртасидаги рақобат ва металл ионининг тури билан белгиланиши кўрсатиб берилгани ҳамда бирикмаларнинг структурасидаги ўзига хос хусусиятларнинг аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти модел моддалар мисолида биофаоллиги кам бўлган бирикмаларнинг биологик таъсирини яхшилаш усули ишлаб чиқилгани ҳамда бир вақтнинг ўзида фунгицид ва экинларнинг ўсишини тезлаштириш таъсирига эга бўлган моддалар таклиф этилгани билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Синтез қилинган янги МК ва органик тузлар тузилиши ҳамда уларнинг биологик фаоллигини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

синтез қилинган 31 та янги модданинг тузилиши Англиядаги халқаро маълумотлар базаси КСМБга киритилган (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>). Натижада базага киритилган янги моддалар ўхшаш моддаларни синтез қилишда тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имконини берган;

аралаш-лигандли МК ва тузларнинг таркиби ҳамда тузилиши бўйича олинган маълумотлардан хориждаги 24 та импакт-фактори юқори илмий журналларда синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий таҳлили учун фойдаланилган (RSC Advances, 2016, V.6, №2, Journal Impact Factor, IF 3,108; Inorganic Chimica Acta, 2016, V.444, Journal Impact Factor, IF 2,002; Zeitschrift für Kristallographie 2016, V.231, Journal Impact Factor, IF 1,31, Coordination Chemistry Reviews, Volume 348, 2017, IF-14.499, Polyhedron, 2017, V.130, IF-2.28, New Journal of Chemistry, 2017, I.20, IF-3.201,

Acta Crystallographica Section C, 2018, C74, IF-0.903, Journal of Molecular Structure, 2018, V.1163, IF-2.011, Transition Metal Chemistry, 2018, V.43, IF-1.016, Polyhedron, 2018, V.139, IF-2.067, Inorganic Chimica Acta, 2018 V.469, IF-2,43, Acta Crystallographica Section E, 2019, E75, IF-0.502, Journal of Molecular Structure, 2019, Volume 1176, IF-2.12 ва х.к.). Натижада янги аралаш-лигандли комплексларни синтез қилиш ва уларнинг электрон спектри ва магнит хоссаларини тавсифлаш имкони яратилган;

янги аралаш-лигандли металл комплексларни олиш усули ФА-Ф7-012 рақамли «Полифункционал таъсирли қатор металлларнинг аралаш лигандли координацион бирикмаларининг синтези, тузилишларининг ўзига хослиги, реакция қобилиятлари ва биологик хоссаларининг илмий асослари» мавзусидаги лойиҳада экинларнинг ўсишини тезлаштирадиган бир қатор янги аралаш-лигандли координацион бирикмаларни синтез қилишда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академиясининг 2019 йил 25 октябрдаги №4/1255-2804-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган усул ўсимликларнинг ўсишини тезлаштирувчи препаратлар яратишга асос бўлиб хизмат қилган;

органик тузлар ва аралаш-лигандли металл комплекслар Навоий ва Хоразм вилоятининг пахта майдонларида жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2019 йил 25 октябрдаги 5/Т-8-3256-сон маълумотномаси). Натижада препаратлар ғўзанинг ўсишини сезиларли тезлаштириш ва ҳосилдорлигини 5 фоиздан 15 фоизгача ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 27 та, жумладан 8 та халқаро ва 19 та республика илмий-амалий анжуманларида ҳамда Фанлар академиясининг Умумий ва ноорганик кимё, Биоорганик кимё ва Миллий университетнинг Кимё факультетида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 47 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фан доктори (DSc) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 7 та мақола республика ва 13 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, 9 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 185 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

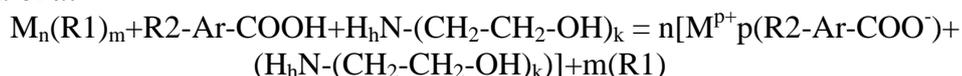
Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган

натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истикболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Координацион бирикмаларнинг (металл комплексларнинг) тузилиши ва биологик фаоллиги”** деб номланган биринчи бобида ва **“Нитро-, амино- ва гидроксibenзой кислоталарининг ҳамда этаноламинларнинг хоссалари”** номли иккинчи бобида адабиётлар шарҳи берилган. МКларнинг тузилиши ва биологик фаоллиги бўйича бажарилган замонавий ишлар таҳлил қилинган ва унда БК ҳосилаларининг ва ЭАларнинг хоссалари ва улар асосида олинган аралаш-лигандли МК ва органик тузларнинг тузилиши келтирилган. БК ва ЭА лар асосида олинган аралаш-лигандли МК ва органик тузларнинг тузилиши, полиморфизми ва изоморфизми, биологик фаоллиги кўриб чиқилган.

Диссертациянинг **“Металлкомплексларнинг олиниши, уларнинг тузилиши ва биологик хоссаларини аниқлаш усуллари”** деб номланган учинчи боби тадқиқотнинг объектлари, МКлар синтези, тузилишини аниқлаш усуллари, элементлар таҳлили, ИҚ-Фурье-спектрометрияси, масс-спектрометрияси, ТГ-ДСК ва РСТ ҳамда микробларга қарши ва экинларнинг ўсишини тезлаштирувчи фаолликларини аниқлаш усуллари бағишланган. Тадқиқотнинг объектлари сифатида ҳар хил турдаги металл тузлари, НБК (ПНБК – *n*-НБК; ОНБК – *o*-НБК; МНБК – *m*-НБК), АБК (ПАБК – *n*-АБК; ОАБК – *o*-АБК; МАБК – *m*-АБК) ва ГБК (ПГБК – *n*-ГБК; ОГБК – *o*-ГБК; МГБК – *m*-ГБК), шунингдек ЭАларнинг барча уч тури (МЭА, ДЭА и ТЭА) танлаб олинган.

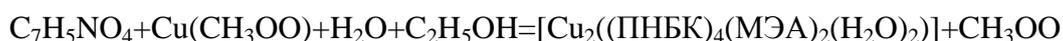
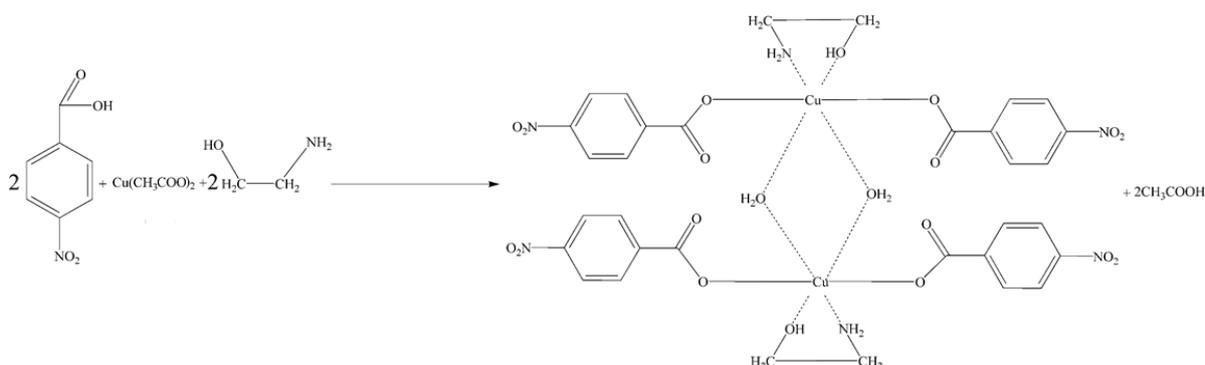
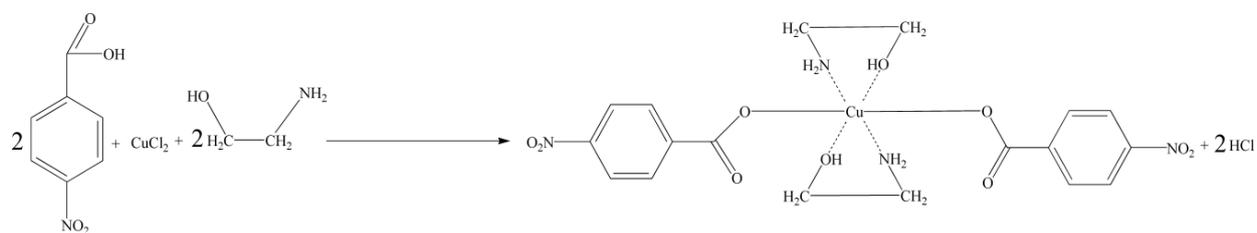
Барча реакцияларда бир хил шароитда БК – НБК, АБК, ёки ГБК изомерларидан (L1) ва ЭАлардан бири (L2) ва муайян бир металл тузи (M) иштирок этган. Назарий жихатдан, эритмалардан керакли бўлган аралаш-лигандли комплекс M(L1+L2), фақатгина асосий лиганд билан металл комплекси L1 - M(L1), фақатгина аминспиртли комплекс L2 - M(L2), ташқи сферада аминспирт бўлган супрамолекуляр комплекс (туз) - M(L1)+L2, иккинчи сферасида кислота бўлган ушбу турдаги комплекс - M(L2)+L1, лигандларнинг бири ташқи сферада бўлган аралаш-лигандли клатрат комплекс - M(L1+L2)+L1 ёки M(L1+L2)+L2, шунингдек лигандлар асосидаги органик туз L1+L2, L1 кристали ва металл тузи каби индивидуал маҳсулот ёки аралашма ҳосил бўлиши мумкин. Албатта, қандай бирикманинг ҳосил бўлиши реакция шароитига, L1 ва L2 лигандларнинг кимёвий табиати ва стереохимиясига, ҳамда ишлатилган металл тузига боғлиқдир. Ўтказилган 1000 дан ортиқ синтез натижасида, барча турдаги бирикмалар олишга муваффақ бўлинди. Бироқ, биз учун асосан янги МКлари, айниқса аралаш-лигандли МКлар ҳосил бўладиган тажрибалар амалий аҳамиятга эга бўлди. Аралаш-лигандли МКларнинг умумий синтез қилиш формуласи қуйидагича кўринишга эга:



бу ерда – кислота қолдиғи; R2 – NO₂, NH₂ ёки OH; h=3-k.

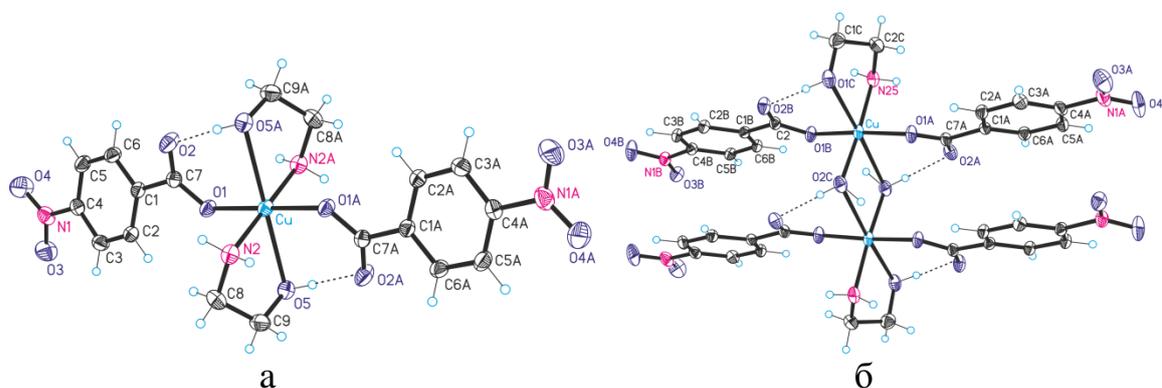
Диссертациянинг “**Нитробензой кислотаси ва этаноламинлар асосидаги металл комплекслар**” номли тўртинчи боб НБК ва ЭА асосида МКлар олиш ва уларнинг тузилишини аниқлашга бағишланган. МНБК ва ПНБКнинг ТЭА билан ҳосил қилган МКлари ва бошқа бир катор моддалар авторнинг PhD диссертациясига киритилгани сабабли мазкур ишда қаралмади.

ПНБК, мис ва МЭА асосида 2 та аралаш-лигандли комплекс олинган. Уларнинг синтези қуйидагича амалга оширилди. CuCl₂·2H₂O тузи, ПНБК ва МЭА бўлган эритмадан моноядролик аралаш-лигандли комплекс, Cu(CH₃OO) тузи ва юқоридаги лигандлар бор эритмадан эса биядролик аралаш-лигандли комплекс ҳосил бўлди.



Фақатгина ушбу бирикмалар учун ИҚ-Фурье, масс-спектрометрия ва ТГ-ДСК-натижалари диссертацияда келтирилди. Синтез қилинган барча 31 та модданинг тузилиши РСТ усули ёрдамида ўрганилганлиги сабабли, қолган бирикмалар учун асосий эътибор ана шу усулга қаратилди.

Шундай қилиб, моноядролик [Cu((ПНБК)₂(МЭА)₂)] комплексида Cu(II) ионлари инверсия марказида жойлашган. Улар икки молекула МЭА молекулаларини хелатли боғ услубида азот ва кислород атомлари орқали координация қилинган (1-расм). Мис ионининг мусбат зарядини компенсация қилиш учун карбоксилат кўринишидаги икки молекула ПНБК молекуласи монодентат ҳолда карбоксил гуруҳининг кислород атоми орқали марказий металл атомга боғланган. Карбоксилат гуруҳи бензол халқаси билан копланар эмас – мос диэдрал бурчак 25.28° ни ташкил этади. Нитро-гуруҳ ароматик ядрога нисбатан 11.51° бурчак остида жойлашган.



1-расм. $[Cu((PNBK)_2(MЭA)_2)]$ (a) ва $[Cu_2((PNBK)_4(MЭA)_2(H_2O)_2)]$ (b) бирикмаларининг комплекс молекуласининг тузилиши. Молекулаларнинг симметрия билан боғланмаган қисмларининг атомларигина рақамланган. Атомларнинг иссиқликдан тебраниш эллипсоидлари водород бўлмаган атомлар учун 30% ли эҳтимоллик даражасида кўрсатилган.

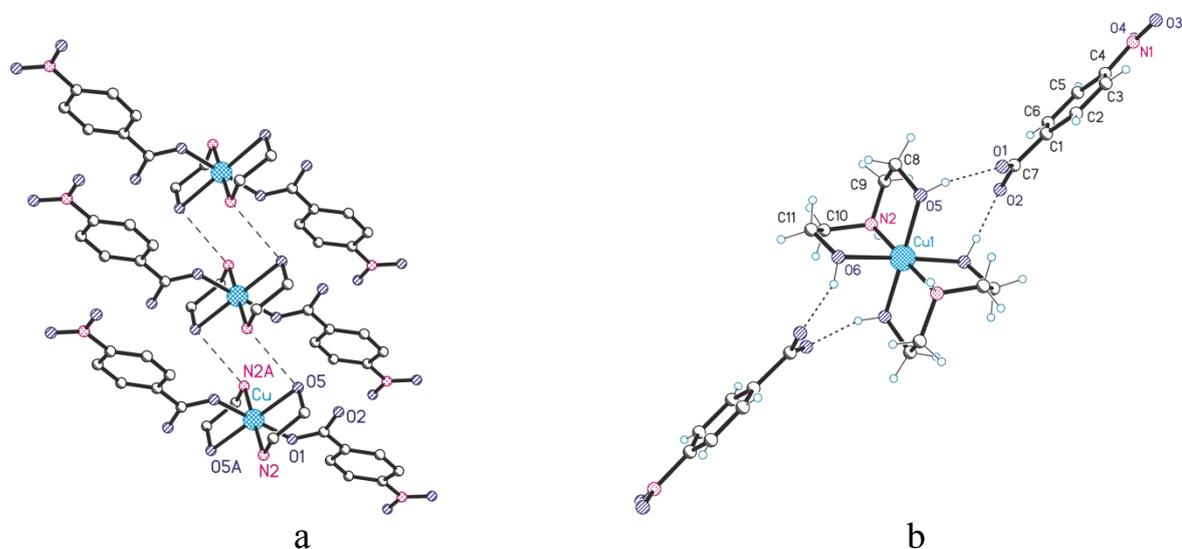
Мис ионининг координацион полиэдри Ян-Теллер эффекти таъсирида сезиларли даражада бузилган октаэдрдан иборат. Унинг экваториал текислигида боғларининг узунлиги $2.000 \pm 0.03 \text{ \AA}$ атрофида бўлган ПНБК молекуласининг кислород ва МЭА молекуласининг азот атомлари жойлашган. Апикал позицияларда МЭА молекулаларининг кислород атомлари $2.552(4) \text{ \AA}$ масофада ўрин олган.

Идеал 90° ли бурчакдан энг катта оғиш O5-Cu-N2 ($76.20(13)^\circ$) ва O5-Cu-N2(1-x, 1-y, -z) ($103.80(13)^\circ$) бурчаклари ҳиссасига тўғри келади. Валент боғларининг узунлиги ва бурчакларини MERCURY комплексига уйғунлаштирилган MOGUL дастури ёрдамида таҳлил қилинганда, уларнинг орасида ностандарт қийматга эга бўлган боғ ва бурчаклар йўқлиги маълум бўлди.

МЭАнинг гидроксил гуруҳи ПНБК молекуласи карбоксилат гуруҳининг координация қилинмаган кислород атоми билан жуда кучли ички молекуляр водород боғи ҳосил қилади ва ушбу боғ $S^1_1(6)$ граф-сети билан ифодаланган б-аъзоли циклни ёпади.

Шундай қилиб, $[Cu((PNBK)_2(MЭA)_2)]$ комплекси Cu(II), ПНБК ва МЭАлардан иборат ва 1:2:2 таркибга эга бўлган аралаш-лигандли бирикмадан иборат. Комплекс молекулада водород боғларида донор сифатида иштирок эта оладиган O5-H- ва N2-H₂-гуруҳлари мавжуд. Гидроксил гуруҳ фақат ички водород боғида донор сифатида иштирок этса, МЭАдаги азотнинг иккала водород атоми O1 ва O5 атомлари билан молекулалараро водород боғлари ҳосил қилиб, х-ўқи бўйича йўналган колонкалар ҳосил бўлишига олиб келади. Нитро-гуруҳнинг кислород атомлари водород боғлари ҳосил қилишда иштирок этмайди. Параллел жойлашган ароматик ядроларнинг центроидлари орасидаги нисбатан катта бўлган масофа 4.781 \AA сезиларли стекинг-таъсирлашувининг мавжуд эмаслигидан далолат беради. Шунинг учун кристал структурани ҳосил

қилишда фақат МЭА аминок-гурухининг бир жуфт водород боғлари иштирок этади ва х-ўқи бўйича йўналган колонкалар ҳосил қилади (2а-расм).



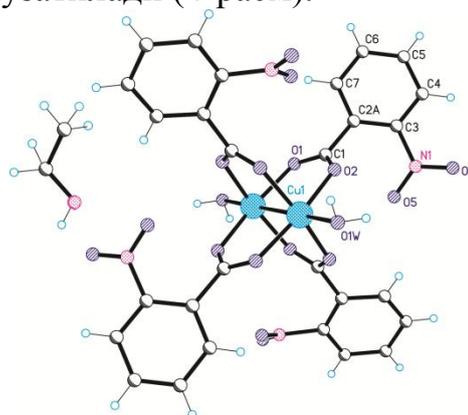
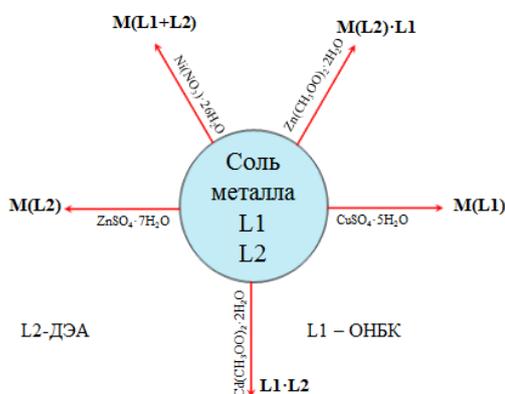
2а-расм. $\text{Cu}((\text{ПНБК})_2)(\text{МЭА})_2$ бирикмасининг кристал структурасида х-ўқи йўналишидаги колонкаларнинг ҳосил бўлиши (xOy-текислигидаги проекция, Н-боғи узилган чизиклар орқали кўрсатилган) (а) ва $[\text{Cu}(\text{ДЭА})_2](\text{ПНБК})_2$ бирикмасининг тузилиши (б).

$[\text{Cu}(\text{ДЭА})_2](\text{ПНБК})_2$ комплексида Cu^{2+} ионлари инверсия марказларида жойлашган. (рис.2b). Шу сабабли иккита симметрия орқали боғланган ДЭА молекулалари тридентат ҳолда металл атомга 2 та кислород атоми ва азот атоми ёрдамида боғланиб, координацион сферани тўлдиради. Бу ДЭА молекуласи координациясининг энг кўп учрайдиган, координация сони 6 га тенг бўлган ҳоли. Мис атомининг валент боғи узунлиги N2, O6 ва O5 атомлари учун мос равишда 1.9887(2); 2.1207(2) ва 2.2453(2)Å га тенг. Cu1-O5 боғининг 2.24 Å гача узайиши Ян-Теллер эффэктининг таъсири орқали тушунтирилади. Ортогонал валент бурчаклари 82.08(1)-97.92(1)° оралиғида жойлашади. Марказий атомнинг геометрик параметрлари мис ионларининг координацион полиэдри бузилган октаэдр эканлигидан далолат беради.

Таркибида муайян металл тузи (M), асосий лиганд ОНБК (L1) ва ёрдамчи лиганд ДЭА (L2) мавжуд бўлган реакция муҳитдан, 5 та ҳар хил турдаги тузилишга эга бўлган бирикмалар олинди. Таъкидлаш лозимки, металл тузи ўзгартирилганда ҳар сафар янги турдаги модда ҳосил бўлади (3-расм). Бундан ташқари, комплекснинг ҳосил бўлиш хароратини ўзгартириш йўли билан M(L1) ва L1 кўринишга эга бўлган бирикмаларнинг янги полиморф модификациясини олишга муваффақ бўлинди.

Биядрolik $[\text{Cu}_2(\text{ОНБК})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{EtOH})_2$ комплекс $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тузи ишлатилганида ҳосил бўлади. Ушбу “хитой чироғи” шаклидаги бирикма, марказий симметрияга эга бўлган нейтрал димер молекула сифатида тавсифланади. Комплекс молекуладаги иккита мис иони тўртта карбоксилат аниони билан бидентат ҳолда боғланиб, ҳар бир металл иони атрофида

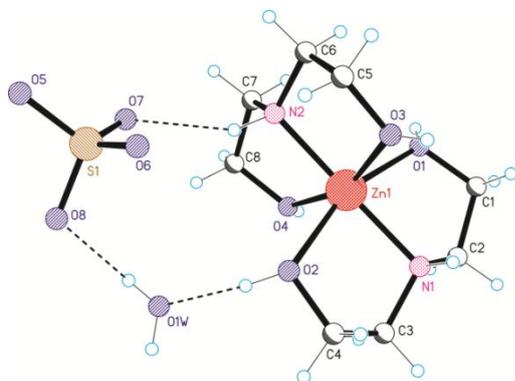
тўртта кислород атомларидан иборат квадрат шаклидаги асос ҳосил қилади. Квадрат пирамида шаклидаги координацион полиэдрнинг апикал позицияларида сув молекулалари жойлашган бўлиб, Ян-Теллер эффе́кти сабабли сув боғларининг салгина узайиши кузатилади (4-расм).



