

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI**

**XUDOYAROVA E'TIBOR AXATOVNA**

**Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) IONLARINING FTORLI TETRAKETON  
HOSILALARI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI,  
TUZILISHI, XOSSALARI**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

**Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi  
AVTOREFERATI**

**Buxoro – 2024**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)**  
**Contents of dissertation abstract of doctor philosophy (PhD)**

**Xudoyarova E'tibor Axatovna**

Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining ftorli tetraketon hosilalari bilan kompleks birikmalari sintezi, tuzilishi, xossalari .....3

**Худоярова Эътибор Ахатовна**

Синтез, строение, свойства комплексных соединений ионов Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с производными фторированных тетракетонов ..... 21

**Xudoyarova E'tibor**

Synthesis, structure, properties of complex compounds of tetracarbonyl derivatives with Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). .....39

**E'lon qilingan ishlar ro'yxati**

Список опубликованных работ

List of published works ..... 43

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI**

**XUDOYAROVA E'TIBOR AXATOVNA**

**Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) IONLARINING FTORLI TETRAKETON  
HOSILALARI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI,  
TUZILISHI, XOSSALARI**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

**Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi  
AVTOREFERATI**

Buxoro – 2024

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.2.PhD/K616 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Dissertatsiya ishi Buxoro davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (www.buxdu.uz.) hamda «ZiyoNet» axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Umarov Baqo Bafoyevich**

kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Daminova Shaxlo Sharipovna**

kimyo fanlari doktori, professor

**Mardonov O'ktam Mardonovich**

kimyo fanlari nomzodi, dotsent

**Yetakchi tashkilot:**

**Urganch davlat universiteti**

Dissertatsiya himoyasi Buxoro davlat universiteti huzuridagi PhD.03/30.12.2019.K.72.01 raqamli Ilmiy kengashning «12» 05 2024-yil soat 14<sup>00</sup> dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 200117, Buxoro shahri, M. Iqbol ko'chasi, 11 uy. Tel.: +99865221-29-14; faks: +99865 221-26-12, e-mail: bsu\_info@edu.uz).

Dissertatsiya bilan Buxoro davlat universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ 1 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 200117, Buxoro shahri, M.Iqbol ko'chasi, 11 uy. Tel.: +99865 221-29-14; faks: +99865 221-26-12.

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil «4» 05 kuni tarqatildi.

(2024-yil «4» 05 dagi 1 -raqamli reyestr bayonnomasi).

  
**H.B. Do'stov**  
Ilmiy daraja beruvchi ilmiy kengash raisi, t.f.d., professor  
**Q.G'. Avezov**  
Ilmiy daraja beruvchi ilmiy kengash ilmiy kotibi, PhD, dotsent  
**M.R. Amonov**  
Ilmiy daraja beruvchi ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi, t.f.d., professor

## **KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)**

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Dunyoda asosiy e'tibor sintetik komplekslar birikmalar sintez qilishda har xil hajmdagi o'rinbosarlar tutgan, tarmoqlangan tuzilishli ftorli o'rinbosarlar olish muammosiga qaratilgan. Ftorli birikmalarning ko'pchiligi o'zining xossalariга ko'ra yadro energetikasi, lazer texnikasi, kimyo sanoatida, qishloq xo'jaligi va tibbiyotda keng qo'llanilayapti. So'nggi yillarda kimyoviy texnologiyada ftororganik birikmalarning sintezidan ko'ra har xil ftorli polifunksional birikmalarning reaksiya qobiliyatini o'rganish va qo'llash uchun qulay bo'lgan murakkab tuzilishdagi molekullar yaratish usul va imkoniyatlariga hamda ftorli polifunksional, polidentat ligandlar sintezi, tuzilishi va xossalari ni o'rganish muhim ahamiyat kasb etadi.

Jahonda kompleks birikmalarning sintezi, xossalari ni aniqlash bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada, metall birikmalaridan ayrim ionlarni kompleks hosil qilish usuli bilan ajratib olish, bu jarayonda ligandlarning selektivligini oshirish, tirik organizmlarda uchraydigan murakkab tuzilishdagi moddalar molekullari modellarini yaratish, ulardagi bioelementlarning ta'sirchanligini turli yo'nalishlarda o'zgartirish hozirda kimyogarlar oldida turgan muhim muammolardandir. Shunday moddalar qatoriga kiruvchi ftoralmashtangan  $\beta$ -diketonlar yuqori ekstragentlik xossasiga ega va ular gaz-suyuqlik xromatografiyasida samarali qo'llashga alohida e'tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda kimyo sanoatining yangi turdagi materiallar ishlab chiqarish yo'nalishida salmoqli natijalarga erishilmoqda. Innovatsion texnologiyalarni tadbiq etish orqali sanoat ob'yektlarini yuritishning ilmiy asoslangan tizimi va atrof-muhitni muhofaza qilishning chora-tadbirlarini amalga oshirishga katta e'tibor qaratilmoqda. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son "2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"<sup>1</sup>gi farmonida mavjud imkoniyatlarni to'liq ishga solgan holda mahalliy sanoat tarmoqlari eksport salohiyatini yanada rivojlantirishga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada turli metall ionlarining kislota gidrazonlari bilan kompleks birikmalarini olish, olingan kompleks birikmalar asosida fungitsidlar va o'simliklar o'sishining stimulatorlarini yaratish ilmiy ahamiyatga ega hisoblanadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018-yil 25-oktabrdagi PQ-3983-son «O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida», 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-son «Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsion jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi, 2020-yil 12-avgustdagi PQ-4805 son «Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi qarorlari, 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son "2022-2026 yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi farmoni, 2022-yil 28-iyundagi PQ-295-son "Mis va noyob metallar xom ashyosini qayta ishlashning

---

<sup>1</sup>O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son «2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi farmoni

texnologik zanjirlarini kengaytirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning Respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. «Kimyoviy texnologiyalar va nano-texnologiyalar» ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Xorijda aniq tarkibi va tuzilishdagi ligandlar ta'sirida turli metall ionlarini tanlab ekstraksiyalash, marganets, xrom, mis, nikel, rux kabi metallar ionlari komplekslarining katalitik va biologik faol xossalari bo'yicha tadqiqotlar S. Radi, J. Poly, H. Okamura, N. Hirayama, J. Wilson, J. Almida, R. Rettinari, V. Ingle kabi olimlar tomonidan rivojlantirildi va hozirda davom ettirilyapti.

Koordinatsion birikmalar kimyosini rivojlantirishda rus olimlari o'zlarining munosib hissalarini qo'shdilar. Dastlab Sankt-Peterburgda L.A. Chugayev rahbarligida koordinatsion birikmalar kimyosi rivojlantirildi. Keyinchalik bu sohadagi ishlarni uning davomchilari I.N. Sherbakov, O.V. Konnik, L.D. Popov tomonidan rivojlantirildi. Kishinyovda N.V. Gerbeleu tomonidan komplekslarning templat sintezi tadqiqotlari olib borildi va rivojlantirildi. Kompleks birikmalarning magnitkimyoviy tadqiqotlari esa V.T. Kalinnikov, V.V. Minin, Gusev, S.I. Levchenko, M.K. Alaviya, S.I. Yakimovich, V.F. Shulgin, V.I. Zerova, V. Alekseyev, V.I. Saloutin, V.I. Filyakova, Ya.V. Burgart, D.L. Chijov, K.I. Pashkevich, P.A. Slepuxin, G.F. Maxayevalar tomonidan takomillashtirildi.