3-расм. Металл тузи ўзгариши билан ОНБК ва ДЭА эритмасидан ҳар-хил турдаги бирикмаларнинг ҳосил бўлиши.

4-расм. $[\text{Cu}_2(\text{ОНБК})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекси.

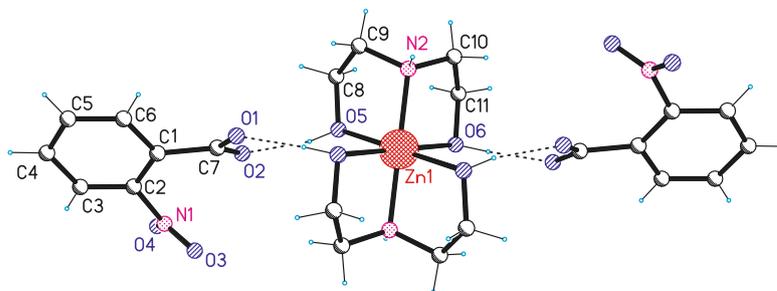
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ тузи ишлатилганида $[\text{Zn}(\text{ДЭА})_2](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ формуласига эга бўлган МК ҳосил бўлади. Моноклинли элементар ячейканинг асимметрик қисмида битта комплекс ион, SO_4 -аниони ва бир молекула сув жойлашади, яъни асосий лиганд кристал структуранинг ҳосил бўлишида қатнашмайди. ДЭАнинг иккита молекуласи марказий атом билан тридентат ҳолатда координациялашади (5-расм). Лигандларнинг координация қилиниши меридионал (*mer*) тақсимланиш усули ёрдамида амалга оширилади. Натижада, ДЭАнинг айна бир молекуласидаги кислород атомлари ўртасидаги масофа $4,270 \pm 0.020 \text{ \AA}$ га тенг бўлиб, у юзма-юз усулида (*fac*) тақсимланган ДЭА молекулаларидаги масофага нисбатан сезиларли равишда катта бўлади (6-расм). Zn-ионининг координацион полиэдри бузилган октаэдр шаклини олган. Октаэдрда ДЭАнинг иккала молекуласи нейтрал ҳолатда жойлашган. Металл ионининг заряди SO_4 -анионининг иккинчи сферада жойлашиши ҳисобига компенсация қилинади.



5-расм. $[\text{Zn}(\text{ДЭА})_2](\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$ комплексида ДЭА молекулаларининг *mer*-тақсимланиши.

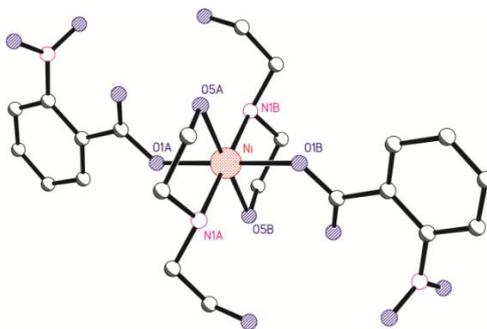
$[\text{Zn}(\text{ДЭА})_2](\text{ОНБК})_2$ комплексида марказий атомнинг мусбат заряди ОНБК молекулалари бензоат ҳолида ташки сферада жойлашганлиги учун компенсация қилинган, яъни энди SO_4 анионининг ўрнини ОНБК

молекулалари эгаллаган (6-расм). Бироқ, ушбу бирикмада ДЭА молекулалари *fac*-усулида тақсимланган ва гидроксил гуруҳлари орасидаги масофа *mer*-изомердаги 4.27Å ўрнига 3.11Å гача яқинлашган. КСМБ таҳлили шуни кўрсатдики, ДЭА қатнашган барча МКларда лиганд молекулалари *fac*-усулида тақсимланган. Демак, мазкур диссертация ишида биринчи марта координацион сферада ДЭА молекулалари *mer*-усулида тақсимланган МК олинди.



6-расм. $[Zn(DЭА)_2](ОНБК)_2$ моддасида ДЭА молекулаларининг *fac*-усулида тақсимланиши.

$Ni(NO_3) \cdot 26H_2O$ тузи ишлатилганида, эритмада $[Ni(DЭА)_2(ОНБК)_2]$ аралаш-лигандли комплекси ҳосил бўлади. Адабиётлар таҳлили, ҳозирги кунга қадар ДЭА ва ароматик карбон кислоталар асосида хар-ҳил лигандли МК олинмаганини кўрсатди. Шунинг учун биз томонимиздан олинган янги комплекс ушбу турдаги МК гуруҳининг биринчи вакили ҳисобланади. Бу бирикмада 2 та ОНБК ва 2 та ДЭА молекулалари никел ионига координация қилиниб, салгина бузилган октаэдр ҳосил қилади. Лигандлар биттадан бўш донор гуруҳини қолдиради ёки ўзининг максимал координация қилиш қобилиятини намоён қилмайди (7-расм).



7-расм. Никелнинг ОНБК ва ДЭА билан ҳосил қилган аралаш-лигандли комплекси.

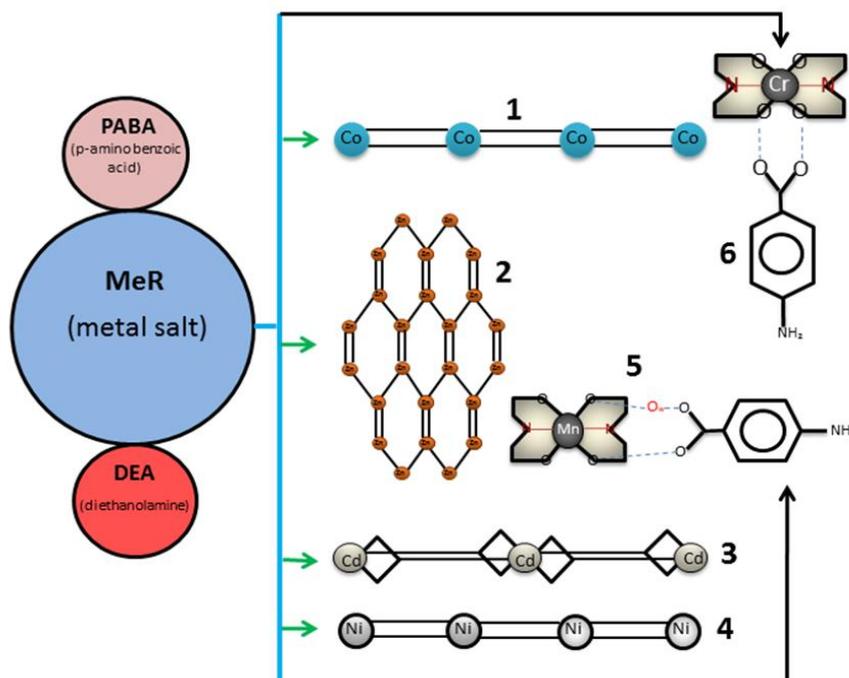
Бир хил турдаги лиганд молекулалари *транс*-ҳолатида жойлашади. ДЭА молекулалари нейтрал ҳолатда бўлгани сабабли ОНБК молекулалари металл ионининг зарядини нейтраллаш учун бензоат кўринишига ўтади.

Хароратни 40°C дан юқорига ошириш натижасида «Ибрагимов қоидаси» га биноан $[Cu_2(ОНБК)_4(H_2O)_2](EtOH)_2$ комплекси ўрнига солватсиз

бирикма ҳосил бўлади, бироқ бунда комплекс молекуланинг тузилиши сақланиб қолади.

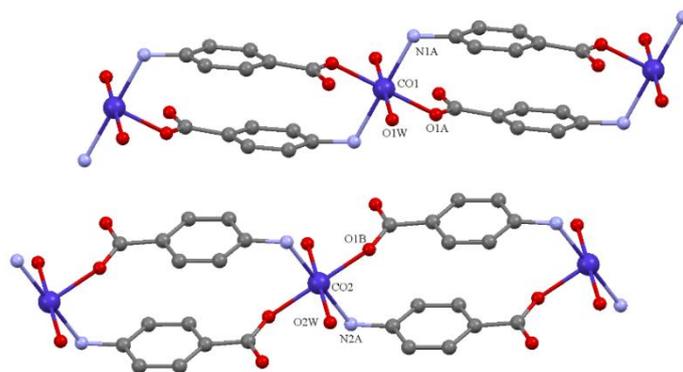
Диссертациянинг “Аминобензой кислоталари ва этаноламинлар асосидаги металл комплекслар” деб номланган бешинчи бобда, АБК изомерлари ва ЭА лар асосида олинган МКларнинг синтези натижалари ҳамда тузилишини аниқлаш келтирилган.

Жами 8 та бирикма синтез қилинган бўлиб, уларнинг 6 таси ПАБК, биттаси ОАБК ва яна биттаси МАБКга мансуб моддалар. НБКдан фарқли ўлароқ, АБК, айниқса ПАБК полимер МКларни осон ҳосил қилади, уларда лигандлар металл ионларини бир-бирига амина ва карбоксил гуруҳлари ёрдамида боғловчи кўприк бўлиб хизмат қилади. Шу сабабли биз томондан ПАБК асосидаги олинган МК ларнинг ярмидан ортиғи координацион полимерлардир. Хусусан, таркибида металл тузи, ПАБК ва ДЭА тутган эритмадан олинган 6 та модданинг 4 таси координацион полимер (1-4) ва 2 таси (5 ва 6) дискрет МК эканлиги аниқланди (8-расм).



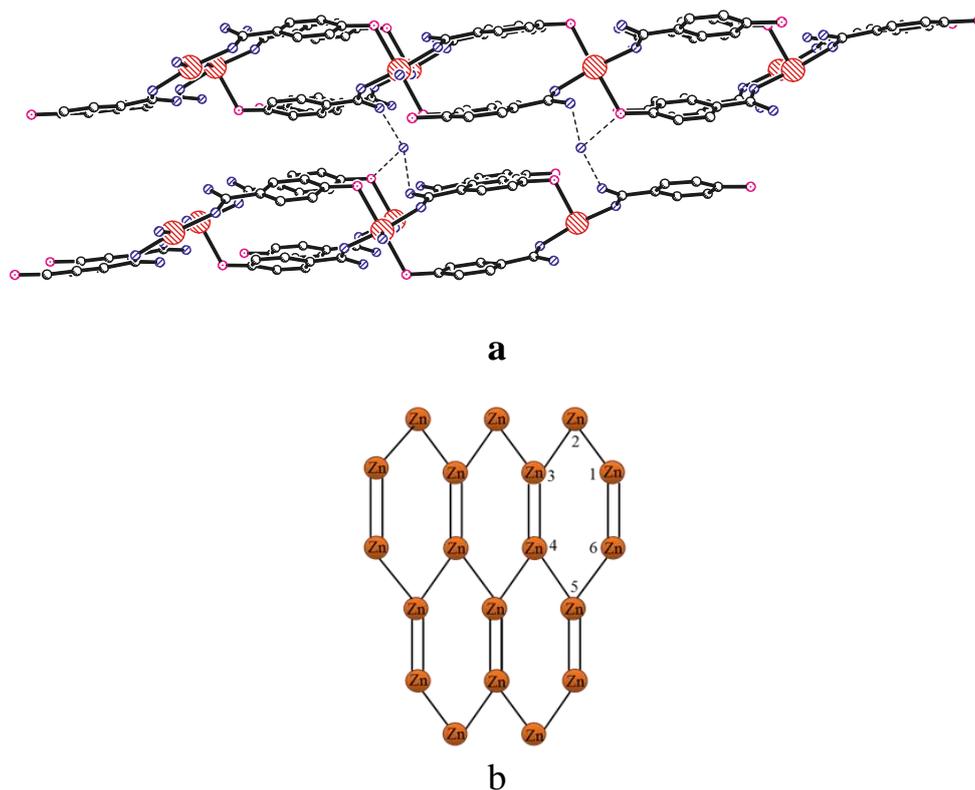
8-расм. Таркибида металл тузи, ПАБК ва ДЭА тутган эритмадан янги МКларнинг синтез қилиниши. 1 ва 2(4)-чи бирикмалар учун металл ионини бир-бирига боғлайдиган ПАБК молекулалари тўғри чизик билан кўрсатилган.

$[\text{Co}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{H}_2\text{O})$ формула билан ифодаланадиган 1-полимерда иккита антипараллел жойлашган ПАБК молекулалари Co ионларини карбоксил ва амина гуруҳларининг монодентат боғлари орқали чексиз колонкаларга бирлаштиради. Никел асосидаги 4-чи полимернинг тузилиши 1-чи полимернинг структураси билан бир хил (изоморф) (9-расм).



9-расм. $[\text{Co}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{H}_2\text{O})$ координацион полимерининг тузилиши.

$[\text{Zn}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})$ формулага эга бўлган 2-чи бирикма **2-D** полимер бўлиб, унда ПАБК молекулалари аввалги полимердаги боғларга ўхшаш моно- ва бимолекуляр боғлар ёрдамида рух ионларини 6-аъзоли халқаларга бирлаштиради (10-расм).



10-расм. $[\text{Zn}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})$ координацион полимеридаги мустақил фрагментнинг тузилиши (a) ва унинг схематик ифодаланиши (b).

3-чи координацион полимер $[\text{Cd}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})_2$ да металл атоми ва унга координацаланган сув молекуласи 2-тартибли айланиш ўқида жойлашган. Натижада, металл ионлари карбоксилат гуруҳлари ёрдамида иккита симметрик боғланган ПАБК молекулаларини ва азот атомлари

орқали симметрик боғланган бошқа иккита лигандни координацалайди. Таъкидлаш жоизки, лиганд молекулаларининг карбоксилат гуруҳи орқали боғланишининг бидентат ҳолатда амалга оширилиши кадмий ионининг координация сонини 7 га кўтарилишига олиб келади (11a-расм).

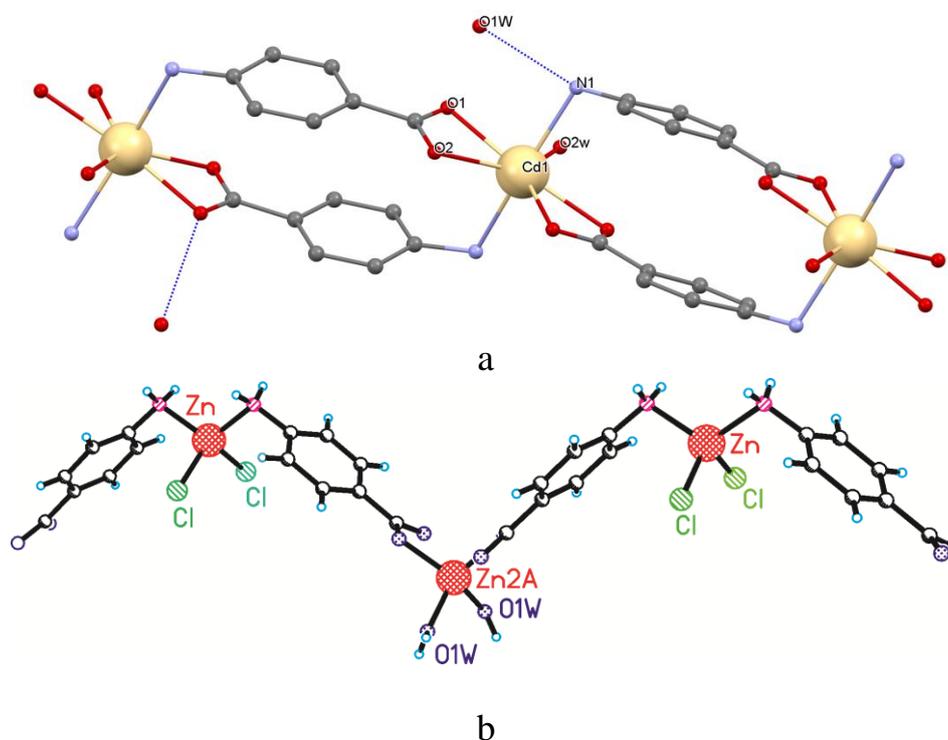


Рис. 11. $[Cd(PABK)_2(H_2O)]_n(H_2O)_2$ (a) ва $[Zn_2(PABK)_2(H_2O)_2Cl_2]_n$ (b) координацион полимерининг тузилиши

Кейинги тадқиқотлар натижасида ПАБК асосидаги координацион полимерларнинг яна бир янги, хлор атомлари иштирок этган тури топилди. Мазкур 1-D полимер икки турдаги рух ионларининг ПАБК молекулалари орқали мономерлар боғланиши натижасида ҳосил бўлади. Биринчи турдаги тетраэдрик рух ионларига 2 та хлор атоми ва 2 молекула ПАБКнинг азот атомлари бириктирилган, иккинчи турдаги рух ионларига эса 2 молекула сув билан 2 та карбоксилат гуруҳи монодентат шаклда координация қилинган (11b-расм).

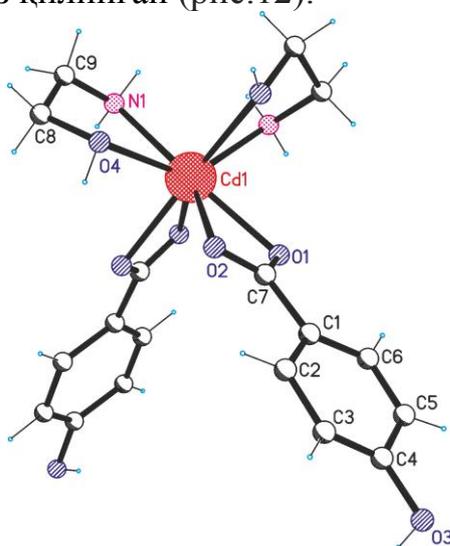
Тузларга мансуб бўлган 5- ва 6-моддаларда ички координацион сфера икки ДЭА молекуласи томонидан тўлиқ эгаллаб олингани сабабли бензоат кўринишидаги ПАБК молекулалари ташқи сферага сиқиб чиқарилган (8-расм).

Шундай қилиб, диссертация ишида ПАБК асосидаги 4 та янги координацион полимернинг мавжудлиги аниқланди ва уларнинг фақат биттасида полимер занжирининг таркибида бегона лиганд (хлор атоми) иштирок этган. Мавжуд адабиётнинг таҳлили шуни кўрсатдики, илгари КСМБ да фақат ПАБК иштирок этган 5 турдаги координацион полимер мавжуд бўлган.

Таркибида **ОАБК**, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ва ТЭА бўлган эритмадан МК олишда лигандлар ўртасидаги рақобат ТЭА фойдасига ҳал бўлди, чунки ушбу лиганднинг 2 молекуласи марказий атомга тетрадентат боғланди ва 2 молекула ОАБКни ташқи сферага чиқариб юборди. Худди шунингдек, **МАБК**, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ва ДЭА тутган эритмадан МК синтез қилишдаги рақобатда ҳам ЭА ютиб чиқди ва МАБК ташқи сферадан жой олди.

Диссертациянинг “**Гидроксibenзой кислоталари ва этаноламинлар асосидаги металлкомплекслар**” деб номланган олтинчи бобда ГБК изомерлари ва ЭА асосидаги МКнинг синтези ва тузилиши бўйича натижалар келтирилган. Жами 8 та модда синтез қилинган, жумладан ПГБК бўйича - 4 та МК, ОГБК бўйича – 2 МК ва МГБК бўйича – 2 МК.

Таркибида $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{OO})_2$, ПГБК ва МЭА бўлган эритмадан металл иони 2-тартибли айланиш ўқидан ўрин олган аралаш-лигандли комплекс $[\text{Cd}(\text{ПГБК})_2(\text{МЭА})_2]$ синтез қилинган (рис.12).



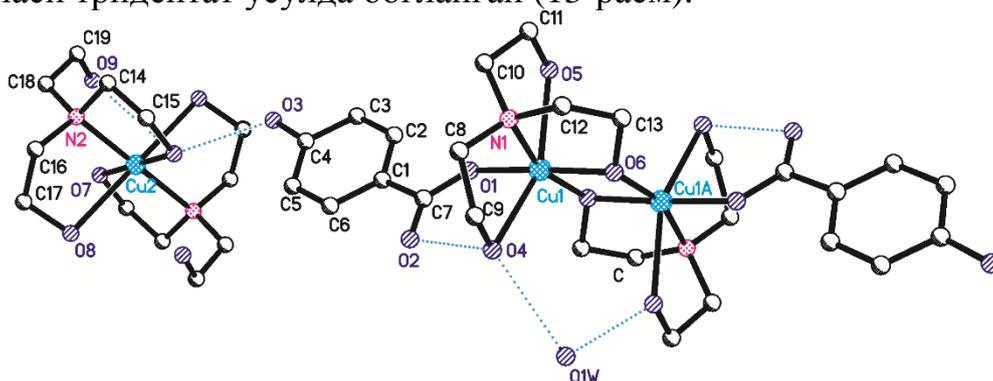
12-расм. Кадмийнинг ПГБК ва МЭА билан ҳосил қилган аралаш-лигандли комплекси.

ПГБК марказий атомга карбоксилат гуруҳи орқали бидентат усулда координация қилинган. МЭА эса металл иони билан азот ва кислород атомлари орқали хелат боғи ҳосил қилган. Айланиш ўқининг таъсирида олинган симметрик молекулалар ҳисобига координация сони 8 га тенг бўлган кадмий ионига 4 та лиганд молекуласи боғланган. Координация полиэдрини яхши маълум бўлган полиэдрлар ёрдамида тавсифлаш қийин, бироқ у икки қалпоқли тригонал призма билан буралган куб ўртасидаги полиэдрга тўғри келади. Валент боғлари ва бурчаклари Cd-O4 даги атомлараро масофадан ташқари одатдаги қийматларга эга. MERCURY дастурий комплексига интеграция қилинган MOGUL дастурининг ҳисоб-китоблари кўрсатишича, 2.521(3) Å га тенг бўлган мазкур масофа ўртача қийматга нисбатан 0.132Å га ортик.

Таркибида $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ПГБК ва ТЭА бўлган муҳитдан аралаш-лигандли комплекс $[\text{Cu}_2(\text{ПГБК})_2(\text{ТЭА})_2][\text{Cu}(\text{ТЭА})_2](\text{H}_2\text{O})$ синтез қилинган,

тузни $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ га алмаштирилганда эса супрамолекуляр комплекс $[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2](\text{ПГБК})_2$ ҳосил бўлган.