Respublikamizda organik ligandlar asosida komplekslar sintezi va tadqiqoti sohasidagi tadqiqotlarni amalga oshirish va rivojlantirish bo'yicha ko'zga ko'ringan olimlar, akad. N.A. Parpiyev, M.A. Azizov, H.T. Sharipovlarning hissasi beqiyosdir. Hozirgi kunda ularning shogirdlari B.B. Umarov, H.X. To'rayev, Sh.A. Kadirova, Z.Ch. Qodirova, Sh.Sh. Daminovalar bu ilmiy maktablar faoliyatini davom ettirib kelmoqdalar. V.G'. Yusupovning bir guruh shogirdlari tomonidan yangi polidentat ko'p funktsionali ligandlar, shuningdek ularning oraliq metall ionlari bilan komplekslari olindi, tuzilishi va xossalari o'rganildi. Ilmiy manbalarda berilgan ma'lumotlarga ko'ra,  $\beta$ -diketonlar va ftortutgan turli o'rinbosarlarini olish, organik ligandlar bilan oraliq metall ionlarining kompleks birikmalari sintezi, tarkibi, elektron tuzilishi, reaksiya qobiliyati, biologik xossalari bo'yicha dunyo miqyosida va respublikamizda ko'plab olimlar ilmiy faoliyatlarida chuqur o'rganilgan. Hozirda ham bu ilmiy izlanishlar davom ettirilmoqda.

Shunga qaramasdan ftorli tetrakarbonil birikmalar, ularning hosilalari, va ular asosida oraliq metallar ionlari kompleks birikmalarning sintezi, tarkibi, tuzilishi, xossalari yetarli darajada o'rganilmagan. Shu sababli, ftortutgan tetrakarbonil birikmalar olishning yangi usullarini yaratish, shu asosida polidentat ligandlarni sintez qilish, ulardan foydalanib, Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari bilan turli kompleks birikmalarni sintez qilish dolzarb muammodir.

**Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya Buxoro davlat universitetining ilmiy-tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq "Tabiiy va sintetik, organik, noorganik va koordinatsion birikmalar sintezi, tuzilishi, xossalari va tadqiqoti" mavzusidagi ilmiy-tadqiqot yo`nalishi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi:** ftor tutgan tetrakarbonil birikma va gidrazonli, karbazonli hosilalarini sintez qilish, ularning oraliq metallar ionlari bilan komplekslarini olish, ularning tarkibi, tuzilishi va xossalarini, biologik faolligi va ishlatilish sohalarini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:** ftor tutgan tetrakarbonil birikma, u bilan kislota gidrazidlarining kondensatlanish reaksiyalarini amalga oshirish va olingan mahsulotlarning turli tautomer shakllarini aniqlash;

sintez qilingan ftorli tetrakarbonil birikma hosilalarining Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) komplekslarini sintez qilib, ularning tarkibi, tuzilishi va xossalarini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari bilan o'rganish;

yangi sintez qilingan moddalarning fazoviy tuzilishini takomillashtirilgan kvant-kimyoviy hisoblash (KKH) dasturlaridan foydalanib, nazariy jihatdan o'rganish;

sintez qilingan moddalarning biologik faolligini o'simliklarda uchraydigan ayrim zamburug'larga ta'sirini qiyosiy o'rganish;

sintez qilingan ligandlarni kimyo sanoati texnologik jarayonlari oqava suvlari tarkibidagi og'ir metall ionlarini cho'ktirish, sifat va miqdoriy analizida qo'llash imkoniyatlarini o'rganish;

**Tadqiqotning ob'yekti** sifatida *para*-[*bis*-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1,3)]-benzol (PTFBDB), uning gidrazonlari, shuningdek, Mn(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlari bilan kompleks birikmalari olingan.

**Tadqiqotning predmetini** yangi ftorli tetrakarbonil birikma tuzilishi, uning gidrazonli hosilalari sintezi, tautomeriyasi va kompleks hosil qilishi, kvant-kimyoviy tadqiqoti olingan ligand va komplekslarning kimyoviy va biologik xossalari tashkil etgan.