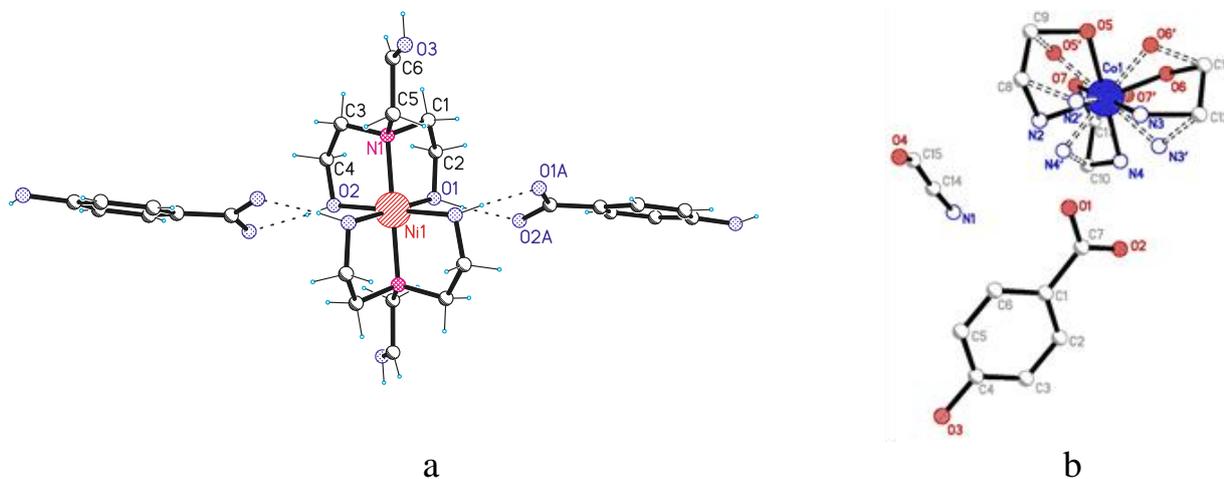
Сu-комплекс 3 қисмдан – аралаш-лигандли икки ядроли комплекс молекула, монолигандли моноядроли комплекс молекула ва 2 молекула сувдан ташкил топган. Биядроли комплекс молекула симметрия марказида жойлашган ва 2 ТЭА молекуласи 2 мис ионига тетрадентат усулда координациялашган. Ҳар бир мис ионига карбоксил гуруҳлари орқали биттадан ПГБК молекуласи монодентат усулда бириккан. Координацион полиэдр Ян-Теллер эффектининг таъсирида чўзиқ тетрагонал бипирамида шаклини олган. Моноядроли комплекс молекулада мис атомига ПГБК нинг 2 молекуласи тридентат усулда боғланган (13-расм).



13-расм. Миснинг ПГБК ва ТЭА билан ҳосил қилган комплекси.

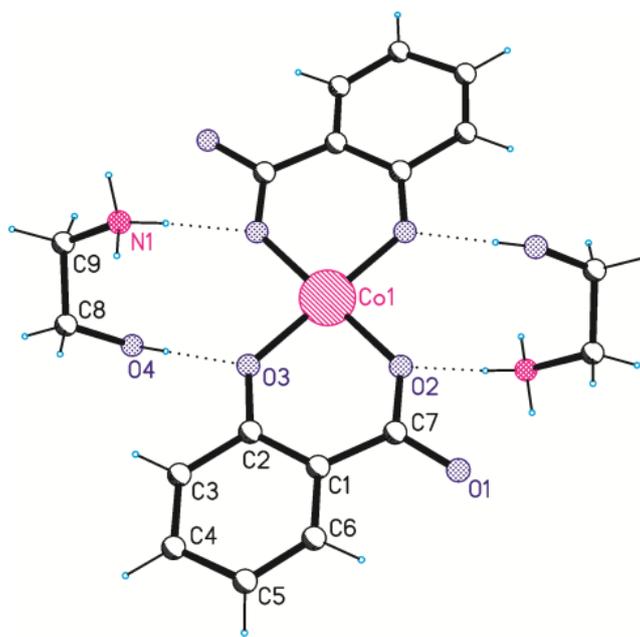
Ушбу модданинг таркибида бир вақтнинг ўзида моно- ва биядроли, монолигандли ва аралаш-лигандли, тридентат ва тетрадентат комплекс молекулаларнинг учраши унинг специфик хусусияти ҳисобланади. Яна бир муҳим нарса – Сu-комплексдаги моноядроли компонентанинг тузилиши айнан Ni- комплекснинг структурасига ўхшайди.

Ni-комплекс 2 қисмдан, монолиганд комплекс молекуладан ва бензоат кўринишидаги 2 молекула ПГБК дан ташкил топган. Комплекс молекулада ТЭАнинг 2 молекуласи никел атомига тридентат усулда координация қилинган. Координацион полиэдр - салгина бузилган октаэдр (14а-расм).



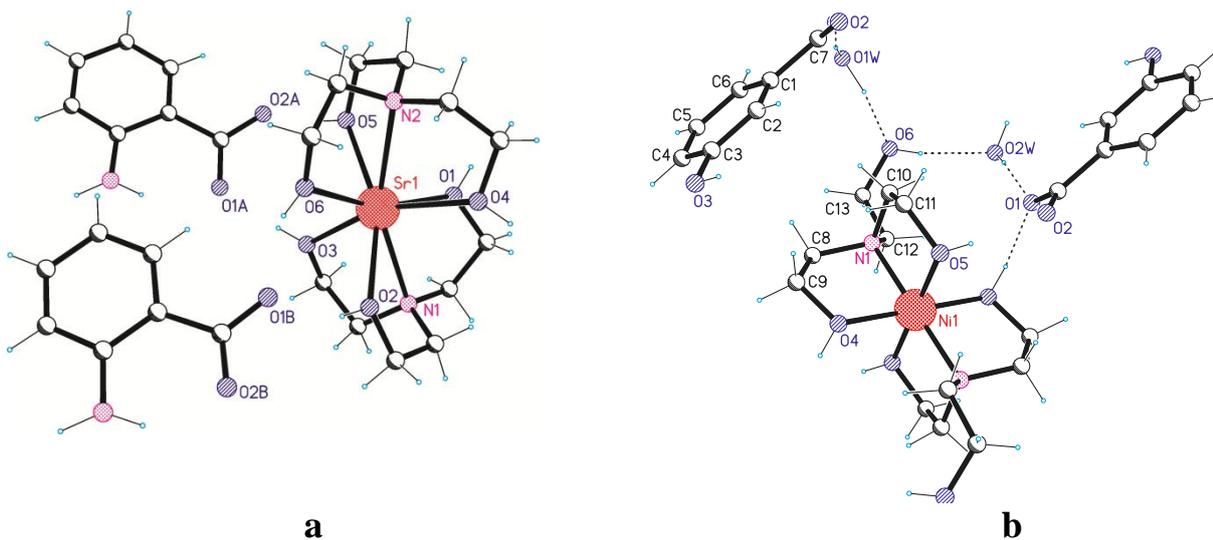
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ПГБК ва МЭАнинг эритмасидан олинган супрамолекуляр комплекс $[\text{Co}(\text{МЭА})_3](\text{ПГБК})(\text{МЭА})$ да металл ионига хелат боғлари ёрдамида 3 молекула МЭА координация қилинган ва лиганд молекулалари 2 позицияни (50 фоизли эҳтимоллик билан) эгаллаган (тартибсизлашган). Координациялашган МЭА молекулаларидан бири ўз протонини йўқотган. Координацион полиэдр – бузилган октаэдр (14b-расм). Ташқи сферада бензоат кўринишидаги битта ПГБК молекуласи ва битта нейтрал МЭА молекуласи жойлашган. Мазкур модданинг специфик хусусияти сифатида ташқи сферадан бир вақтнинг ўзида асосий ва ёрдамчи лиганд ўрин олишини қайд этиш мумкин.

$[\text{Co}(\text{ОГБК})_2](\text{МЭА})_2$ бирикмасида 2 молекула ОГБК гидроксил ва карбоксил гуруҳларининг кислород атомлари орқали кобальт ионларига бидентат усулда координация қилиниши натижасида 2 та 6 аъзоли цикл ҳосил бўлган. Со ионлари ясси-квадрат координацияга эга. Ташқи сферадан марказий ион билан водород боғлари ҳосил қилган МЭАнинг 2 молекуласи ўрин олган (15-расм). Мазкур моддада лигандлар ўртасидаги рақобатда асосий лиганд ютиб чиққан ва бундай бирикма нисбатан кам учрайди.



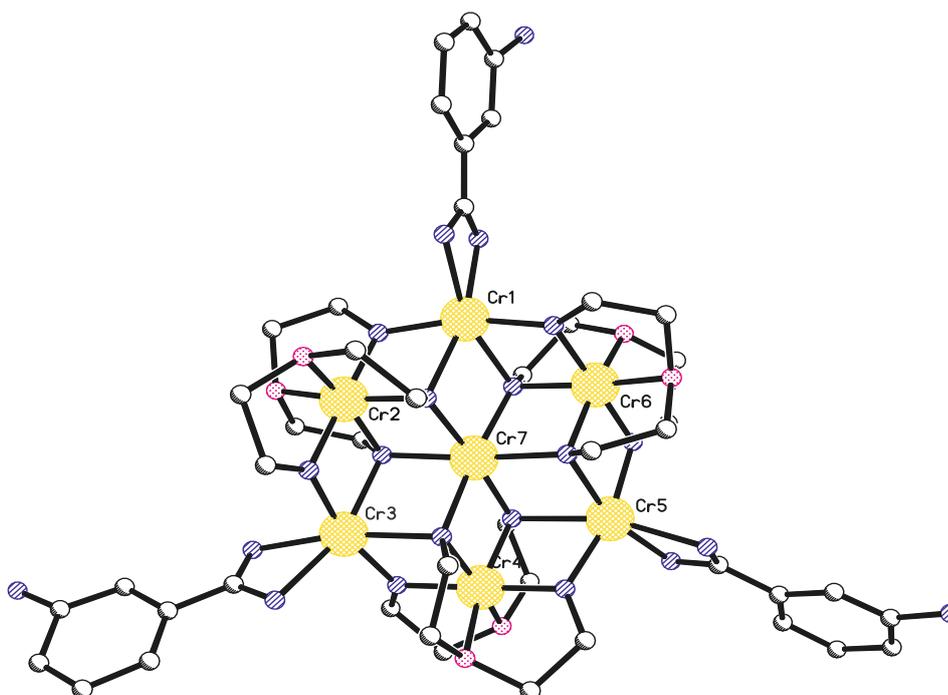
15-расм. $[\text{Co}(\text{ОГБК})_2](\text{МЭА})_2$ комплексининг тузилиши.

$[\text{Sr}(\text{ТЭА})_2](\text{ОГБК})_2$ ва $[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2](\text{МГБК})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ комплексларида ёрдамчи лиганд асосий лигандни ташқи координацион сферага сиқиб чиқарган. Биринчи бирикмада ТЭА молекулалари координацияланиш имкониятини тўлалигича рўёбга чиқарган бўлса, иккинчи комплексда гидроксил гуруҳларидан бири марказий ион билан боғ ҳосил қилмаган. Стронцийли комплекснинг ташқи сферасида 2 молекула ОГБК, никелли комплекснинг иккинчи сферасида эса 2 молекула МГБК ва 4 молекула сув жойлашган (16-расм). Комплексларда молекулалараро водород боғларининг мураккаб тизими кузатилади.



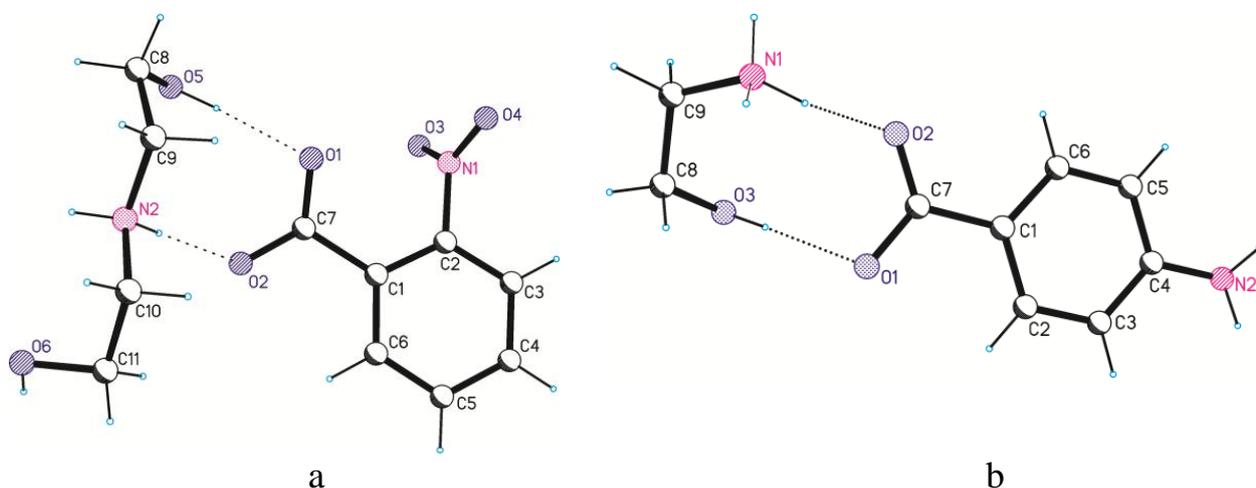
16-расм. ТЭАнинг 2 молекуласини $[\text{Sr}(\text{ТЭА})_2](\text{ОГБК})_2$ ва $[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2](\text{МГБК})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ бирикмаларида тетраденатат (а) ва триденатат (b) координация қилиниши.

Cr^{3+} нинг МГБК ва ДЭА билан ҳосил қилган аралаш-лигандли комплекси $[\text{Cr}_7(\text{МГБК})_3(\text{ДЭА})_6](\text{H}_2\text{O})_5$ кам учрайдиган етти ядроли МКлар оиласига киради. Ушбу бирикма кристалларининг носимметрик қисмида битта комплекс молекула ва 5 молекула сув жойлашган. Комплекс молекула таркибига 6 та депротонлашган ДЭА молекуласи ва МГБКнинг 3 аниони кирган. МГБК ва ДЭА анионлари биденатат ва триденатат лигандлик хусусиятни намоён қилган. Хром ионларининг полиэдрлари – ўта бузилган октаэдрлар (17-расм).



17-расм. Cr^{3+} нинг МГБК ва ДЭА билан ҳосил қилган етти ядроли комплекси.

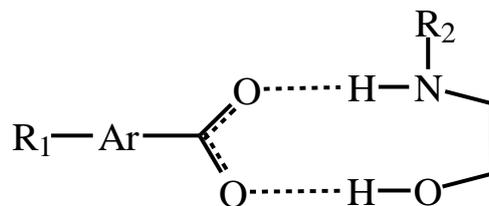
Диссертациянинг “**Бензой кислотаси ҳосилалари ва этаноламинлар ўртасидаги органик тузлар**” деб номланган еттинчи боб асосий ва ёрдамчи лигандлар иштирокида тузлар олиш ва уларнинг тузилишини аниқлашга бағишланган. Тузларни олиш учун махсус реакциялар ўтказилмаган – улар МК олиш учун мўлжалланган муҳитдан ҳосил бўлган. Жами ОНБК+ДЭА, ОАБК+ДЭА, ПАБК+ДЭА ва ПАБК+МЭА таркибли 4 хил туз олинган. Уларнинг аксарияти ДЭА иштирокида олинган тузлар эканлиги кўриниб турибди. Тузлар ҳосил бўлаётганда асосий лиганднинг карбоксил гуруҳидаги протон ЭА молекуласига кўчиб ўтган ва аминогуруҳни протонлаган. Тузларнинг кристаллида анион ва катиондан иборат димерлар пайдо бўлган. Димерларда N-H...O(БК) и O-H...O(БК) кўринишидаги молекулалараро Н-боғлар ҳосил бўлган (O(БК) – бензой кислотаси ҳосиласининг кислород атоми). Мисол тариқасида 18-расмда ОНБК+ДЭА ва ПАБК+МЭА тузларидаги димерларнинг тузилиши келтирилган. Биз олган бошқа 2 та тузда ҳам шундай таъсирлашув амалга ошган.



18-расм. ОНБК+ДЭА (а) ва ПАБК+МЭА (б) органик тузларидаги димерларнинг тузилиши.

Бензой кислотасининг содда ҳосилалари ва ЭАлар ўртасидаги тузлар бўйича адабиётларнинг таҳлили кўрсатишича атиги 2 туз олинган ва тавсифланган. Уларда ҳам юқоридагига ўхшаш молекулалараро таъсирлашув кузатилган. Органик моддалар кристал инженериясида молекулалараро таъсирлашув компоненталарнинг бир-бирини кристалларда таниб олишига жавобгар бўлган синтонлар орқали ифодаланади. Масалан, карбон кислоталари молекулаларини классик димерларга бирлашиши граф-сети $R^2_2(8)$ бўлган синтон ёрдамида белгиланади.

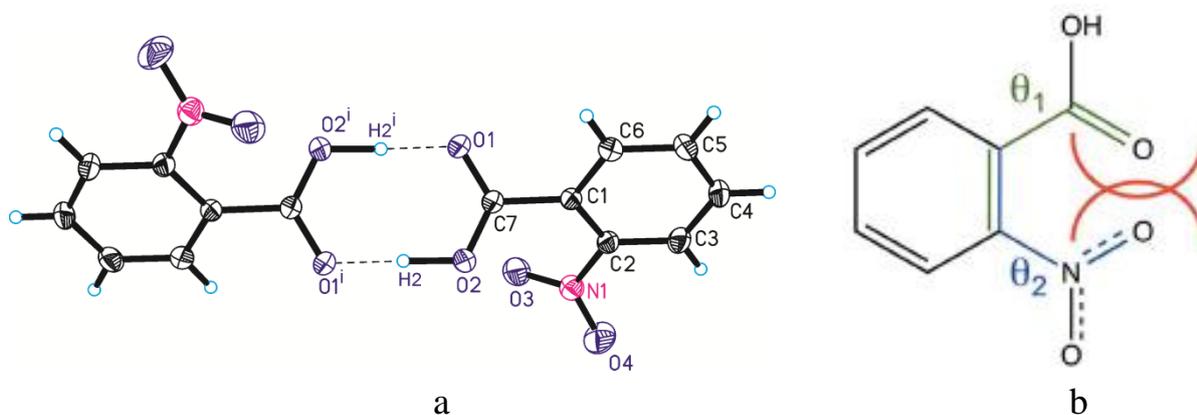
БК анионлари томонидан ЭА катионларининг таниб олинишларини ифодалаш учун биз тузилиши қуйида келтирилган ва $R^2_2(9)$ граф сети орқали белгиланган синтонни таклиф қилдик (R1: $-\text{NO}_2$, NH_2 , OH ; R2: $-\text{H}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$):



Органик тузлар ва МКларда конформацион ҳаракатчан бўлган ОНБК ва ДЭА молекулаларининг тузилиши таҳлил қилинган. Ўрганилган моддалардаги ОНБК молекулаларининг диэдрал бурчаклари қийматлари 2.21 дан 84.73° гача, О...О масофалар эса 2.83 дан 2.99Å гача ўзгаради. Бунда молекулаларнинг конформацияси билан уларнинг координациялашиш ва протонлашиш ҳолатлари ўртасида ҳеч қандай боғлиқлик кузатилмайди. Молекулаларнинг конформацияси асосан молекулалараро таъсир кучлари, биринчи навбатда водород боғлари орқали аниқланади. Конформацион ҳаракатчанлиги кўпроқ бўлган ДЭА молекуласида торсион бурчаклар ва О...О масофалар кенгрок интервалда жойлашади ёки органик тузларда молекула ёйикроқ бўлса, МКларда йиғилган ҳолда учрайди.

Диссертациянинг “**Лигандлар ва металл комплексларнинг полиморфизми ва изоморфизми**” деб номланган 8-бобда ОНБК ва [Ni(H₂O)₆](ПНБК)₂(H₂O)₂ аквакомплексининг полиморфизми ҳамда бир қатор МКларнинг изоморфизми муҳокама қилинган.

ОНБК асосидаги МКларни синтез қилишда НБК мазкур ҳосиласининг маълум бўлган триклин 1α-полиморфи ўрнига янги моноклин 1β-полиморфи олинган.



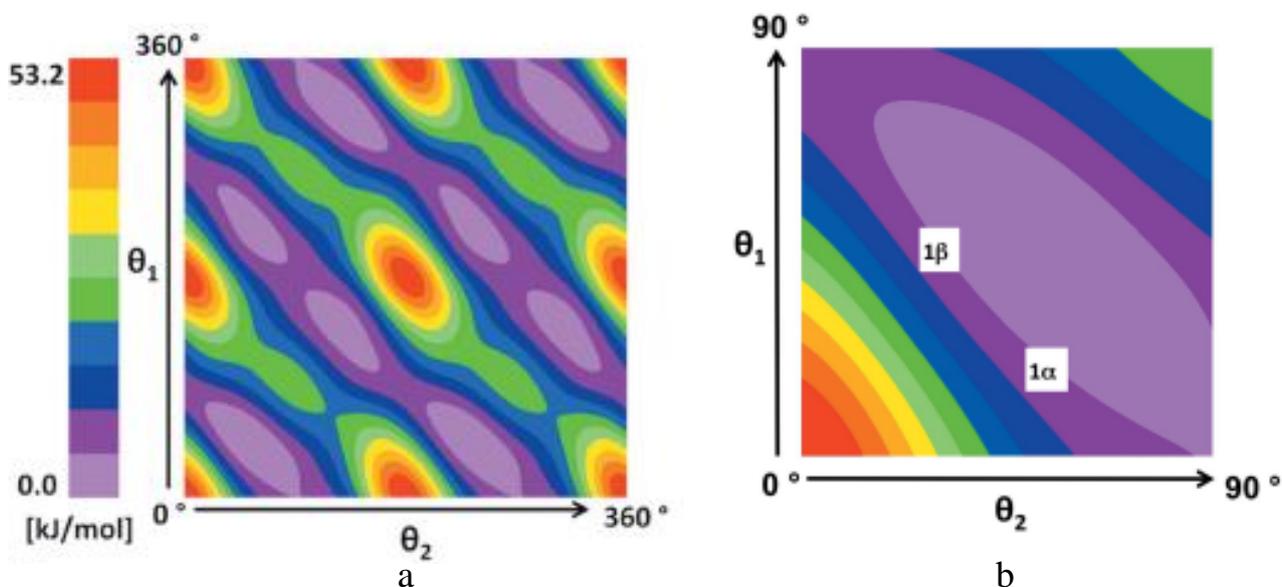
19-расм. Карбон кислоталар учун хос бўлган димернинг тузилиши (а), ОНБК молекуласида гуруҳларнинг бир-бирига ҳалақит қилиб жойлашиши ва карбоксил ҳамда аминогруҳларнинг оғиш бурчаклари – θ_1 и θ_2 (b);

Иккала полиморфда ОНБК молекулалари граф-сети $R^2_2(8)$ бўлган синтон орқали карбон кислоталари учун хос бўлган симметрик димерларга бирлашган (19а-расм). О-Н...О водород боғининг узунлиги янги олинган полиморфда 2.663(3) Å, 1α-полиморфда эса 2.661(3) Å ни ташкил этади. Триклин полиморфдаги θ_1 бурчак моноклин полиморфда 46.9° гача

катталашган. Бирок янги полиморфда 2.741(3) Å гача яқинлашган масофада (2.863(3) Å) карбонил гуруҳи ўрнига гидроксил гуруҳи жойлашган (19b-расм).

GAUSSIAN09 компьютер дастури ёрдамида MP2/6-311++G(d,p) назарияси доирасида икки ўлчамли потенциал энергия (PES) ҳисоб-китоб қилинган. PESни ҳисоблаш натижаси 20a-расмда келтирилган ва мантиққа тўғри келади – θ_1 и θ_2 бурчаклар 0,180 ёки 360° га тенг бўлганда, яъни гуруҳлар ароматик ядро билан қатъий копланар жойлашганда, энергиянинг максимуми (сарик рангли жойлар) кузатилади. ОНБК полиморфларининг кристалда аниқланган конформациялари диаграмманинг қаерида жойлашиши 20b-расмда кўрсатилган. Полиморфларнинг конформацияси гуруҳларнинг копланар жойлашиши томонига салгина силжиган бўлиб, янги полиморфнинг конформацияси энергетик минимумдан кўпроқ четлашган.

NiSO₄, ПНБК ва МЭАларнинг эритмасидан МК синтез қилишга ҳаракат қилинганда триклинтик сингонияли [Ni(H₂O)₆](ПНБК)₂(H₂O)₂ акавакомплекси олинди. Илгари айнан шундай аквакомплекс бошқа олимлар томонидан моноклинтик шаклда олинган эди. Полиморфлар асосан кристалларга таҳлиниш усули билан фарқ қилади.

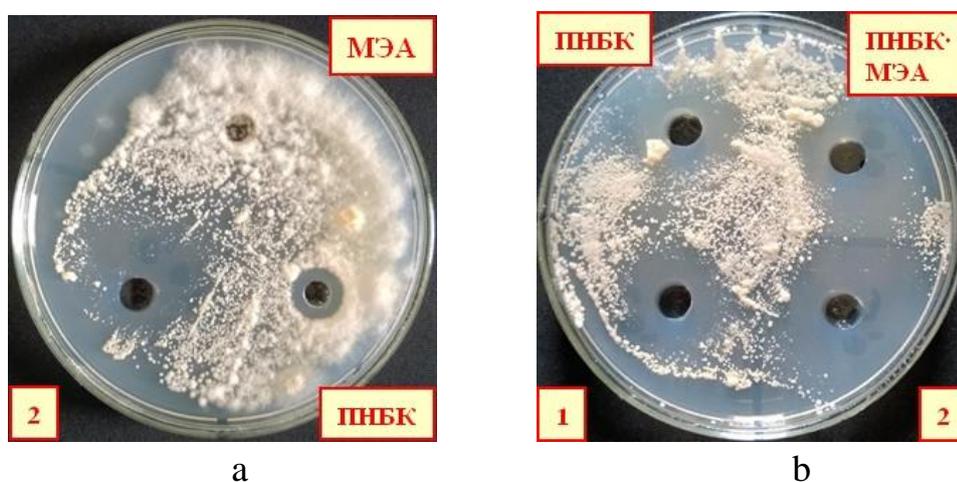


20-расм. PESни ҳисоблаш натижаси (a) ва кристалларда аниқланган ОНБК конформацияларининг диаграммада жойлашиши (b).

Ўрганилган МКлар орасида изоморфизмнинг 4 хил тури мавжудлиги аниқланди. МКлар изоморфизмининг кўп учрайдиган турида муайян металл иони бошқа металл иони билан алмашган (кобальт ва никелнинг ПАБК асосидаги полимери, аквакомплекслар [Ni(H₂O)₆](ПНБК)₂(H₂O)₂ ва [Mg(H₂O)₆](ПНБК)₂(H₂O)₂). Изоморфизмнинг яна бир турида ташқи сферадаги лиганд бошқа ўхшаш лиганд билан алмашади ([Sr(ТЭА)₂](ОГБК)₂ и ([Sr(ТЭА)₂](ОАБК)₂). Мазкур ишда илк бор изоморфизмнинг ноёб тури мавжудлиги аниқланди – бир вақтнинг ўзида бир марказий ион бошқа ионга, ташқи сферадаги модда эса кимёвий табиати ва тузилиши ўзгача бўлган

лигандга алмаштирилганда ҳам изоморфизм сақланиб қолади ($[Zn(ДЭА)_2](ОНБК)_2$ ва $[Cr(ДЭА)_2](ПАБК)_2$).

Диссертациянинг тўққизинчи боби “Биологик фаоллик” деб номланган ва унда ПНБК, ОНБК ва ЭА лар асосида синтез қилинган бирикмаларнинг *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus niger*, *Candida albicans* каби микробларга қарши фаоллигини ҳамда ПНБК ва МЭА асосидаги препаратларнинг пахтанинг ўсиши ва ҳосилдорлигига таъсирини лаборатория ва дала тажрибаларида ўрганишга бағишланган. ПНБК, МЭА, ПНБК·МЭА тузи, миснинг ПНБК ва МЭА билан ҳосил қилган моноядроли (1) ва биядроли (2) аралаш-лигандли комплексларининг микробларга қарши фаоллиги ва пахтанинг ўсиши ҳамда ҳосилдорлигига таъсири 22-расм ва 1-жадвалда келтирилган.



Fusarium oxysporum



Aspergillus niger

21-расм. ПНБК ва МЭА асосидаги моддаларнинг *Fusarium oxysporum* [(a, 0.25 мг/мл): МЭА (-), ПНБК (12 мм), 2 (28 мм); (b, 0.50 мг/мл): ПНБК (16 мм), ПНБК·МЭА (24 мм), 1 (28 мм), 2 (35 мм)] ва *Aspergillus niger* [0.50 мг/мл): ПНБК (20 мм), ПНБК+МЭА (25 мм), 1 (30 мм), 2 (35 мм)] патогенларининг ўсишига қарши таъсири.

ПНБК нинг антимикроблик фаоллиги органик туз ҳосил бўлганида ортади, унинг янада ошиши моноядролик комплексда кузатилади ва биядроли МК да максимал даражага етади. Худди шундай фаоллик пахтанинг ўсиши ва ҳосилдорлигида ҳам кузатилади - органик туз таъсирида ҳосилдорлик 10% кўпаяди, моно ва биядроли МК эса ҳосилдорликни 28% оширади.

Навоий ва Хоразм вилоятларининг пахта далаларида ўтказилган синовлар препаратлар пахтанинг ўсишини тезлаштирадиган ва ҳосилдорлигини 20 фоизгача оширадиган таъсирга эга эканлигини кўрсатди.

1-жадвал. ПНБК ва МЭА асосидаги моддаларнинг пахтанинг ўсиши ва ҳосилдорлигига таъсири.

№	Бирикма	Ҳосил (грамм/1 та идиш)	Чаноқлар сони (сони/1 та идиш)	Битта чаноқнинг оғирлиги (г)	Кўракнинг оғирлиги (г)	Ҳосилдорликнинг ошиш фоизи
1	N ₂₀₀ P ₁₄₀ K ₆₀ -фон	114,6	26,00	4,40	19,30	100
2	Моноядроли Cu-комплекси	147,0	33,75	4,35	11,30	128,3
3	Органик туз	126,8	30,00	4,23	19,00	110,6
4	Биядроли Cu-комплекси	146,9	29,00	5,06	18,70	128,2
5	ПНБК	117,9	24,75	4,76	38,70	102,9

Шундай қилиб, органик туз ва аралаш-лигандли комплекслар ҳосил бўлганда биофаолликнинг ортиши кузатилди. ПНБК ва МЭА асосидаги комплекслар ҳолида биофаолликнинг учала тури, яъни антимикроблик ва ўсишни тезлаштириш ҳамда ҳосилдорликни ошириш бўйича таъсирни яхшилашга эришилди. Ушбу натижа миснинг моно- ва биядроли аралаш-лигандли комплексларини қишлоқ хўжалигида бир вақтнинг ўзида зараркунанда микроорганизмларга қарши курашиш, пахта ҳамда бошқа қишлоқ хўжалик экинларининг ўсишини тезлаштириш ва ҳосилдорлигини ошириш мақсадида ишлатишнинг истиқболлини белгилайди. Препаратлар республикамиз пахта далаларида ишлатила бошланди.

Хулоса

1. Таркибида муайян бир металл тузи, БК (асосий лиганд) моноҳосиласи ва ЭА (ёрдамчи лиганд) бўлган эритмадан бир хил реакция шароитларида 31 та янги бирикма олинди (26 таси МК). Барча бирикмалар монокристал кўринишида тайёрланди, тузилиши РСТ ёрдамида аниқланди ва КСМБда рўйхатдан ўтказилди. Баъзи ҳолларда олинган моддаларнинг тузилиши ИҚ-Фурье, масс-спектрометрия ва ТГ-ДСК усуллари ёрдамида изоҳланди.
2. 7 та МКда металл атоми фақатгина асосий лиганд молекулалари билан координацияланган, асосий ва ёрдамчи лиганд иштирок этган 17 та МКдан 6 таси ҳақиқий аралаш-лигандли координацион бирикмалар, 11 таси эса супрамолекуляр комплекслардир. Синтез қилинган МКлар моно (16), би (4), гепта (1) ва полиядроли (5) координацион бирикмаларга мансуб эканлиги қайд этилди.
3. Асосий ва ёрдамчи лигандлар ўртасидаги ички координацион сферани эгаллаб олиш учун кечадиган рақобат ЭАлар фойдасига ҳал бўлган: 10 та ҳолда ЭАлар асосий лигандларни ташқи сферага сиқиб чиқарган, фақатгина салицил кислотаси ҳолида МЭА молекулалари ташқи сферадан жой олган.
4. ПАБКнинг ҳозиргача маълум бўлган ва КСМБда рўйхатдан ўтказилган 5 турдаги оддий координацион полимерларига кўшимча яна 3 турдаги янги полимер олинди. Натижада, ўрганилган реакция шароитларида тайёрланган муҳитлардан ғовакли координацион полимерлар ҳосил бўлмаслиги кўрсатилди.
5. ДЭА қатнашган ва ҳозиргача маълум бўлган барча МКларнинг координацион сферасида лиганд молекулалари *fac*-усулида тақсимланган. Мазкур диссертация ишида ДЭА молекулалари ички сферада *mer*-усулида жойлашган биринчи МК синтез қилинди.
6. ОНБК ва $Ni(H_2O)_6$ ҳамда ПНБК ўртасидаги супрамолекуляр комплекс учун полиморфизм ҳодисасининг ҳослиги аниқланди. ОНБК молекуласи геометриясининг назарий ҳисоб-китоби эркин ҳолатда (газ фазада) ва полиморф кристаллида молекула деярли бир хил конформацияга эга эканлигини кўрсатди.
7. МКлар орасида изоморфизмнинг ноёб тури борлиги исботланди, яъни бир вақтнинг ўзида бир металл бошқа металлга ҳамда анион унинг геометрик изомерига алмаштирилганда ҳам моддалар изоструктуравийлигини сақлаб қолиш хусусияти қайд этилди.
8. БКнинг моноҳосилалари ва ЭА асосида ҳосил бўлган барча тўртта органик тузларда, катион ва анион димерларга граф-сети $R^2_2(9)$ бўлган бир хилдаги молекулалараро водород боғлари ёрдамида бирлашиши исботланди. Ушбу тузларда молекулаларнинг бир-бирини бир хил синтонлар ёрдамида таниб олиш хусусияти борлиги кўрсатиб берилди.

9. МКлар ҳосил бўлганида, айниқса аралаш-лигандли бирикмаларда, бирламчи моддаларнинг микробларга қарши таъсири ва ўсимликларни ўсишини тезлаштириш фаоллиги сезиларли ортиши кўрсатилди. ПНБК ва МЭА асосидаги препаратларда пахтанинг ўсишини тезлаштириш ва ҳосилдорлигини ошириш бўйича ўтказилган синовлар ўсишнинг тезлашиши ва ҳосилдорликнинг 15 фоизгача ортишидан далолат берди. Бир вақтнинг ўзида уч хил таъсир намоён қиладиган мазкур препаратлар қишлоқ хўжалигида зараркунандаларга қарши курашиш ҳамда пахта ва бошқа экинларнинг ўсишини тезлаштириш ва ҳосилдорлигини ошириш учун тавсия қилинди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc 27.06.2017.К.01.03 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
УЗБЕКИСТАНА**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИБРАГИМОВ АЗИЗ БАХТИЯРОВИЧ

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОНОПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЙНОЙ
КИСЛОТЫ И ЭТАНОЛАМИНОВ**

02.00.01-Неорганическая химия

02.00.04-Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ХИМИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент-2019

Тема докторской диссертации (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.4.Dsc/K68.

Докторская диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии Академии наук.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: www.ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу: www.ziyonet.uz.

Научный консультант: **Закиров Бахтияр Сабирджанович**
доктор химических наук, профессор

Ашуров Жамшид Менгнорович
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Сидиков Абдужалол Сидикович**
доктор химических наук, профессор

Сабиров Вахабжан Хусанович
доктор химических наук, профессор

Кадирова Зухра Чингизовна
доктор технических наук

Ведущая организация: Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится "6" декабрь 2019 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. E-mail: chem0102@mail.ru. Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 1-й каб.)

С докторской диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №120). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Административное здание Национального университета Узбекистана, 2-й этаж, 4-й каб.

Автореферат диссертации разослан "22" 11 2019 года.

(протокол рассылки № 10 от "22" 11 2019 года).


Х.Т. Шарипов
Председатель Научного совета по
присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор
Д.А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета
по присуждению ученых
степеней, д.х.н.
Н.А. Парниев
Председатель научного семинара
при научном совете по
присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире большинство создаваемых стимуляторов и фунгицидов получены на основе дорогостоящих органических соединений, а препараты на основе металлокомплексов (МК) синтезированы в форме монолигандных координационных соединений. В связи с этим, синтез веществ на основе смешанно-лигандных МК и органических солей, одновременно демонстрирующие как рост стимулирующие, так и фунгицидные свойства и установление особенностей их строения считается одной из важнейших задач сегодняшнего дня.

На сегодняшний день применение современных инновационных технологий для дальнейшего увеличения продуктивности, в частности создание эффективных препаратов для ускорения роста и увеличения урожайности сельхозрастений представляет собой важную задачу для всего мира. Для создания таких препаратов имеет большое значение использование в качестве исходных веществ (лигандов) простых по строению, дешёвых и коммерчески доступных веществ, одновременно ускоряющие рост и увеличивающие продуктивность растений.

В нашей стране с целью развития химической промышленности особое внимание уделялось созданию эффективных стимуляторов и фунгицидных препаратов и были достигнуты определённые успехи в увеличении урожайности основных сельхозкультур и защите растений от фитопатогенных микроорганизмов. В частности, созданы стимуляторы роста «Хосил», «Мадад», «ТЖ-85» и др., характеризующиеся достаточно высокой биологической активностью. Однако, глобальное изменение климата, в частности, Аральская экологическая катастрофа, отрицательно влияют на урожайность основных сельхозкультур, увеличивают количество вредных фитопатогенных микроорганизмов, что требует разработки новых разновидностей более продуктивных препаратов. Для решения подобных проблем в третьем направлении Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан отмечается необходимость «принятия системных мер по смягчению негативного воздействия глобального изменения климата и высыхания Аральского моря на развитие сельского хозяйства и жизнедеятельности населения». ¹ Среди этих мер, в частности, особое значение приобретает создание высокоэффективных средств защиты растений и разработка новых и дешёвых препаратов для повышения урожайности сельхозкультур.

Данное диссертационное исследование в определённой степени способствует выполнению задач, Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года №3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», от 17 января 2018 г. №3479 «О мерах по стабильному обеспечению отраслей

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

экономики страны востребованными видами продукции и сырья», Указе Президента Республики Узбекистан №УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики V. «Сельское хозяйство, биотехнология, экология и защита окружающей среды».

Обзор международных научных исследований по теме диссертации².

Научные исследования, направленные на синтез комплексов карбоновых кислот с биометаллами, определение их пространственных структур, взаимосвязи «биоактивность-строение», осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе: в Институте фармацевтических наук и исследований Дели (Индия), Институте неорганической химии Аахенского университета (Германия), Институте общей и неорганической химии, Московском государственном университете (Россия), университете Токио (Япония), Лондонском Королевском институте (Великобритания), Инженерно-техническом институте (Китай), университете Ягеллон (Польша), Институте Биоорганической химии (Узбекистан).

В результате исследований по изучению строения комплексов карбоновых кислот с биометаллами и их биологической активности, в мире получен ряд результатов, в том числе: осуществлен синтез хелатных комплексов металлов, определены их пространственная структура и плотность заряда (Институт неорганической химии Аахенского университета, Германия); синтезированы координационные соединения со смешанными лигандами в присутствии карбоксилатов (Институт общей и неорганической химии, Московский государственный университет, Россия); синтезированы комплексы на основе биометаллов, установлены молекулярные и кристаллические структуры, а также их биоактивность (Лондонский Королевский институт, Великобритания); получены координационные соединения карбоновых кислот полимерного типа (Инженерно-технический институт, Китай); получены комплексы металлов с производными феноксиуксусной кислоты и определены разновидности их координации (университет Ягеллон, Польша); получены препараты - стимуляторы роста растений на основе микроэлементов, арил-, гетерилкарбоновых кислот и моноэтаноламина (Институт биоорганической химии, Узбекистан).

В мире по металлическим комплексам карбоновых кислот и повышению их биологической активности осуществлен ряд исследований, в том числе, по нижеследующим приоритетным направлениям: определение факторов, контролирующих координацию лигандов к центральному катиону металла в

² Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен на материалах <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> и других источников.

комплексах; синтез биоактивных устойчивых хелатных соединений со смешанными лигандами; получение биологически активных веществ на основе хелатных соединений и определение механизма действия; разработка экологически чистых, дешевых по себестоимости и высокоэффективных при низких концентрациях препаратов.

Степень изученности проблемы. Результаты анализа литературных данных показывают, что исследования по получению смешанно-лигандных МК на основе простейших монопроизводных БК и ЭА не проводились. Однако, существуют много работ, которые посвящены синтезу координационных соединений только с производными БК или ЭА, а также разнолигандные комплексы с участием других соединений. В настоящее время изучением координационных соединений занимаются многие лаборатории различных стран мира. Например, учёные из Аахенского университета Германии во главе с профессором У. Энглертом, Панджабского университета Индии во главе с профессором С. Кумаром, Китайского университета науки, технологий и искусства под руководством профессора Г.К. Ли и другие.

В странах СНГ синтезом и изучением свойств смешанно-лигандных комплексов металлов занимаются достаточно много научных коллективов, в частности, учёные из Института физики НАН Азербайджана, группа профессора Ю.М. Чумакова из Института прикладной физики АН Молдовы, а актуальные проблемы химии кластерных и супрамолекулярных соединений изучаются в лаборатории члена-корреспондента РАН Федина В.П. из Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск) и др.

В нашей республике синтезом, установлением строения и изучением свойств координационных соединений занимаются учёные школы академика Парпиева Н.А., группы профессоров Шарипова Х.Т., Шабилалова А.А., Азизова Т.А. и др.

В последние годы в Институте биоорганической химии академиком Б.Т. Ибрагимовым и его учениками осуществлены синтезы более 300 новых комплексных соединений, строение которых установлено с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА).

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии и Института биоорганической химии АН РУз по прикладному проекту ФА-А12-142 «Получение эффективных ресурсосберегающих стимуляторов, разработка технологии безопасных средств защиты растений и их применение» (2015-2017 годы) и по международному проекту M/UZ-GER 58/2013 «Поиск новых высокоэффективных стимуляторов роста растений на основе металлокомплексов арил- и гетерилкарбоновых кислот» (2014-2015 годы).

Целью исследования является синтез смешанно-лигандных МК на основе простейших монопроизводных БК и ЭА, получение новых

соединений в виде монокристаллов, выяснение специфических особенностей в их строении и определение биологической активности на примере некоторых металлокомплексов.

Задачи исследования:

синтез при одинаковых условиях МК;
установление деталей структуры полученных продуктов современными физическими методами;
определение особенностей молекулярной и кристаллической структуры полученных соединений методом РСА;
определение антимикробной и рост стимулирующей активности на примере некоторых веществ.

Объектами исследования являются изомеры нитробензойной кислоты (НБК), аминокислоты (АБК), гидроксibenзойной кислоты (ГБК), моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и триэтаноламин (ТЭА), соли различных металлов, а также продукты синтеза, полученные на их основе.

Предметом исследования выбраны молекулярные и кристаллические структуры синтезированных продуктов, специфические особенности структур и биологические активности полученных веществ.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы элементный анализ, масс-, ИК-Фурье-спектрометрия, одновременная термогравиметрия и калориметрия, порошковый и монокристалльный РСА, а также определение антимикробной и рост стимулирующей активности.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы 31 новых соединений (26 из них МК), подготовлены их монокристаллы, молекулярное и кристаллическое строение определено методом РСА;

впервые синтезирован МК с расположением молекул ДЭА в координационной сфере по схеме *mer*-изомера;

впервые дополнительно к 5 типам координационных полимеров п-АБК (ПАБК), зарегистрированным в Кембриджском банке структурных данных (КБСД), получены ещё 3 соединения с новым способом полимеризации;

доказано существование среди МК уникального типа изоморфизма, при котором два соединения сохраняют изоструктурность даже после одновременной замены одного металла на другой и аниона на его геометрический изомер;

выявлено, ассоциирование катионов и анионов в димеры с помощью одинаковых межмолекулярных водородных связей или синтоном с графсетом $R^2_2(9)$ во всех четырёх органических солях, образующихся между монопроизводными БК и ЭА;

доказана возможность существенного усиления биоактивности получаемых препаратов путем приготовления МК, особенно смешанно-лигандных координационных соединений.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Комплексными исследованиями установлены особенности формирования при одинаковых условиях реакции МК или органических

солей из водно-спиртовых растворов, содержащих основной и вспомогательный лиганд, а также соли различных металлов, выявлена специфика и особенности строения полученных соединений, что позволяет повысить надежность и эффективность их синтеза в лабораторных и производственных условиях;

для усиления биологического действия (в том числе для придания водорастворимости) разработан метод приготовления супрамолекулярных комплексов между лигандами, если они относятся к кислотам и основаниям, что является новым практическим вкладом в развитие механизмов синтеза данных соединений;

практически доказана принципиальная возможность приготовления препаратов на основе МК, одновременно демонстрирующих различные типы биологического действия, например, защищающие растения от патогенных микроорганизмов и стимулирующие их рост.