**Tadqiqotning usullari.** Dissertatsiya ishida element, termik tahlil (TGA, DTA, DSC), RTT, fizik konstantalarni aniqlash, KKH yordamida molekulaning tuzilishi va zaryad taqsimoti (ChemOffice, Gaussian16) UB-, IQ-, raman-, YaMR <sup>1</sup>H-, EPR spektroskopiya usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

ilk bor PTFBDB va uning atsetil-, benzoil- va *m*-gidroksibenzoilgidrazonlari va tiosemikarbazoni sintez qilingan;

olingan 4 ta ligand asosida Mn(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlarning 16 gomobiyadroli va 4 ta geterobiyadroli kompleks birikmalari sintez qilingan;

kvant-kimyoviy usullarning takomillashtirilgan dasturlaridan foydalanib, sintez qilingan ligandlar va ularning komplekslari molekularning geometrik va energetik parametrlari, atomlardagi zaryadlarning taqsimoti, reaksiyon markazlari aniqlangan;

yangi sintez qilingan ftorli tetraketonning gidrazonlari olinib, ular asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, UB-, IQ-, YaMR  $^1\text{H}$ -, EPR spektroskopiyasi usullari yordamida isbotlangan;

sintez qilingan organik moddalar polidentat ligandlar sifatida sanoat korxonalarining chiqayotgan oqova suvlar tarkibidagi og'ir metallar ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) ionlarini tanlab cho'ktirib ajratish, ularni sifat va miqdor analizida qo'llash usuli yaratilgan;

sintez qilingan yangi ligandlarning  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  va  $\text{Zn}^{2+}$  ionlari bilan kompleks birikmalarni *F. solani*, *A. alternata* o'simlik zamburug'lari rivojlanishiga qarshi fungitsidlik xossalari aniqlangan;

sintez qilingan organik moddalar - PTFBDB ( $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{F}_6$ ) va (E)-N'-benzilidenbenzoilgidrazid ((E)-N'-BBG) ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ) larning monokristallari o'stirilib, ularning molekularning tuzilishi RTT usuli bilan isbotlangan;

sintez qilingan moddalarning termik xossalari, termik parchalanish mexanizmi va ularning miqdoriy, energetik jihatlari hamda termodinamik kattaliklari aniqlangan.

#### **Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

ilk bor ftortutgan PTFBDB va uning asosida to'rtta yangi polidentat organik ligandlar hamda ularning Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari bilan reaksiyasining optimal sharoitlari aniqlanib, 20 ta yangi komplekslar sintez qilingan;

sintez qilingan PTFBDB va u asosida olingan organik polidentat ligandlarning tuzilishi UB-, IQ-, YaMR  $^1\text{H}$  spektroskopiyasi, RTT, kvant-kimyoviy usullar bilan aniqlangan;

sanoat korxonalaridan chiqayotgan oqova suvlar tarkibidagi og'ir metallar ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) ionlarini tanlab cho'ktirib ajratish, ularning sifat va miqdoriy analizida foydalanish imkoniyatlari aniqlangan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchliligi:** UB-, IQ-, YaMR  $^1\text{H}$ - EPR spektroskopiya, RTT usuli, KKH (ChemOffice, Gaussian16), termik, biologik va boshqa tadqiqot usullari yordamida olingan natijalarning ishonchliligi va yuqori aniqlik darajasida tahlil qilinganligi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) atsetatlari bilan PTFBDB gidrazonlari va ularning kompleks birikmalarini sintezining yangi usuli yaratildi, olingan kompleks birikmalar tarkibi, tuzilishi va xossalari, zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida o'rganish natijasida isbotlanib, yangi spektral va strukturaviy ma'lumotlarning olinganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati PTFBDB gidrazonlari olish usuli ishlab chiqilgan bo'lib, ular asosida Mn(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlari bilan kompleksni birikmalar sintezi amalga oshirilgan. Sintez qilishning optimal usuli yaratilgan. Sintez qilingan moddalarni o'rganish, olingan spektral va strukturaviy ma'lumotlar "tarkib-tuzilish-xossa" munosabatlarning mavjudligini ko'rsatdi hamda ligandlar metallurgiya va kimyo sanoati oqova suvlari tarkibidagi metall ionlarini tanlab cho'ktirishi, sifat va miqdor analizida regioselektiv reagentlar

sifatida qo'llanilishi, kompleks birikmalardan o'simliklar zamburug' kasalliklariga qarshi vositalar sifatida foydalanishga xizmat qiladi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining ftorli tetraketon hosilalari bilan kompleks birikmalari sintezi, tuzilishi, xossalari aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