Достоверность результатов исследования обосновывается необходимой статистикой и повторяемостью результатов проведенных экспериментов и тем, что строения полученных соединений определены методом РСА, который считается абсолютно объективным методом установления структуры химических веществ. Критериями правильности определения структур служат близость значений R-факторов нулю, которые обычно находились в интервале меньше 10% (за исключением одной структуры с кристаллами плохого качества, причем R-факторы расшифрованных в данной диссертации структур существенно ниже этого значения).

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость полученных результатов исследования заключается в установлении зависимости типа и параметров (состава и строения) полученных соединений от степени конкуренции между лигандами для оккупации мест в координационной сфере и типа соли металла, а также в выяснении особенностей их строения.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке метода улучшения биологического действия малоактивных органических веществ на модельных соединениях, а также в предложении на его основе целого класса новых веществ, одновременно обладающих как рост стимулирующими, так и фунгицидными свойствами.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных при синтезе, установлении строения и биологической активности МК и органических солей:

строения 31 синтезированных соединений включены в международную базу данных в Англии (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>). В результате внесённые в базу новые вещества используются при синтезе аналогичных веществ;

сведения по составу и строению полученных соединений были использованы для получения и физико-химического анализа МК в статьях,

опубликованных в 24 зарубежных журналах с высокими импакт-факторами (RSC Advances, 2016, V.6, №2, Journal Impact Factor, IF 3,108; Inorganic Chimica Acta, 2016, V.444, Journal Impact Factor, IF 2,002; Zeitschrift für Kristallographie 2016, V.231, Journal Impact Factor, IF 1,31, Coordination Chemistry Reviews, Volume 348, 2017, IF-14.499, Polyhedron, 2017, V.130, IF-2.28, New Journal of Chemistry, 2017, I.20, IF-3.201, Acta Crystallographica Section C, 2018, C74, IF-0.903, Journal of Molecular Structure, 2018, V.1163, IF-2.011, Transition Metal Chemistry, 2018, V.43, IF-1.016, Polyhedron, 2018, V.139, IF-2.067, Inorganic Chimica Acta, 2018 V.469, IF-2,43, Acta Crystallographica Section E, 2019, E75, IF-0.502, Journal of Molecular Structure, 2019, Volume 1176, IF-2.12 и др.);

метод получения новых смешанно-лигандных металлокомплексов был использован в проекте ФА-Ф7-012 «Синтез смешанно-лигандных координационных соединений ряда металлов с полифункциональным действием, особенности строения, реакционные способности и научные основы их биологических свойств» для создания новых смешанно-лигандных координационных соединений с рост стимулирующей активностью (справка №4/1255-2804 Академия Наук Республики Узбекистан от 25 октября 2019 года). В результате разработанный метод служил основой для создания препаратов, ускоряющие рост растений;

органические соли и смешанно-лигандные МК внедрены на хлопковых полях Навоийской и Хорезмской областей (справка с номером №05/Т-8-3256 от Министерство сельского и водного хозяйства Республики Узбекистана от 25 октября 2019 года). В результате препараты позволили существенно ускорить рост хлопчатника и увеличить урожайность от 5 до 15%.

Апробация результатов исследования. Результаты настоящих исследований докладывались и обсуждались в 27 научно-практических конференциях, в том числе в 8 международных и в 19 республиканских, а также на научных семинарах ИОНХ, ИБОХ и химфаке НУУ.

Опубликованность результатов. По материалам диссертационной работы опубликовано 47 научных работ, в том числе 13 статей в международных и 7 в республиканском журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (DSc) диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, девяти глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 185 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, а также объекты и предмет исследования, приведено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований,

обоснованы достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

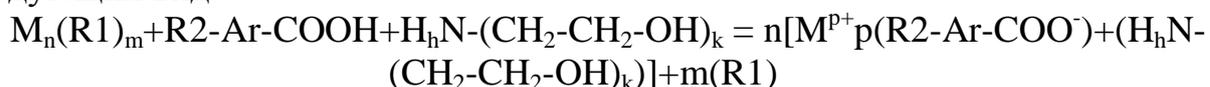
В первой главе диссертации «**Строение и биологическая активность координационных соединений (металлокомплексов)**» и во второй главе «**Свойства нитро-, amino- и гидроксibenзойных кислот и этаноламинов. Смешанно-лигандные металлокомплексы и органические соли на основе этих веществ**» проводится обзор литературы. Анализируются современные данные по строению и биологической активности МК, свойствам производных БК и ЭА, структуре смешанно-лигандных МК и органических солей на их основе. Рассмотрены изомерия, полиморфизм, изоморфизм, биологическая активность и строение смешанно-лигандных МК и органических солей на основе монопроизводных БК и ЭА.

Третья глава диссертации под названием «**Получение металлокомплексов, методы установления их строения и биологических свойств**» посвящается описанию объектов исследований, процесса синтеза МК, методов установления структуры, таких как элементный анализ, ИК-Фурье-спектрометрия, масс-спектрометрия, термический анализ и РСА, а также методики определения фунгицидной и рост стимулирующей активности. Объектами исследований являются различные соли металлов, изомеры НБК (ПНБК – *n*-НБК; ОНБК – *o*-НБК; МНБК – *m*-НБК), АБК (ПАБК – *n*-АБК; ОАБК – *o*-АБК; МАБК – *m*-АБК) и ГБК (ПГБК – *n*-ГБК; ОГБК – *o*-ГБК; МГБК – *m*-ГБК), а также все три ЭА (МЭА, ДЭА и ТЭА).

Во всех экспериментах по синтезу реакционная среда содержала соль металла (М), определённый изомер производного БК – НБК, АБК или ГБК (L1) и один из ЭА (L2). Теоретически из растворов может формироваться требуемый смешанно-лигандный комплекс M(L1+L2), металлокомплекс только с основным лигандом L1 - M(L1), комплекс только с аминспиртом L2 - M(L2), супрамолекулярный комплекс (соль) с аминспиртом во внешней сфере - M(L1)+L2, комплекс такого же типа с кислотой во второй сфере - M(L2)+L1, клатрат смешанно-лигандной комплексной молекулы с одним из лигандов - M(L1+L2)+L1 или M(L1+L2)+L2, а также органическая соль на основе лигандов L1+L2, кристалл L1 и соль металла.

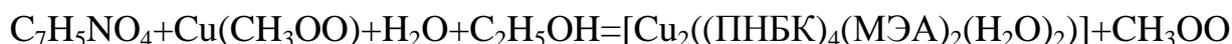
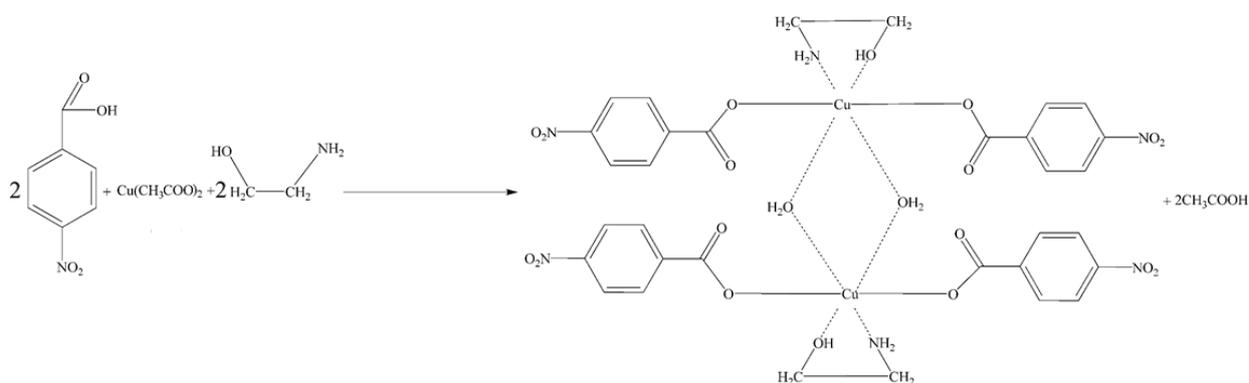
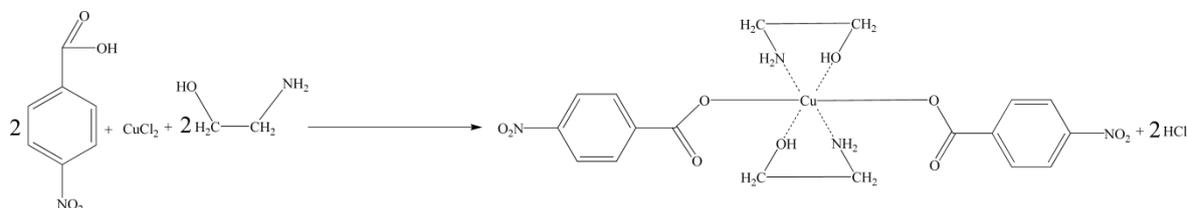
Конечно, вероятность образования этих типов соединений зависит от условий реакции, химической природы и стереохимии лигандов L1 и L2, а также типа использованной соли металла. В проведённых в диссертации свыше 1000 экспериментах по синтезу были получены соединения, относящиеся ко всем указанным типам. Однако, для нас представляли практический интерес те эксперименты, в которых образовались новые металлокомплексы, особенно смешанно-лигандные.

Формула синтеза смешанно-лигандных металлокомплексов имеет следующий вид:



где R1 – кислотный остаток; R2 – NO₂, NH₂ или OH; h=3-k.

В четвёртой главе диссертации «**Металлокомплексы на основе нитробензойных кислот и этаноламинов**» приводятся результаты синтеза и установления строения МК на основе НБК и ЭА. МК МНБК и ПНБК с ТЭА, а также ряд других МК были включены и подробно обсуждены в PhD диссертации автора, поэтому они не включены в данную работу.



На основе ПНБК в диссертации получены 2 смешанно-лигандные комплексы меди с МЭА. Синтез этих комплексов осуществлялся следующим образом. Из растворов, содержащих соль $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, ПНБК и МЭА получен мооядерный смешанно-лигандный комплекс, в то время как из раствора $Cu(CH_3OO)_2$ и тех же лигандов - биядерный разнолигандный комплекс.

На примере только этих соединений интерпретируются их ИК-Фурье и масс-спектрометры, анализируются ТГ-ДСК-кривые. В связи с тем, что строение всех 31 синтезированных соединений установлено методом РСА, для остальных структур основное внимание уделено описанию строения, исходя из рентгеноструктурных данных.

Так, в кристаллах мооядерного комплекса $[Cu((ПНБК)_2(МЭА)_2)]$ ионы $Cu(II)$ расположены в центрах инверсии. Они координируют двух молекул МЭА хелатно через атомы азота и кислорода (рис.1а). К ним присоединены ещё две молекулы ПНБК монодентатно с помощью атома кислорода карбоксильной группы, которая находится в карбоксилатной форме для компенсации положительного заряда ионов меди. Карбоксилатная группа не копланарна с бензольным циклом – соответствующий диэдральный угол составляет 25.28° . Нитрогруппа наклонена относительно ароматического ядра на 11.51° .

Координационный полиэдр иона меди сильно искажённый октаэдр из-за эффекта Яна-Теллера. В экваториальной плоскости находятся атом кислорода ПНБК и атом азота МЭА с длинами связи около $2.000 \pm 0.03 \text{ \AA}$, в то время как апикальные позиции занимают атомы кислорода МЭА с длиной связи $2.552(4) \text{ \AA}$. Самое большое отклонение от 90° имеют углы O5-Cu-N2 ($76.20(13)$) и O5-Cu-N2(1-x, 1-y, -z) ($103.80(13) \text{ \AA}$). Анализ длин связей и валентных углов программой MOGUL, интегрированной в комплекс MERCURY, свидетельствует об отсутствии необычных геометрических параметров.

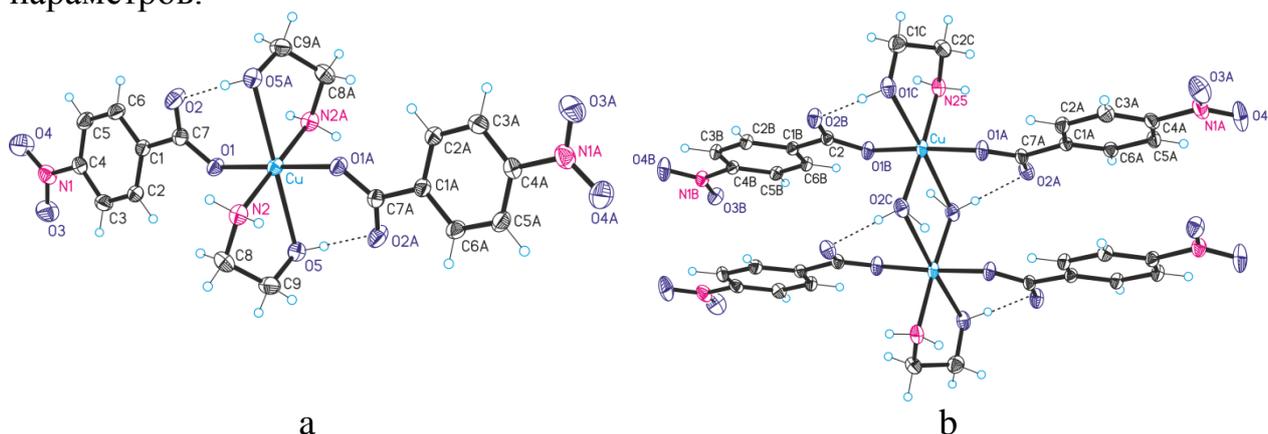


Рис.1 Строение комплексной молекулы в соединении $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2(\text{МЭА})_2)]$ (a) и $[\text{Cu}_2((\text{ПНБК})_4(\text{МЭА})_2(\text{H}_2\text{O})_2)]$ (b). Пронумерованы атомы симметрически независимой части молекулы. Эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов показаны с вероятностью 30%.

Существует сильная внутримолекулярная Н-связь между скоординированной гидроксильной группой МЭА и нескоординированным атомом кислорода карбоксилатной группы ПНБК, замыкающая шестичленный цикл с граф-сетом $S^1_1(6)$.

Итак, соединение $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2(\text{МЭА})_2)]$ представляет собой смешанно-лигандный моноядерный комплекс Cu(II) с ПНБК и МЭА состава 1:2:2, который поддерживается сильной внутримолекулярной Н-связью. В комплексной молекуле имеются две донорные группы для Н-связей – гидроксильная группа O5-H и аминогруппа N2-H2. Гидроксильная группа выступает в качестве донора только во внутримолекулярной Н-связи, в то время как оба водорода атома азота молекулы МЭА вовлечены в межмолекулярные Н-связи с атомами O1 и O5 комплексной молекулы, полученной от исходной трансляции в направлении оси x. Атомы кислорода нитрогруппы, не участвуют в водородных связях. Довольно большое расстояние 4.781 \AA между центроидами параллельно расположенных ароматических циклов свидетельствует об отсутствии заметного стекинг-взаимодействия. Поэтому упаковку в кристаллическую структуру определяет пара centrosymmetric Н-связей аминогруппы МЭА, генерирующие колонки, параллельные направлению оси x (рис.2а).

Нами полученный биядерный смешанно-лигандный комплекс Cu(II) с формулой $[\text{Cu}_2((\text{ПНБК})_4(\text{МЭА})_2(\text{H}_2\text{O})_2)]$ (рис.1b) имеет много общего с

моноядерным координационным соединением. Место одной из двух хелатных молекул МЭА в моноядерном комплексе занимают теперь две молекулы воды, которые своими связями объединяют два координационных центра на основе ионов меди. Центр инверсии расположен между этими молекулами воды и двумя ионами меди. Поэтому каждый ион меди координирует хелатно одну молекулу МЭА и монодентатно две молекулы ПНБК. Состав биядерного медного аквакомплекса с МЭА и ПНБК – 2:2:2:4.

В комплексе $[\text{Cu}(\text{ДЭА})_2](\text{ПНБК})_2$ ионы Cu^{2+} расположены на центрах инверсии (рис.2b). Поэтому две симметрически связанные молекулы ДЭА, тридентатно связываясь к атомам металла через 2 атома кислорода и атом азота, заполняют координационную сферу. Эта наиболее часто встречающийся способ координации ДЭА с координационным числом 6 атома металла. Длины связей атома меди имеют значения 1.9887(2); 2.1207(2) и 2.2453(2) Å для связей с атомами N2, O6 и O5, соответственно. Удлинение связи Cu1-O5 до величины 2.24 Å объясняется влиянием эффекта Яна-Теллера. Значения ортогональных валентных углов находятся в интервале 82.08(1)-97.92(1)°. Геометрические параметры центрального атома свидетельствуют о том, что координационным полиэдром ионов меди является искаженный октаэдр.

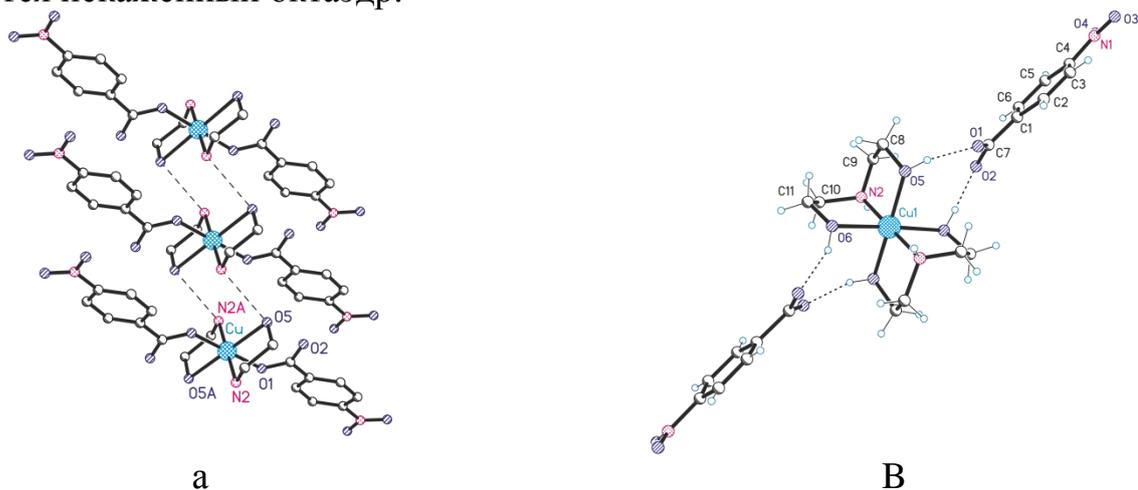


Рис.2. Образование колонок в направлении оси x в кристаллической структуре $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2(\text{МЭА})_2)]$ (проекция на плоскость xOy , Н-связи показаны прерывистыми линиями) (a) и структура соединения $[\text{Cu}(\text{ДЭА})_2](\text{ПНБК})_2$ (b).

Из реакционной среды, содержащей соль определённого металла (М), основной лиганд ОНБК (L1) и вспомогательный лиганд ДЭА (L2) получены 5 соединений совершенно различного типа строения. Примечательно, что при каждом изменении соли металла, образуется соединение нового типа (рис.3). Кроме того, удалось получить соединения типа $\text{M}(\text{L1})$ и L1 в виде полиморфных модификаций путём варьирования температуры осаждения.

Полученный нами биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{ОНБК})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{EtOH})_2$ образуется при использовании соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Данное соединение характеризуется нейтральной центросимметричной димерной молекулой в

форме «китайского фонарика». В ней два иона меди соединяются четырьмя бидентатными карбоксилатными анионами, образуя квадратное основание из четырех атомов кислорода вокруг каждого иона металла. Апикальные позиции координационного многогранника в форме квадратной пирамиды заняты молекулами воды, которые имеют слегка удлиненные из-за эффекта Яна-Теллера длины связей (рис.4).

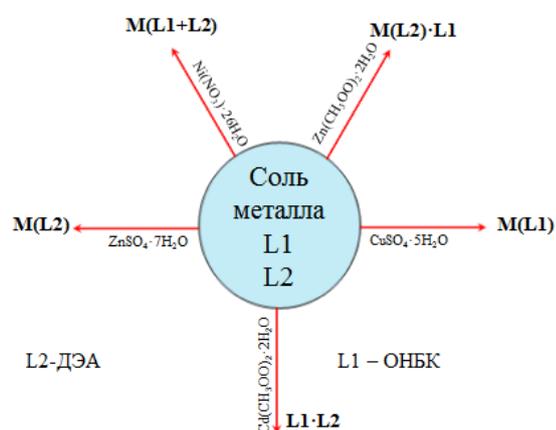


Рис.3. Образование из растворов ОНБК и ДЭА соединений различного типа при изменении соли металла

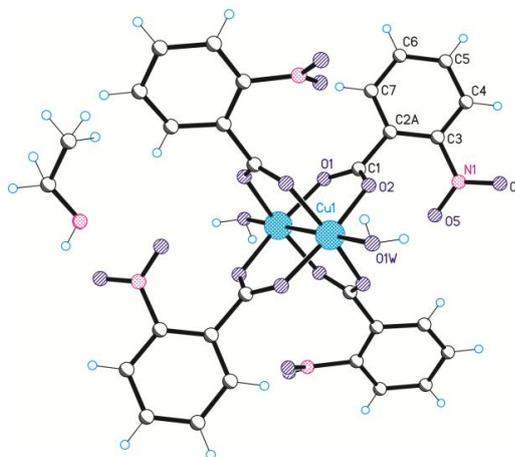


Рис.4. Комплекс $[Cu_2(OHBK)_4(H_2O)_2]$.

МК $[Zn(ДЭА)_2](SO_4)(H_2O)$ формируется при использовании нами соли $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Асимметрическая часть моноклинной элементарной ячейки содержит один комплексный ион, SO_4 -анион и одну молекулу воды, т.е. основной лиганд не участвует в построении кристаллической структуры. Две молекулы ДЭА скоординированы центральным атомом тридентатно (рис.5).

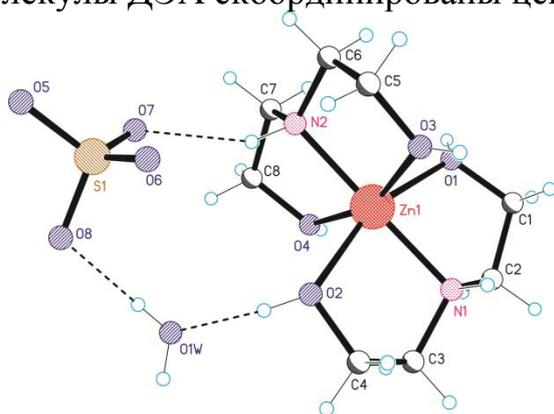


Рис.5. Комплекс $[Zn(ДЭА)_2](SO_4)(H_2O)$ с *mer*-распределением молекул ДЭА.