*Para-[bis-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1,3)]-benzol* (C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>)ning rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (CCDC 1045842). Natijada, bazaga kiritilgan kimyoviy birikmalar o'xshash birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflashda taqdim etilgan ma'lumotlardan foydalanish imkonini bergan;

tarkibida N,O<sub>2</sub> va N,O,S donor atomlar tutgan *bis*-tridentat, kuchli xelatlovchi tabiatga ega ligandlar "Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJda amaliyotga joriy etilgan (Navoiy kon-metallurgiya kombinati AJning 2023-yil 4-oktabrdagi №23/01-01-07/490-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, oqova suv tarkibidagi Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ionlarini tanlab cho'ktirish, ularning sifat va miqdor tarkibini aniqlash uchun analitik reagent sifatida tavsiya etish imkonini bergan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Tadqiqot natijalari 8 ta, jumladan, 3 ta xalqaro va 5 ta respublika anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 15 ta ilmiy maqolalar chop ettirilgan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 7 ta ilmiy maqola, jumladan 3 tasi respublika va 4 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, 182 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 113 betni tashkil etadi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

**Kirish qismida** dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati asoslangan, tadqiqotning maqsad, vazifalari, ob'yektlari va predmetlari tavsiflangan, O'zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchligi asoslangan, nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari borasida xulosa qilingan hamda chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning tarkibi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning "**Ayrim 3d-metallarning ftorli β-diketonlar gidrazonlari bilan kompleks birikmalari**" nomli birinchi bobida (adabiyotlar tahlili), ushbu mavzudagi xorijiy va mahalliy adabiyotlar ma'lumotlari umumlashtirilgan va olingan natijalar asosida muhim ilmiy xulosalar chiqarilgan. Ularning tahlili natijasida ishning maqsadi, vazifalari va dolzarbligi asoslangan.

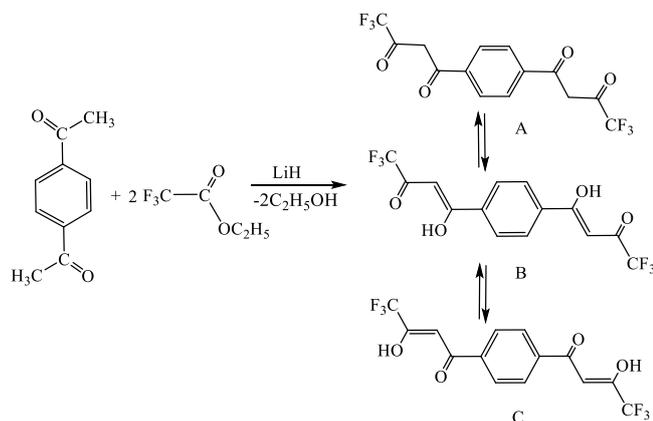
**Ikkinchi bob "Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining ftorli tetraketon hosilalari bilan kompleks birikmalari sintezi"** deb nomlangan. Unda olingan

birikmalarning sintezi va tuzilishini aniqlashning element tahlili, IQ-, YaMR  $^1\text{H}$ -, raman-, EPR spektroskopiya hamda KKH usullari keltirilgan.

**Uchinchi bob “Ftorli tetraketon hosilalarining Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) bilan kompleks birikmalari tuzilishi va xossalari”** deb nomlangan. Bu bob olingan natijalar muhokamasiga bag‘ishlangan. PTFBDB ning atsil-, tioatsil-, aroilgidrazonlari, hamda ularning Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari bilan kompleks birikmalari tuzilishi tadqiqotning fizik-kimyoviy va KKH usullaridan foydalanib isbotlangan. Sintez qilingan moddalarning qishloq xo‘jaligi patogen mikroorganizmlarga qarshi ta’siri va organik ligandlarning kimyoviy sanoat oqova suvlari sifat va miqdor analizida ishlatish bo‘yicha ma’lumotlar berilgan.

### 1. PTFBDB ning sintezi, tuzilishi va tautomeriyasi

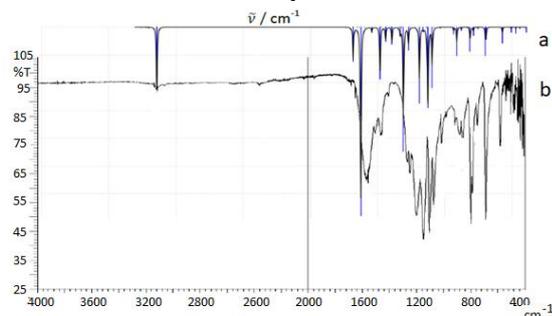
Bugungi kunda tarkibida ftortutgan organik birikmalar sintezi jadal rivojlanib borayotgan sohalardan biri hisoblanadi. Ftortutgan tetrakarbonil birikmalarning sintezi, yangi ligandlar olish va kompleks birikmalar tadqiqoti uchun keng yo‘l ochadi. Ma’lumki, karbonil birikmalar sintezi odatda Klyayzen kondensatlanishi orqali amalga oshiriladi, ammo bu jarayon absolyut etil spirti muhitida olib borilishi bilan birmuncha qiyinchilik tug‘diradi va uzoq vaqt talab etadi. Bundan tashqari reaksiya natriy metilati yoki natriy etilati ishtirokidagina amalga oshadi, hamda reaksiya unumi ancha past bo‘ladi. Bizning modifikatsiyalangan usulimiz Klyayzen kondensatlanishidan farqli ravishda *para*-diatsetilbenzolni triftorsirka kislota etil efiri bilan geksan muhitida litiy gidridi katalizatorligida xona haroratida o‘zaro 1:2 mol nisbatda ta’siri bilan amalga oshirildi. Olingan yangi modda etanoldagi eritmasida 3 xil tautomer shakllarda bo‘lishi mumkin. Bular *bis*-diketon (A), *bis*-1,1'-yenol-3,3'-keto (B) va *bis*-1,1'-keto-3,3'-yenol (C) tautomer shakllardir (1-sxema):



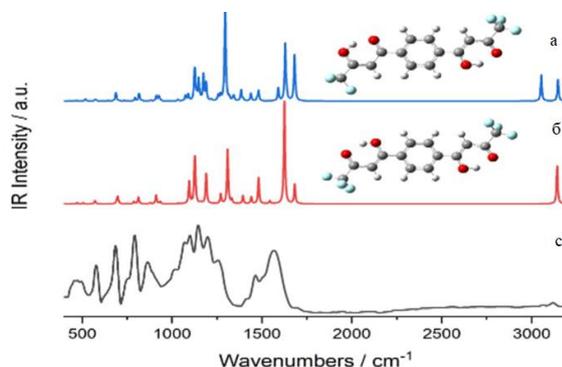
1-sxema

PTFBDB molekulasiining IQ spektrida quyidagi tebranish chastotalari qayd etildi: C-H bog‘ining valent tebranish chastotasi  $\nu_{(\text{C-H})}=3124\text{ cm}^{-1}$ , yenol fragmentidagi C-O bog‘ining valent tebranishlari  $\nu_{(\text{C-O})}=1260\text{ cm}^{-1}$ , karbonil guruhiga xos  $\nu_{(\text{C=O})}=1558\text{ cm}^{-1}$  sohadagi tebranish chastotalari  $\text{CF}_3$  ga qo‘shni bo‘lgan karbonil guruhining borligidan dalolat beradi. Yenol fragmentidagi O-H bog‘larining deformatsion tebranish  $\delta_{(\text{O-H})}=750\text{ cm}^{-1}$  sohada qayd etildi. Aromatik halqaga qo‘shni (C=C) bog‘ining valent tebranishlari  $1625\text{ cm}^{-1}$  va  $\nu_{\text{C=Car}} 1450\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup> sohalarda kuzatildi. O`rtacha va kuchli intensivlikda C-F bog`larga tegishli 1236-1230, 1130-1120, 1060-1040 cm<sup>-1</sup> sohalarda  $\nu_s$  va  $\nu_{as}$  valent tebranishlar,  $\delta_{(C-F)}$  550-530 cm<sup>-1</sup> sohalarda esa deformatsion tebranishlar qayd etildi. Gaussian16 dasturi yordamida qayd etilgan nazariy IQ va raman spektr ma`lumotlari amaliy spektrlar bilan solishtirilganda PTFBDB molekulasida *bis*-1,1'-yenol-3,3'-keto (B) tautomer holatda (1, 2-rasm) bo`lishi o`z isbotini topdi.