Координация осуществляется путем меридионального (*mer*) распределения лигандов. Поэтому расстояния между атомами кислорода одних и тех же молекул ДЭА равны $4,270 \pm 0,020 \text{ \AA}$., которые существенно больше, чем в случае лицевого (*fac*) распределения (рис.6). Координационным полиэдром Zn-иона является искаженный октаэдр. Обе молекулы ДЭА находятся в нейтральной форме. Компенсация заряда ионов металла происходит за счет локализации SO_4 -анионов во второй координационной сфере.

В комплексе $[\text{Zn}(\text{ДЭА})_2](\text{ОНБК})_2$ компенсация положительного заряда центрального атома происходит за счёт локализации во внешней сфере молекул ОНБК в бензоатной форме, т.е. теперь позиции анионов SO_4 оккупированы молекулами ОНБК (рис.6).

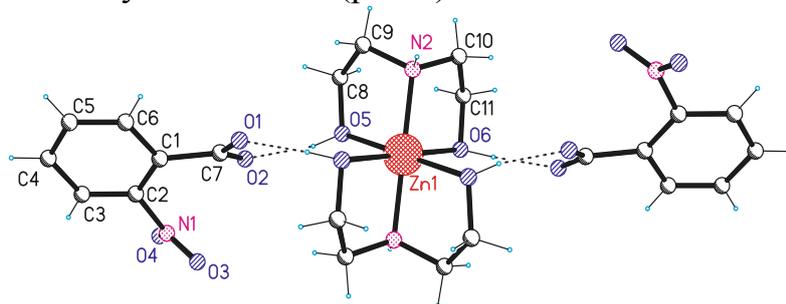


Рис.6. *Fac*-распределение молекул ДЭА в координационной сфере иона цинка в соединении $[\text{Zn}(\text{ДЭА})_2](\text{ОНБК})_2$

Однако, в данном соединении молекулы ДЭА *fac*-распределены, при котором гидроксильные группы молекулы ДЭА сближены до расстояния 3.11 напротив 4.27 Å в *mer*-изомере.

Анализ КБСД свидетельствует, что во всех многочисленных МК с участием ДЭА реализуется *fac*-распределение.

В связи с этим нами впервые получен МК с *mer*-распределением молекул ДЭА в координационной сфере.

При использовании нами соли $\text{Ni}(\text{NO}_3) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ из раствора осаждался смешанно-лигандный комплекс $[\text{Ni}(\text{ДЭА})_2(\text{ОНБК})_2]$. Анализ литературных данных показал, что до сих пор не получены разнолигандные комплексы на основе ДЭА и ароматических карбоновых кислот. Поэтому нами полученный комплекс является первым представителем данной группы МК. В этом соединении ионы никеля координируют 2 молекулы ОНБК и такое же количество молекул ДЭА и формируют слегка искажённый октаэдр. Лиганды используют свои координирующие возможности не полностью, оставляя по одной свободной донорной группе (Рис.7).

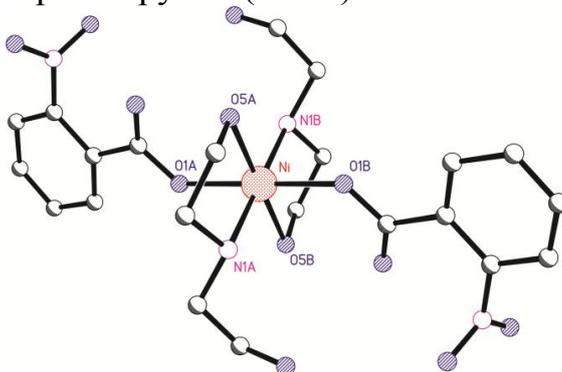


Рис.7. Строение смешанно-лигандного комплекса никеля с ОНБК и ДЭА.

Молекулы лигандов одного типа занимают *транс*-позиции. ДЭА-молекулы найдены в нейтральном состоянии, поэтому молекулы ОНБК находятся в бензоатной форме для нейтрализации заряда иона металла.

При увеличении температуры формирования свыше 40°C вместо комплекса $[\text{Cu}_2(\text{ОНБК})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{EtOH})_2$ образуется в соответствии с «Правилom Ибрагимова» несольватное соединение, в котором сохраняется структура комплексной молекулы.

В пятой главе диссертации под названием «Металлокомплексы на основе аминокислот и этаноламинов» приводятся результаты синтеза, установления строения МК на основе изомеров АБК и ЭА.

Всего нами синтезировано 8 соединений, в том числе 6 соединений ПАБК и по одной ОАБК и МАБК. В отличие от НБК, АБК, особенно ПАБК, легко образуют полимерные МК, в которых молекулы лигандов выступают в качестве моста для сшивания ионов металла через карбоксильную и аминогруппу. В связи с этим больше половины нами полученных МК ПАБК представляют собой координационные полимеры.

Из растворов, содержащих соль металла, ПАБК и ДЭА синтезированы 6 новых соединений, 4 из которых представляют собой координационные полимеры (**1-4**), а 2 – дискретные МК (**5** и **6**) (рис.8).

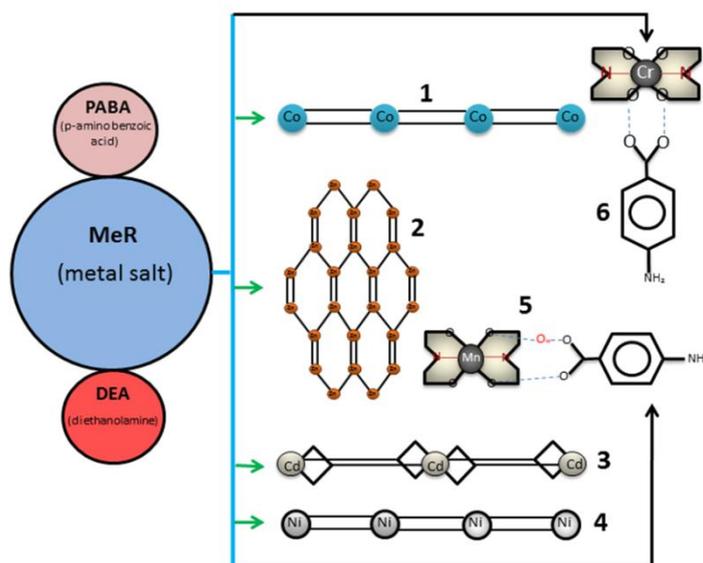


Рис. 8. Синтез новых соединений из растворов, содержащих соль металла, ПАБК и ДЭА. Для соединений 1 и 2 молекулы ПАБК показаны прямыми линиями, сшивающими соседние ионы металла.

В полимере **1** состава $[\text{Co}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{H}_2\text{O})$ две антипараллельно расположенные молекулы ПАБК сшивают соседние ионы Co в бесконечные колонки с помощью координационных связей карбоксильной и аминогруппы, причем обе связи монодентатные. Полимер никеля **4** оказался изоморфным полимеру **1** (рис.9).

Соединение **2** состава $[\text{Zn}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})$ представляет собой 2-D полимер, в котором чередующиеся моно- и бимолекулярные связи молекул ПАБК, аналогичные связям в предыдущем соединении, образуют шестичленные циклы (рис.10).

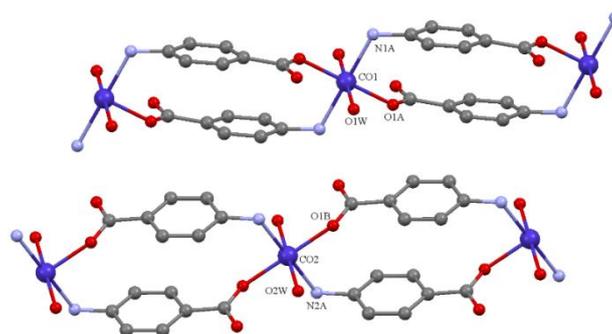


Рис.9. Структура координационного полимера $[\text{Co}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n(\text{H}_2\text{O})$.

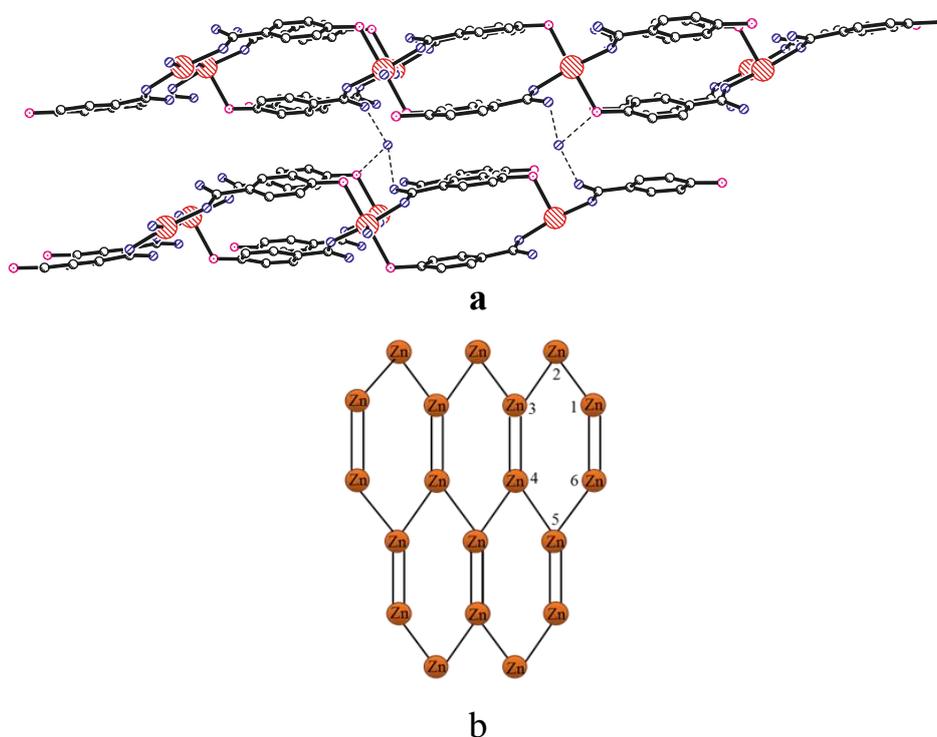


Рис.10. Структура независимого фрагмента координационного полимера $[\text{Zn}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})$ (а) и его схематическое изображение (б).

В координационном полимере **3** состава $[\text{Cd}(\text{ПАБК})_2(\text{H}_2\text{O})]_n(\text{H}_2\text{O})_2$ атом металла и координированная молекула воды расположены на двойной оси. Следовательно, ион металла координирует две симметрично связанные молекулы ПАБК посредством карбоксилатных групп и соединяет через атомы азота другие две молекулы лиганда, полученные с помощью операций симметрии. Следует отметить, что координация молекул лиганда через карбоксилатную группу происходит бидентатно, увеличивая координационное число иона кадмия до семи (рис. 11а).

При последующих проведенных нами исследованиях был найден ещё один новый тип координационного полимера ПАБК с участием атомов хлора, в котором 1-D полимер образуется мономолекулярной сшивкой двух типов атомов цинка. К первому типу тетраэдрических ионов цинка

скоординированы 2 атома хлора и 2 атома азота молекулы ПАБК, в то время как ко второму типу ионов цинка монодентатно связаны 2 молекулы воды и 2 карбоксилатные группы молекул ПАБК (рис.11b).

Соединения **5** и **6** представляют собой соли, в которых внутренняя координационная сфера полностью оккупирована двумя молекулами ДЭА, а молекулы ПАБК в бензоатной форме вытеснены во внешнюю сферу (рис. 8).

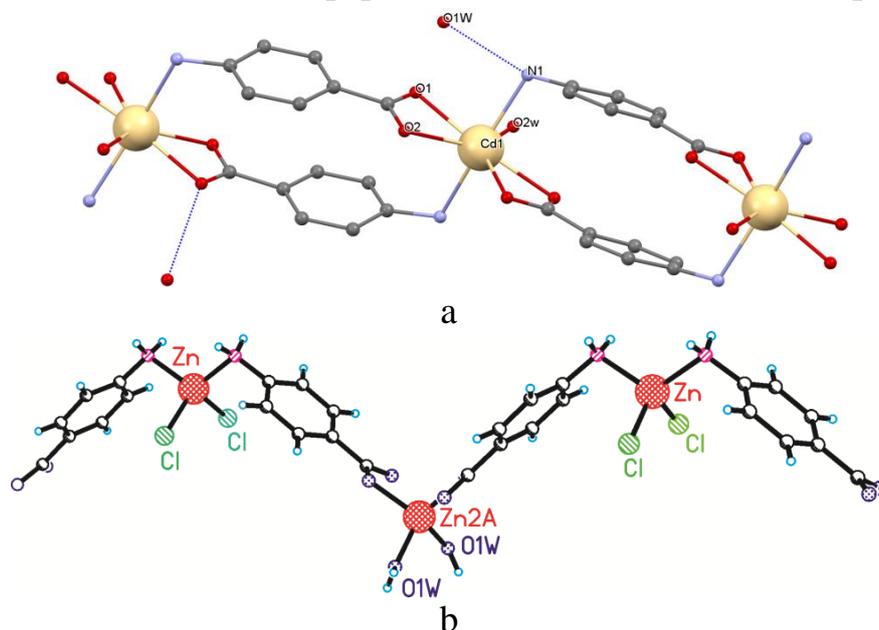


Рис. 11. Структура координационного полимера $[Cd(PABK)_2(H_2O)]_n(H_2O)_2$ (a) и $[Zn_2(PABK)_2(H_2O)_2Cl_2]_n$ (b)

Таким образом, в нашей работе установлено существование 4 новых типов координационных полимеров ПАБК, только в одном из которых в построении полимерной цепочки участвуют другие лиганды (атомы хлора). Анализ данных литературных источников показал, что до проведения нашего исследования в банке было зарегистрировано 5 типов полимера с участием только ПАБК.

Конкурентная координация из раствора, содержащего $Sr(NO_3)_2$, ОАБК и ТЭА решается в пользу последнего, поскольку 2 молекулы ТЭА тетрадентатно связываются с центральным ионом, выталкивая двух молекул ОАБК во вторую сферу. ЭА также выходит победителем при оккупации мест во внутренней сфере в случае $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, МАБК и ДЭА.

В шестой главе диссертации «**Металлокомплексы на основе гидроксibenзойных кислот и этаноламинов**» приводятся результаты синтеза, установления строения МК на основе изомеров ГБК и ЭА.

Всего в нашей работе было синтезировано 8 соединений, в том числе 4 МК на основе ПГБК, 2 МК - ОГБК, а также 2 МК - МГБК.

Из раствора, содержащего соль $Cd(CH_3OO)_2$, ПГБК и МЭА нами был синтезирован смешанно-лигандный комплекс $[Cd(ПГБК)_2(МЭА)_2]$, в котором ион кадмия расположен на оси второго порядка (рис.12). ПГБК бидентатно скоординирована через карбоксилатную группу. МЭА хелатно связан к иону металла с помощью атомов азота и кислорода. В результате

симметрического преобразования двойной оси к иону кадмия окажутся связанными 4 молекулы лигандов с координационным числом восемь. Координационный полиэдр трудно описывается известными многогранниками, но приблизительно находится между двухшапочной тригональной призмой и свернутым кубом. Длины связей и валентные углы имеют обычные значения за исключением межатомного расстояния Cd-O4. Программа MOGUL комплекса MERCURY свидетельствует о том, что это межатомное расстояние 2.521(3) Å длиннее на 0.132 Å по сравнению со средним значением.

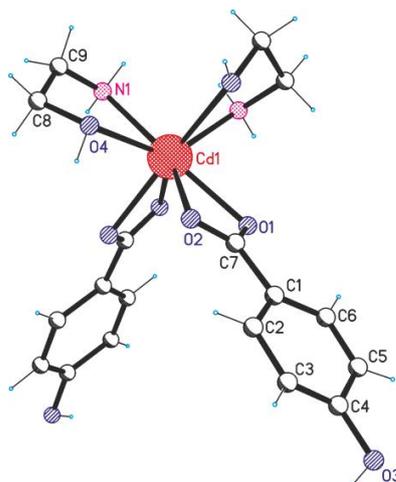


Рис.12. Структура смешанно-лигандного комплекса кадмия с ПГБК и МЭА.

Проведенный нами синтез из среды, содержащей соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ПГБК и ТЭА, приводит к образованию смешанно-лигандного комплекса с формулой $[\text{Cu}_2(\text{ПГБК})_2(\text{ТЭА})_2][\text{Cu}(\text{ТЭА})_2](\text{H}_2\text{O})$, в то время как замена соли на $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ формирует супрамолекулярный комплекс (соль) состава $[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2](\text{ПГБК})_2$. Cu-комплекс состоит из трёх компонент – биядерной разнолигандной комплексной молекулы, монолигандной моноядерной комплексной молекулы и двух молекул воды. Биядерная комплексная молекула расположена на центре симметрии и две молекулы ТЭА тетрадентатно координированы к двум ионам меди. К каждому иону меди присоединены по одной молекуле ПГБК монодентатно через карбоксильные группы. Координационные полиэдры - вытянутые тетрагональные бипирамиды из-за эффекта Яна-Теллера. В моноядерной комплексной молекуле две молекулы ПГБК тридентатно координированы атомом меди (рис.13).

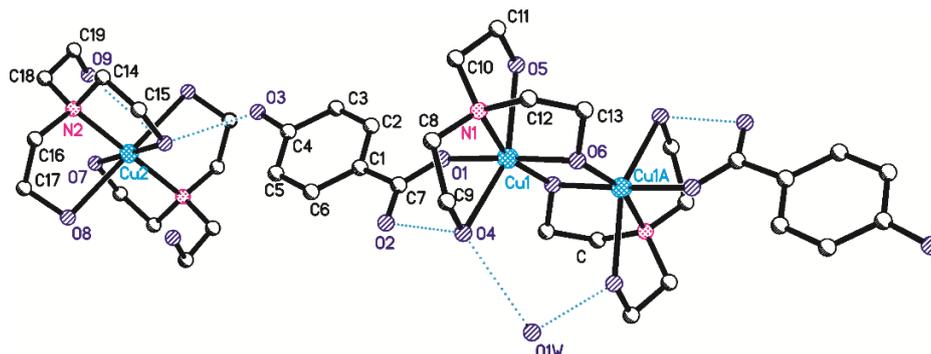


Рис.13. Структура комплекса меди с ПГБК и ТЭА.

Ni-комплекс состоит из двух компонент – монолигандной комплексной молекулы и двух молекул ПГБК в бензоатной форме. В комплексной молекуле 2 молекулы ТЭА тридентатно координированы к центральному иону никеля. Координационный полиэдр – слегка искажённый октаэдр (рис.14а). Специфической особенностью медного комплекса является существование в одном соединении двух компонент, которым характерны как моноядерное, так и биядерное, как монолигандное, так и разнолигандное строение, а также как тетрадентатная, так и тридентатная координация. Примечательно, что моноядерная компонента в медном комплексе и комплексный ион в Ni-комплексе имеют аналогичное строение.

При проведенном нами синтезе из растворов $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ПГБК и МЭА образуется супрамолекулярный комплекс состава $[\text{Co}(\text{МЭА})_3](\text{ПГБК})(\text{МЭА})$, в котором 3 хелатно скоординированные молекулы МЭА разупорядочены по двум положениям с заселенностью позиций 50:50. Одна из скоординированных молекул МЭА депротонирована. Координационный полиэдр – искажённый октаэдр (рис.14b). Во внешней сфере расположена одна молекула ПГБК в бензоатной форме и одна молекула МЭА в нейтральном состоянии, т.е. специфической особенностью данного соединения является оккупация внешней сферы как основным, так и вспомогательным лигандом.

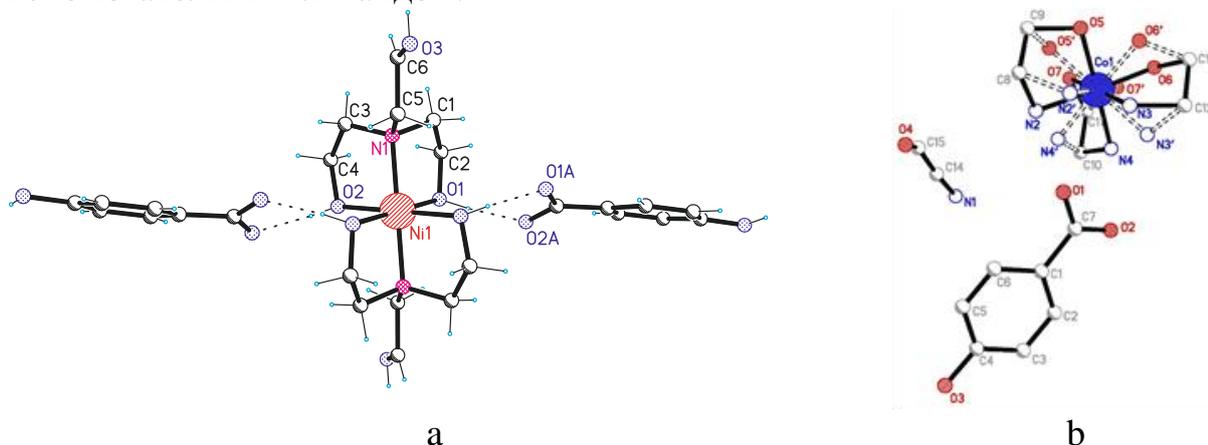


Рис.14. Строение комплекса никеля с ПГБК и ТЭА (а) и соединения $[\text{Co}(\text{МЭА})_3](\text{ПГБК})(\text{МЭА})$ (b).

В другом полученном нами соединении $[\text{Co}(\text{ОГБК})_2](\text{МЭА})_2$ две молекулы салициловой кислоты бидентатно скоординированы ионом кобальта с помощью атомов кислорода гидроксильной и карбоксилатной группы с замыканием шестичленных циклов. Ионы Со имеют плоско-квадратную координацию.

Две молекулы МЭА занимают места во внешней координационной сфере и имеют Н-связи с комплексной молекулой (рис.15).

Это один из немногих случаев, когда основной лиганд выигрывает в конкуренции между вспомогательным и основным лигандом.

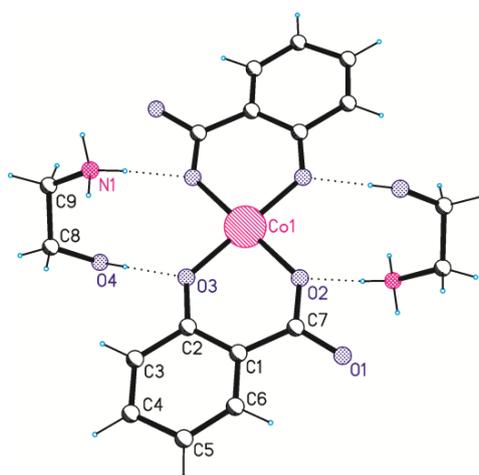


Рис. 15. Структура комплекса $[\text{Co}(\text{ОГБК})_2](\text{МЭА})_2$

В полученных нами МК $[\text{Sr}(\text{ТЭА})_2](\text{ОГБК})_2$ и $[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2](\text{МГБК})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ молекулы вспомогательного лиганда вытесняют основной лиганд во вторую координационную сферу. В первом соединении молекулы ТЭА максимально используют свои координирующие возможности, в то время как во втором соединении одна из гидроксильных групп остаётся не вовлечённой в координацию. В комплексе Sr во внешней сфере расположены 2 молекулы ОГБК, а в комплексе Ni – 2 молекулы МГБК и 4 молекулы воды (рис. 16).

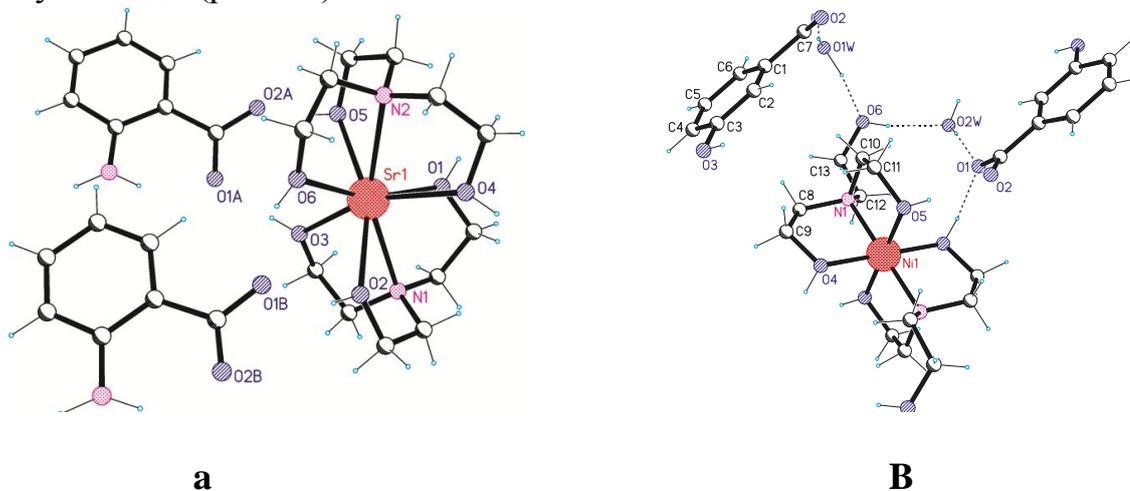


Рис. 16. Тетрадентатная (а) и тридентатная (b) координация двух молекул ТЭА в соединениях $[\text{Sr}(\text{ТЭА})_2](\text{ОГБК})_2$ и $[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2](\text{МГБК})_2(\text{H}_2\text{O})_4$.

В этих комплексах наблюдаются сложные системы межмолекулярных Н-связей.

Смешанно-лигандный комплекс Cr^{3+} с МГБК и ДЭА с формулой $[\text{Cr}_7(\text{МГБК})_3(\text{ДЭА})_6](\text{H}_2\text{O})_5$ представляет собой редко встречающееся семиядерное координационное соединение. Асимметричная единица кристаллов данного соединения состоит из одной комплексной молекулы и пяти молекул воды. Комплексная молекула содержит шесть депротонированных лигандов ДЭА и три аниона МГБК. Анионы МГБК и

ДЭА проявляют свойства бидентатного и тридентатного лигандов, соответственно. Координационные полиэдры ионов хрома - сильно искаженные октаэдры (рис.17).

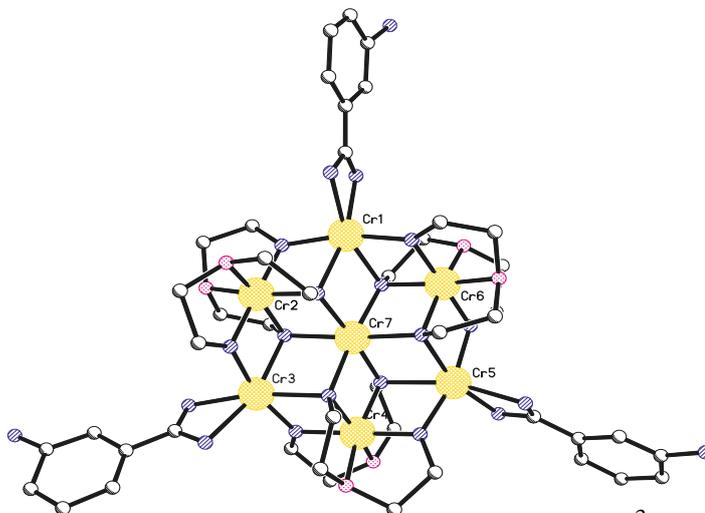


Рис. 17. Семиядерный смешанно-лигандный комплекс Cr^{3+} с МГБК и ДЭА.

Седьмая глава диссертации «**Органические соли между производными бензойной кислоты и этаноламинами**» посвящена получению и установлению строения солей между основными и вспомогательными лигандами. Не проведены специальные реакции синтеза для получения этих солей - они образовались из сред, предназначенных для синтеза МК. Всего получены 4 соли - ОНБК+ДЭА, ОАБК+ДЭА, ПАБК+ДЭА и ПАБК+МЭА.

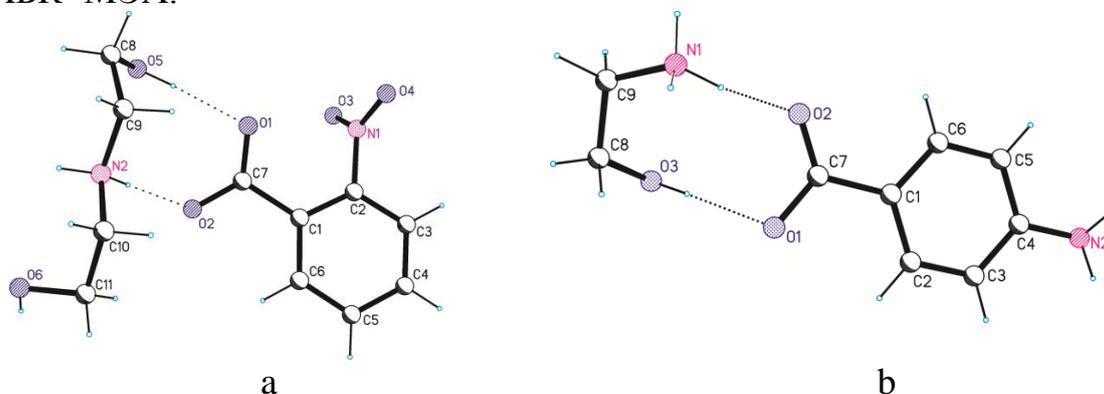


Рис. 18. Структура димеров в органических солях ОНБК+ДЭА (а) и ПАБК+МЭА (b).

Как видно, большинство из них являются солями с участием ДЭА. При образовании солей протон карбоксильной группы основного лиганда передается к молекуле ЭА и протонирует аминогруппу. В кристаллах солей образуются димеры из молекул аниона и катиона, в которых реализуются межмолекулярные Н-связи N-H...O(БК) и O-H...O(БК), здесь O(БК) – атом кислорода производного БК. В качестве примера на рисунке 18 показано строение димеров в солях ОНБК+ДЭА и ПАБК+МЭА. Такой способ ассоциации наблюдается и в остальных двух полученных нами солях.

Детальный анализ литературы по строению солей между простейшими монопроизводными БК и ЭА показал, что получены и охарактеризованы всего 2 соли, относящиеся к данной группе соединений. Примечательно, что и в этих солях реализуется идентичный способ межмолекулярного взаимодействия. В кристаллоинженерии органических веществ межмолекулярное взаимодействие описывается синтонами, ответственными за узнавание компонент друг друга в кристаллах, например, классические димеры из молекул карбоновых кислот характеризуются синтоном с граф-сетью $R^2_2(8)$.

Для описания молекулярного узнавания между анионами БК и катионами ЭА нами предлагается синтон с граф-сетом $R^2_2(9)$, графическое изображение которого показано на схеме:

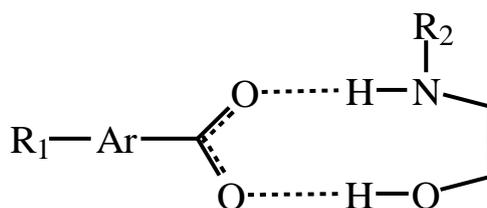


Схема $R^2_2(9)$ -синтона (R_1 : $-\text{NO}_2$, NH_2 , OH ; R_2 : $-\text{H}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$).

Проведён анализ строения конформационно-подвижных молекул ОНБК и ДЭА в органических солях и МК. В рассмотренных соединениях диэдральные углы в молекуле ОНБК варьируются в интервале $2.21-84.73^\circ$ и $\text{O}\cdots\text{O}$ расстояния меняются с 2.83 до 2.99Å , т.е. не наблюдается никакая корреляция между конформацией молекул и их координационными или протонированными состояниями. Конформация молекул в основном определяется силами межмолекулярного взаимодействия, в первую очередь водородными связями. Строение более конформационно-подвижной молекулы ДЭА меняется в широком интервале торсионных углов и $\text{O}\cdots\text{O}$ расстояний, оставаясь растянутой в органических солях и более компактной в МК.

В главе 8, диссертации названной «**Полиморфизм и изоморфизм лигандов и металлокомплексов**», рассматривается полиморфизм ОНБК и аквакомплекса $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ПНБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, а также изоморфизм ряда МК.

При синтезе МК на основе ОНБК получен новый 1β -моноклинный полиморф данного производного НБК вместо известного триклинного 1α -полиморфа.

В кристаллах обоих полиморфов молекулы ОНБК объединяются в димеры вокруг центра инверсии, типичные для карбоновых кислот (рис. 19а). Эти димеры формируются хорошо известным синтоном с граф-сетью $R^2_2(8)$. Длина H -связи $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ составляет $2.663(3)\text{Å}$ в новом полиморфе напротив $2.661(3)\text{Å}$ в полиморфе 1α . В триклинном полиморфе угол Θ_1 составляет 20.5 , который увеличен до 46.9° в новом полиморфе. Однако в нём на

стерически затруднённом расстоянии 2.741(3) Å находится гидроксильная группа вместо карбонильной (2.863(3) Å (рис.19b).

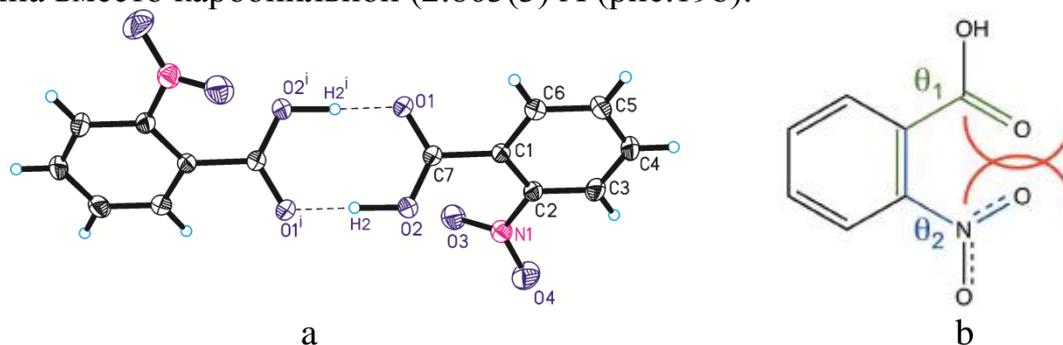


Рис.19. Строение типичных для карбоновых кислот димера (а), стерическое затруднение в молекуле ОНБК и углы отклонения карбоксильной и аминогруппы – θ_1 и θ_2 (b);

С помощью пакета программ GAUSSIAN09 нами проведён расчёт двумерной потенциальной энергии (PES) на уровне MP2/6-311++G(d,p) теории. Результаты вычислений PES представлены на рис. 20а и соответствуют логике – максимум энергии (участки с желтым цветом) наблюдается, если углы θ_1 и θ_2 принимают значения 0, 180 или 360, т.е. если заместители располагаются строго копланарно с ароматическим циклом. На рис. 20b показано, на каком месте диаграммы расположены экспериментально определённые конформации полиморфов ОНБК. Обе конформации слегка смещены в сторону копланарного размещения заместителей с бензольным циклом, причём нами полученный полиморф 1 β характеризуется немного большим отклонением от энергетического минимума.

При попытке синтеза МК из раствора NiSO₄, ПНБК и МЭА нами было получено соединение [Ni(H₂O)₆](ПНБК)₂(H₂O)₂ в триклинной сингонии, которое является полиморфной модификацией известного аквакомплекса такого же состава, кристаллизующегося в моноклинной форме. Полиморфы различаются только упаковкой в кристаллическую структуру.

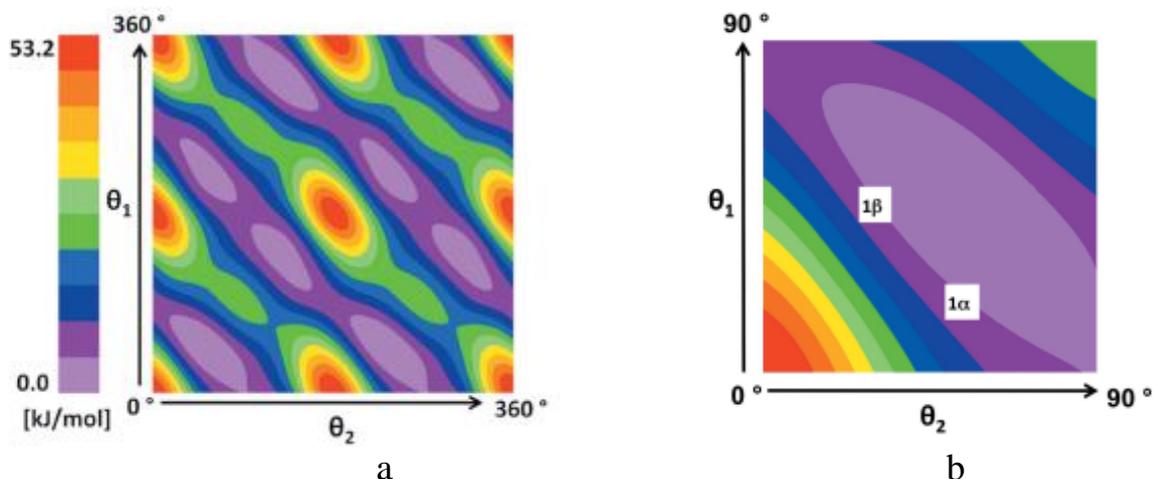


Рис. 20. Результаты расчёта PES (а) и расположение на диаграмме экспериментально наблюдаемых в кристаллах конформаций ОНБК (b).

Установлено существование 4 случаев изоморфизма среди изученных МК. В одном типе изоморфизма МК один ион металла заменяется на другой (полимер Со с ПАБК и полимер Ni с этим же лигандом, аквакомплексы $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ПНБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ПНБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2$). Во другом типе – один внешнесферный лиганд замещается другим ($[\text{Sr}(\text{ТЭА})_2](\text{ОГБК})_2$ и $[\text{Sr}(\text{ТЭА})_2](\text{ОАБК})_2$). Нами впервые выявлено существование уникального типа изоморфизма, при котором две изоструктурные соединения отличаются как типом металла, так и химической природой и структурой внешнесферной компоненты ($[\text{Zn}(\text{ДЭА})_2](\text{ОНБК})_2$ и $[\text{Cr}(\text{ДЭА})_2](\text{ПАБК})_2$).

Девятая глава диссертации, названная «Биологическая активность», посвящена определению антимикробной активности соединений на основе ПНБК, ОНБК и ЭА относительно микроорганизмов *Fusarium oxysporum*, *Aspergillus niger*, *Candida albicans*, а также действия препаратов на основе ПНБК и МЭА на рост и урожайность хлопчатника в лабораторных и полевых опытах. На рис. 21 и табл. 1 показаны результаты изучения фунгицидной и рост стимулирующей активности ПНБК, МЭА, соли ПНБК·МЭА, мооядерного (1) и биядерного (2) смешанно-лигандных комплексов меди с ПНБК и МЭА.

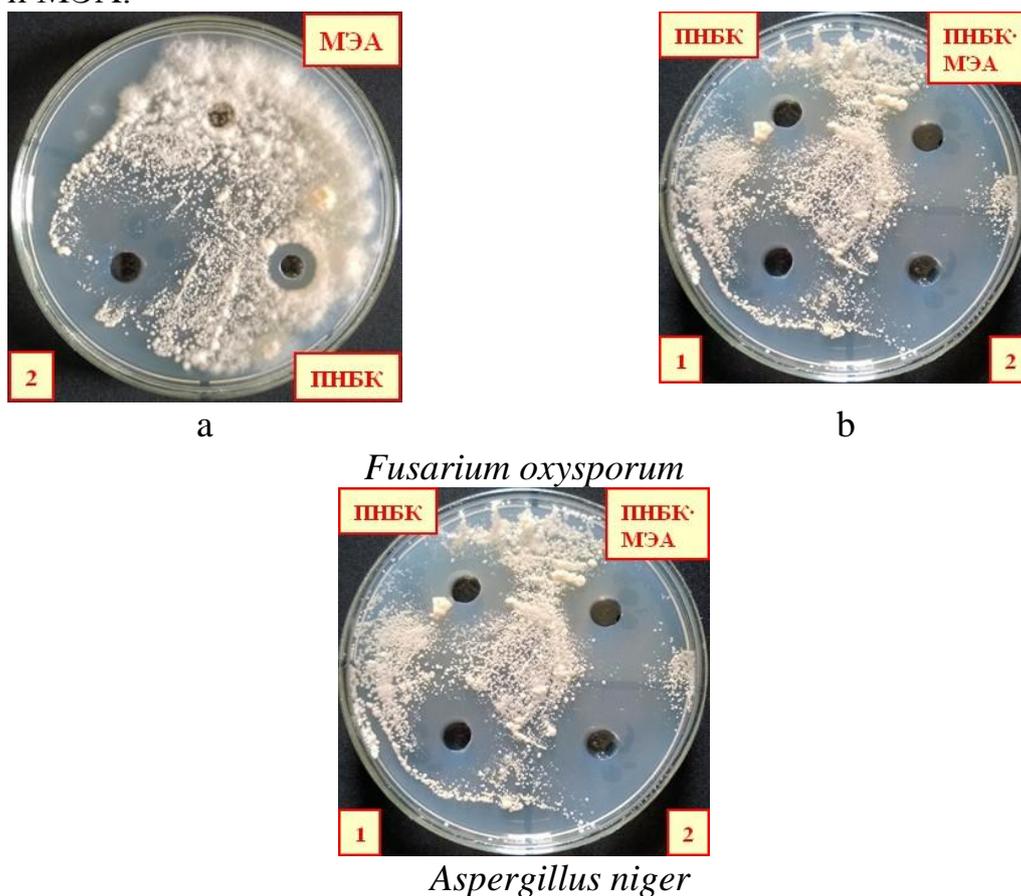


Рис. 21. Подавление роста патогенов соединениями на основе ПНБК и МЭА: *Fusarium oxysporum* - (а, 0.25 мг/мл): МЭА (-), ПНБК (12 мм), 2 (28 мм); (b, 0.50 мг/мл): ПНБК (16 мм), ПНБК·МЭА (24 мм), 1 (28 мм), 2 (35 мм). *Aspergillus niger* - (0.50 мг/мл): ПНБК (20 мм), ПНБК·МЭА (25 мм), 1 (30 мм), 2 (35 мм).

Антимикробная активность ПНБК увеличивается при образовании органических солей, дальнейший рост активности наблюдается в моноядерном комплексе и достигает максимума при формировании биядерного МК. Аналогичное поведение характерно и для стимуляции роста и увеличения урожайности хлопчатника - обработка органической солью увеличивает урожайность на 10%, а моно и биядерные МК приводят к росту урожайности на 28%.

Испытания этих препаратов на хлопковых полях Навоийской и Хорезмской областей демонстрировало ускорение роста и увеличение урожайности до 15%, что является достаточно хорошим показателем.

Таблица 1. Результаты исследований влияния соединений на основе ПНБК и МЭА на рост и урожайность хлопчатника

№	Соединения	Масса хлопка-сырца, в г/на 1 сосуд				Итого			
		1 сбор 28.08.15	2 сбор 14.09.15	3 сбор 30.09.15	Итого	Кол-во коробочек, шт. /сосуд	Вес одной коробоч- ки в г	Коли- чество курака, в г	%
1	N ₂₀₀ P ₁₄₀ K ₆₀ -фон	80,25	22,97	10,8	114,6	26,00	4,4	19,30	100
2	1	67,25	44,25	35,5	147,0	33,75	4,35	11,3	128,3
3	ПНБК·МЭА	45,5	46,5	34,8	126,8	30,00	4,23	19,0	110,6
4	2	98,75	20,66	27,5	146,9	29,00	5,06	18,7	128,2
5	ПНБК	47,0	34,75	36,2	117,95	24,75	4,76	38,7	102,9

Таким образом, наблюдается усиление биоактивности при формировании органических солей и смешанно-лигандных комплексов. Примечательно, что в случае комплексов на основе ПНБК и МЭА достигнуто улучшение по обоим типам биологического действия - по антимикробной и рост стимулирующей активности. Этот результат делает перспективными синтезированные смешанно-лигандные моно- и биядерные комплексы меди для одновременного применения в сельском хозяйстве как для подавления роста вредных микроорганизмов, так и для усиления роста хлопчатника и других сельхозкультур. Препараты начали использоваться в хлопковых полях нашей республики.

Выводы

1. Синтезированы 31 новых соединений (26 из них являются МК) при одинаковых условиях реакции из растворов, содержащих соль определённого металла, моно производное БК (основной лиганд) и ЭА (вспомогательный лиганд). Все они подготовлены в виде монокристаллов, их строения определены методом РСА и

- регистрированы в КБСД. В некоторых случаях строения полученных веществ интерпретировались методами ИК-Фурье, масс-спектрометрии и ТГ-ДСК.
2. В 7 МК атомы металла скоординированы только молекулами основного лиганда, в то время как в 17 МК в образовании координационного соединения участвуют как основной, так и вспомогательный лиганды, причём 6 из них являются истинными смешанно-лигандными координационными соединениями, а 11 – супрамолекулярными комплексами. Синтезированные МК относятся к моно- (16), би- (4), гепта- (1) и полиядерным (5) координационным соединениям.
 3. Конкуренция между основными и вспомогательными лигандами на заполнение мест во внутренней координационной сфере решается в пользу ЭА: в случае 10 МК ЭА вытесняют молекулы основного лиганда во внешнюю сферу и только в одном случае - салициловой кислоты молекулы МЭА локализуются во внешней сфере.
 4. Дополнительно к известным до сих пор и зарегистрированным в КБСД пяти координационным полимерам на основе ПАБК получено ещё три полимера с новым типом объединения этого лиганда в полимерные структуры. В результате установлено, что при использованных для синтеза условиях реакции пористые координационные полимеры не образуются.
 5. В координационной сфере всех известных МК с участием ДЭА, молекулы лиганда располагаются по схеме *fac*-распределения. В настоящей работе синтезирован первый МК, который по типу заполнения координационной сферы молекулами ДЭА относится к *mer*-изомеру.
 6. ОНБК и супрамолекулярный комплекс между $Ni(H_2O)_6$ и ПНБК обладают полиморфизмом. Теоретический расчёт геометрии молекулы ОНБК показал незначительную разницу в конформации молекулы в свободном (в газовой фазе) состоянии и в кристаллах полученного полиморфа.
 7. В МК существует уникальный тип изоморфизма, заключающийся в сохранении изоструктурности даже после одновременной замены одного металла на другой и аниона на его геометрический изомер.
 8. Доказано, что во всех четырёх органических солях, образующихся между монопроизводными БК и ЭА, катион и анион ассоциируются в димеры с помощью одинаковых межмолекулярных водородных связей с графсетом $R^2_2(9)$. Показано, что в этих солях реализуется идентичное молекулярное узнавание с помощью одного и того же синтона.
 9. Показано, что при образовании МК, особенно смешанно-лигандных, фунгицидная и рост стимулирующая активности исходных веществ существенно возрастает. Исследования на примере комплексов меди с ПНБК и МЭА свидетельствовали об ускорении роста и увеличении урожайности хлопчатника до 15%. Эти препараты тройного действия рекомендованы в качестве эффективных средств для одновременной стимуляции роста, увеличения урожайности и защиты от вредителей сельскохозяйственных растений, в том числе хлопчатника.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017. K.01.03 ON THE AWARDING
OF SCIENTIFIC DEGREES AT NATIONAL UNIVERSITY OF
UZBEKISTAN**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

IBRAGIMOV AZIZ BAKHTIYAROVICH

**STRUCTURAL FEATURES OF THE COORDINATION COMPOUNDS
ON THE BASE OF BENZOIC ACID MONODERIVATIVES AND
ETHANOLAMINES**

02.00.01 – Inorganic chemistry

02.00.04 – Physical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT FOR
THE DOCTOR OF CHEMICAL SCIENCES (DSc)**

Tashkent – 2019

The title of the doctoral dissertation (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2019.4.Dsc/K68.

The dissertation has been carried out at the National University of Uzbekistan. The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, English, Russian (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «Ziyonet» information-educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific consultant:

Zakirov Bakhtiyar

Doctor of Chemical Sciences, professor

Ashurov Jamshid

Doctor of Chemical Sciences

Official opponents:

Sidikov Abdusalol Sidikovich

Doctor of Chemical Sciences, professor

Sabirov Vakhabdjan Khusanovich

Doctor of Chemical Sciences, professor

Kadirova Zukhra Chingizovna

Doctor of Chemical Sciences

Leading organization:

Tashkent Pharmaceutical institute

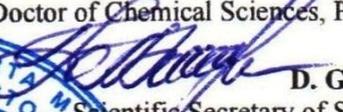
The defense of the dissertation will take place on « 6 » december 2019 at « 14 » at a meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.K.01.03 at the National university Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871)227-12-24; fax: (99824)246-53-21, 246-02-24; E-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 111) (Address: 100174, Tashkent, Universityi str., 4. Administrative bulding of the Nation University of Uzbekistan, 2nd floor, 4th room)

The abstract of the dissertation has been distributed on « 22 » 11 2019

Protocol at the registtation № 10 dated « 22 » 11 2019


H. Sharipov
Chairman of Scientific Council
for awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor


D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific
Council on award of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences


N. Parpiev
Chairman of Scientific Seminar
under Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences,
Professor, Academician



INTRODUCTION (abstract of doctoral (DSc) dissertation)

The aim of the research work is the synthesis of mixed-ligand metal complexes (MC) on the basis of the monoderivatives of benzoic acids (BA) and ethanolamines (EA), preparation of the new compounds in the single crystal form, defining of the specific structural features and determination the biological activity on the example of some MC.

The objects of the research work are isomers of nitrobenzoic acid (NBA), aminobenzoic acid (ABA), hydroxybenzoic acid (HBA), monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and triethanolamine (TEA), salts of various metals, as well as synthesis products derived from them.

The scientific novelty of the research work is as follows:

for the first time 31 MC (26 of them are MC) were synthesized, single crystals of all compounds are prepared, their molecular and crystal structures are determined by X-ray crystallography (XRC);

the first MC was synthesized, in the coordination sphere of which the DEA molecules are arranged according to the *mer*-isomer scheme;

4 new types of ordinary p-ABA coordination polymers were obtained in addition to 5 types known so far and registered in the Cambridge structural data bank (CSD);

the existence of a unique type of isomorphism among MC is revealed, in which two compounds retain isostructural even after simultaneous replacement of one metal by another and anion by its geometric isomer;

it is proved that in all four organic salts formed between monoderivatives of BA and EA, the cation and anion are associated in dimers by means of identical intermolecular hydrogen bonds or a synthon with the graph-set $R_2^2(9)$;

the possibility of a significant increase in the bioactivity of the complexes obtained by preparing mixed-ligand MC is proved.

Implementation of research results. On the basis of scientific results obtained in the synthesis, establishment of structure and biological activity of MC and organic salts:

the structures of 31 synthesized compounds are included in the international database CSD in England (The CSD, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>). As a result, new substances added to the base are used in the synthesis of similar substances.

data on the composition and structure of obtained compounds was used for chemical and physical analysis of MC in articles published in 24 international journals with high impact factors: RSC Advances, 2016, V.6, №2, Journal Impact Factor, IF 3,108; Inorganic Chimica Acta, 2016, V.444, Journal Impact Factor, IF 2,002; Zeitschrift für Kristallographie 2016, V.231, Journal Impact Factor, IF 1,31, Coordination Chemistry Reviews, Volume 348, 2017, IF-14.499, Polyhedron, 2017, V.130, IF-2.28, New Journal of Chemistry, 2017, I.20, IF-3.201, Acta Crystallographica Section C, 2018, C74, IF-0.903, Journal of Molecular Structure, 2018, V.1163, IF-2.011, Transition Metal Chemistry, 2018, V.43, IF-1.016, Polyhedron, 2018, V.139, IF-2.067, Inorganic Chimica Acta, 2018 V.469,

IF-2,43), Acta Crystallographica Section E, 2019, E75, IF-0.502, Journal of Molecular Structure, 2019, Volume 1176, IF-2.12; In result, it is became possible to synthesis of new mixed-ligand MC and interpretation their electronic and magnetic properties.

the method of obtaining new mixed-ligand metal complexes was used in the project FA-F7-012 "Synthesis of mixed-ligand coordination compounds of series of metals with polyfunctional action, specialty of the structure, reaction ability and scientific basis of their biological properties" to create new mixed-ligand coordination compounds with the growth stimulating activity (reference no.4/1255-2804 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated October 25, 2019). As a result, the developed method served as the basis for obtaining new plant growth stimulants;

organic salts and mixed-ligand MC were applied in the cotton fields of Navoi and Khorezm regions (Attestation of Uzbekistan Ministry of Agriculture 5/T-8-3256 from 25 October 2019). As result, preparations made possible acceleration of growth and increasing the yield of cotton.

The structure and volume of the dissertation. It consists of an introduction, nine chapters, conclusions, references and Appendix. The volume of the dissertation is 185 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATION

I бўлим (I часть; I part)

1. Ibragimov A.B., Zakirov B.S., Ashurov J.M. Crystal structure of trans-bis (diethanolamine-к 3 O , N , O ')manganese(II) bis(3-aminobenzoate) // ActaCrystallographica, Section E 2016. E72, P502–504. (Scopus. IF-0,32).
2. Ibragimov A.B. Crystal structure of bis (triethanolamine-к 3 N, O, O') nickel(II) bis(3-hydroxybenzoate) tetrahydrate // ActaCrystallographica, Section E 2016. E72, P643–647. (Scopus. IF-0,32).
3. Ибрагимов А.Б., Закиров Б.С., Ашууров Ж.М. Синтез и строение соединения комплекса стронция с салициловой кислотой и триэтаноламином // Узбекский химический журнал, 1-выпуск, 2016, Стр.30-33. (02.00.00; №3).
4. Ибрагимов А.Б., Ашууров Ж.М., Закиров Б.С. Синтез и строение нового супрамолекулярного соединения на основе моноэтаноламина и комплекса кобальта с салициловой кислотой // Доклады Академии наук республики Узбекистан 1-выпуск 2016 Стр.62-67. (02.00.00, №8).
5. Ibragimov A., Ashurov J., Ibragimov B., Wang A., Mouhib H. and Englert U. Conformational dimorphism in o-nitrobenzoic acid: Alternative ways to avoid the O · · · O clash // ActaCrystallographica, Section C 2016. C72, 566–571. (Scopus. IF-4,099).
6. Ibragimov A.B., Ashurov J.M., Zakirov B.S. X-Ray Structures of Three Polymeric and Two Mononuclear Metal Complexes on the Base of p-Aminobenzoic Acid // Journal of Chemical Crystallography September 2016, Volume 46, Issue 8, page 352–363. (Scopus. IF-0,630).
7. Ibragimov A. B., Ashurov J. M., Ibragimov B. T., Zakirov B. S. Preparation, structures and antimicrobial activity of four different type metal complexes on the base of diethanolamine and o-nitrobenzoic acid // Journal of Molecular Structure Volume 1128, 15 January 2017, Pages 307–316. (№40. Researchgate IF-2,011).
8. Ибрагимов А.Б., Ашууров Ж.М., Закиров Б.С. Молекулярная и кристаллическая структура смешанно-лигандного комплекса кадмия с п-гидроксibenзойной кислотой и моноэтаноламином // Журнал структурной химии 2017. Том 58, № 3. С. 639 – 640. (№40. Researchgate IF-0,521).
9. Ибрагимов А. Б., Ашууров Ж. М., Ибрагимов А. Б., Закиров Б. С. Синтез и строение двух супрамолекулярных комплексов на основе 4-гидроксibenзойной кислоты и триэтаноламина // Журнал Неорганической химии, 2017, том 62, № 4, с. 436-442. (№40. Researchgate. IF-0,709).
10. Ибрагимов А. Б., Ашууров Ж. М., Ибрагимов А. Б., Ташпулатов Ж. Ж. // Синтез, строение и фунгицидная активность моно- и биядерного смешаннолигандного комплекса меди с п-нитробензойной кислотой и

- моноэтаноламином. Координационная химия. 2017. Т. 43. № 6, с. 376-384. (№40. Researchgate. IF-0,636).
11. Ibragimov A.B., Englert U., Ashurov J.M., Wang A. Dimorphism of hexaaquanickel(II) bis(p-nitrobenzoate) dihydrate salt: a new triclinic crystal form // Журнал структурной химии 2018. ТОМ 59, №2. С425 - 427. (№40. Researchgate. IF-0,521).
 12. Ibragimov A.B., Zakirov B.S., Ibragimov B.T., Ashurov J.M. X-ray structures of organic salts between diethanolamine and ortho- and para-isomers of aminobenzoic acid: A specific synthon responsible for an association of the components // European Journal of Chemistry 2018, 9(2), 121-125. (№40. ResearchGate. IF-0,3706)
 13. Ибрагимов А.Б. Изоморфизм супрамолекулярных соединения на основе комплекса стронция с триэтаноламином и монопроизводных бензойной кислоты // Вестник молодых ученых. №3-4 (12) 2018 год. Стр 59-62. (02.00.00; №3).
 14. Ibragimov A.B., Ashurov J.M., Ibragimov B.T. Syntheses and crystal structure of the hepta-nuclear Cr-complex $[\text{Cr}_7(3\text{-Hydroxybenzoate})_3(\text{DIETHANOLATO})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Доклады Академии наук республики Узбекистан 6-2018 Стр.51-56. (02.00.00, №8).

II бўлим (II часть, II part)

15. Ibragimov B.T., Ashurov J.M., Izotova L.Yu., Ibragimov A.B., Aripov T.F. Supramolecular complexes on the basis of low-molecular carboxyl- containing biologically active compounds: synthesis, structure and activity // O'zbekiston biologiya jurnali 5-2017, b 16-27. (03.00.00; №5).
16. Ibragimov A.B., Ashurov J.M., Zakirov B.S., Ibragimov B.T., Alieva G.K. The synthesis and structure of the strontium complex with anthranilic acid and triethanolamine // International Journal of Petrochemical Science & Engineering 2018, V3 Issue5, P125-127.
17. Ibragimov A., Mamasaliev L., Kim R., Myachina O., Zakirov B., Ibragimov B., Ashurov Zh., Mamadrahimov A. Structure and biological activity of the mixed-ligand complex Cu with p-nitrobenzoic acid and monoethanolamine // Chemical journal of Kazakhstan. 3 (63) -2018. Page 187-195.
18. Ibragimov A.B., Ashurov J.M. and Ibragimov B.T. The synthesis and structure of the tris (monoethanolamine-O,N) cobalt(II) (4-hydroxybenzoate) monoethanolamine solvate // International Journal of Chemical Science. Volume 2, Issue 5, September 2018, Page 45-47.
19. Ибрагимов А.Б. Синтез и строение органических солей п-аминобензойной кислоты с моно- и диэтаноламином // Вестник Каракалпакского отделения Академии наук Республики Узбекистан. №1 Нукус – 2019. Стр.22 – 26.
20. Ibragimov A.B. Synthesis and structure of the polymeric complex of Cd with p-aminobenzoic acid // Узбекский химический журнал (в печати) (02.00.00; №3).

21. Ибрагимов.А.Б, Ашуров Ж.М. // Синтез и структура гетеролигандного комплекса кадмий (II) с пара-гидроксibenзойной кислотой и моноэтаноламином. Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы химии природных соединений», посвященной памяти акад. С.Ю.Юнусова, Ташкент, 2015, стр. 195.
22. Ibragimov B., Ashurov J., Ibragimov A. Mixed-ligand complexes of Zn (II), Cd(II) and Cu(II) with triethanolamine and nitrobenzoic acid // IUPAC-2015 45th World Chemistry Congress August 9-14, 2015 Bexco, Busan, Korea, IC-P0197, page. 64.
23. Ибрагимов А., Закиров Б. Синтез и строение супрамолекулярного соединения на основе моноэтаноламина и комплекса кобальта с салициловой кислотой // Ёш олимлар илмий-амалий конференция – 2015. Маъруза тезислари тутами 2015 йил 22 декабрь. Стр 291-292.
24. Ибрагимов А.Б. Органические соли витамина В10 с моно- и диэтаноламином // “Ўзбекистонда табиий бирикмалар кимёсининг ривожига ва келажига” илмий-амалий конференцияси. 18-19 май 2016 йил. Тошкент-2016. Стр 166.
25. Ибрагимов А.Б., Ашуров Ж.М., Ибрагимов Б.Т., Закиров Б.С. Этанолламинлар ва бензой кислотаси хосилаларининг металллар билан конкурент комплекс хосил қилиши // «Конденсатланган муҳитлар физикаси ва физика ўқитишнинг долзарб муаммолари» халқаро иштирокчилар билан республика илмий-амалий анжумани материаллари 1-қисм. Наманган - 2016 йил 8-9 июль. Стр 37-39.
26. Ибрагимов А., Закиров Б. Супрамолекулярные соединения на основе изомеров гидроксibenзойной кислоты и метал комплексов триэтаноламина // VI Международная научно-практическая конференция «Проблемы рационального использования и охрана биологических ресурсов южного приаралья» г. Нукус, 15-16 июля 2016 г. Стр 120-121.
27. Ибрагимов А., Жамшид А., Ибрагимов. Координационные соединения с антимикробными и рост стимулирующими свойствами // Республиканская конференция молодых ученых «Биоорганическая химия в решении актуальных задач здравоохранения и сельского хозяйства». Ташкент 15-16 ноября 2016 год. Стр 7-8.
28. Ибрагимов А. и Ибрагимов А. Улучшение биоактивности простейших производных бензойной кислоты с помощью комплексообразования // “Фармацияда фан, таълим ва ишлаб чиқаришнинг долзарб масалалари” республика илмий-амалий анжумани (халқаро иштирокда). Тошкент – 17-18 ноябрь 2016. Стр. 113-114.
29. Ибрагимов А., Закиров Б. Изоморфизм и полиморфизм координационных соединений монозамещённых производных бензойной кислоты // Республиканская научная конференция молодых ученых «высокотехнологические разработки в производстве». 14 декабря 2016 года Ташкент. Стр. 10.
30. Ibragimov A. Synthesis, crystal structure and bioactivity of the metal complexes on the base of 0-nitrobenzoic acid and diethanolamine //

Республиканская научная конференция молодых ученых «высокотехнологические разработки в производстве». 14 декабря 2016 года Ташкент. Стр. 77-78.

31. Ибрагимов А., Ашуров Ж., Закиров Б. Координационные соединения с фунгицидной и рост стимулирующей активностью для защиты сельскохозяйственных растений и увеличения их продуктивности // «Ўсимликларни химоя қилишда уйғунлашган химоя қилиш тизимининг ўрни ва истиқболлари» мавзусидаги Република илмий-амалий конференция мақолалар туплами. 22-23 декабрь 2016-йил. Тошкент. Стр.372-373.
32. Ибрагимов А. Изоморфизм координационных соединений на основе диэтанолamina, о-нитробензойной и п-аминобензойной кислоты // Академик А.Ф. Ганиевнинг 85 йиллигига бағишланган «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» V республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. 26-28 апрель 2017 йил Термиз. Стр. 465-466.
33. Ибрагимов А., Ибрагимов А., Жамшид А., Кунафиев К., Мамадрахимов А., Зияев М. Наманганский биологическая активность смешаннолигандных металлокомплексов на основе аминокислоты и этаноламинов // Государственный университет актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов, а также технология конструктивных материалов. 12-13 июля, Наманган - 2017. Стр.338-339.
34. Kunafiev R., Ibragimov A. Metallocomplexes of benzoic acid derivatives with enhanced bioactivity // Twenty-Fourth Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography. 21–28 August 2017. Hyderabad International Convention Centre, Hyderabad, India.
35. Ibragimov A. B. Complexes on the base of natural compounds – derivatives of benzoic acid // 12th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. September 7-8, 2017. Tashkent, Uzbekistan. Page 329.
36. Ибрагимов А.Б., Закиров Б.С., Ибрагимов Б.Т. Создания стимуляторов роста нового поколения с антимикробными действиями на основе простейших производных бензойной кислоты и этаноламинов // XXI Асп – интеллектуал ёшлар аспри мавзусидаги республика илмий ва илмий-техник анжуман. 30 март 2018 йил. Стр.11-12.
37. Ibragimov A.B. New coordination polymers of the 4-aminobenzoic acid // Узбекско-Казахский Симпозиум «Современные проблемы науки о полимерах». Ташкент 2018. Стр.79-81.
38. Ibragimov A., Ashurov J. Biologically active metal complexes on the base of natural derivatives of benzoic acid // Сборник тезисов международной научной конференции «Лекарственные препараты на основе природных соединений». 18-19 сентября 2018 года. Стр.72-73.
39. Ибрагимов А. Б., Закиров Б.С., Алиева Г.К., Ашуров Ж. М., Ибрагимов Б.Т. Бир вақтнинг ўзида экинлар ўсишини тезлаштирадиган ва зараркунандаларга қарши курашда ишлатиладиган препаратларнинг янги авлодини яратиш // “Қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини оширишнинг инновацион усуллари” мавзусидаги Республика илмий

- амалий конференцияси материаллари. 2018 йил 9-10 октябрь - Хива шаҳри. 70-71 – бет.
40. Ибрагимов А.Б. Биоактивные металлокомплексы на основе монопроизводных бензойной кислоты и этаноламинов // «Фан ва таълимни ривожлантиришда ёшларнинг ўрни» Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 75 йиллик юбилейига бағишланган Республика миқёсидаги илмий ва илмий-техник конференция материаллари. Тошент-Навоий 23-ноябрь 2018 йил. 108 – бет.
 41. Ибрагимов А.Б. Синтез и рентгеноструктурный анализ супрамолекулярных соединений между производными бензойных кислот и этаноламинами // «XXI Аср – Интеллектуал ёшлар асри» мавзусидаги республика илмий-амалий конференцияси. Тошкент 29 март 2019 йил. 78-79 – бет.
 42. Ibragimov A.B. Synthesis and structure of the two new supramolecular complexes // «XXI Аср – Интеллектуал ёшлар асри» мавзусидаги республика илмий-амалий конференцияси. 29 март 2019 йил. 79 – бет.
 43. Ibragimov A. Complexes on the base of simplest derivatives of benzoic acid // «Биоорганик кимё фани муаммолари IX республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари». Наманган 26-27 апрель 2019 – год. Стр.206 – 207.
 44. Ibragimov A. Синтез и рентгеноструктурный анализ супрамолекулярных соединений // «Биоорганик кимё фани муаммолари IX республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари». Наманган 26-27 апрель 2019 – год. Стр.238 – 239.
 45. Ибрагимов А.Б., Закиров Б.С., Алиева Г.К., Ашуров Ж.М., Ибрагимов Б.Т. Синтез и строение новых супрамолекулярных комплексов // “Қорақалпоғистон республикасида кимё, кимёвий технология, нефт-газ ва энгил саноат соҳалари ривожининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. Нукус - 2019 йил. Стр.265 – 267.
 46. Ибрагимов А.Б. Экинлар ўсишини ва ҳосилдорлигини ошириш учун янги самарадор стимуляторлар ва зараркунандаларга қарши ишлатиладиган янги моддаларни синтез қилиш // МОЛОДЫЕ УЧЁНЫЕ-ИННОВАТОРЫ. Международная научно-практическая конференция (в рамках XII Ежегодной студенческой научно-практической конференции). Сборник тезисов докладов. Ташкентский филиал РЭУ им. Г.В. Плеханова, 2018. Стр. 370-371.
 47. Ибрагимов А.Б., Алиева Г.К., Закиров Б.С., Ашуров Ж.М. Создание стимуляторов роста нового поколения с антимикробным действием. «Кимё ва товарлар кимёси муаммолари ва истиқболлари» Мавзусидаги VI- республика илмий-амалий конференция материаллари (Чет эллик олимлар иштирокида) 2019 йил 18-19 сентябрь. Андижон – 2019. Стр.160-162.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналы» таҳририятдан таҳрирдан
ўтказилди.

Бичими $60 \times 84 \frac{1}{16}$, «Times New Roman» гарнитурасида
ризография босма усулида босилди.
Шартли босма табоғи 3,75. Адади: 100.

Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси
Кичик босмахонасида чоп этилди.
100047, Тошкент, академик Я. Ғуломов кўчаси, 70.