1-rasm. PTFBDB ning nazariy-(a) va amaliy-(b) IQ spektri.



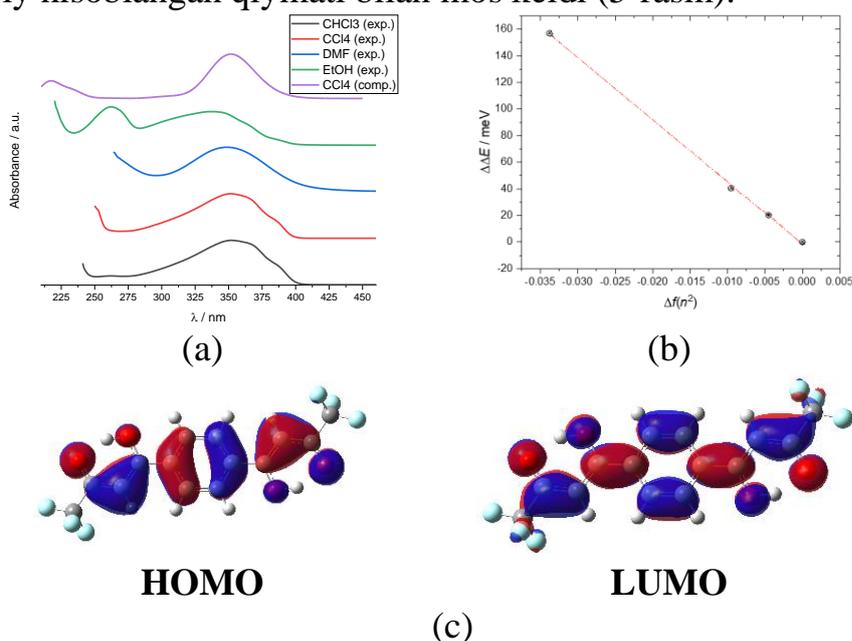
2-rasm. PTFBDB ning nazariy-(a, b) va amaliy (c) raman spektri.

PTFBDB molekulasida elektron bulut zichligi va molekulaning atomlaridagi zaryadlar taqsimotini o`rganish maqsadida zamonaviy kompyuter dasturlar yordamida kvant-kimyoviy hisoblashlar o`kazildi. PTFBDB molekulasining yenollashgan karbonil guruhi kislorod va vodorod atomlarining konformatsion holatlari o`rtasidagi protomer muvozanati o`rganildi. Har bir konformatsion holat uchun molekulaning gaz va suyuq fazalarda  $\Delta H$  va  $\Delta G$  qiymatlari hisoblab chiqildi. Shunga ko`ra, protomerlarning barqarorligi aniqlandi va molekulaning gaz fazadagi konformerlarining bog` uzunliklari hisoblandi hamda nazariy jihatdan IQ va raman spektrlari olinib, amaliy spektrlar bilan qiyoslandi. Qiyoslash natijalariga ko`ra ftorli tetrakarbonil birikma eritmada *bis*-1,1'-yenol-3,3'-keto tautomer shaklda mavjud ekanligi isbotlandi.

PTFBDB ning CD<sub>3</sub>OD eritmasidan olingan YaMR <sup>1</sup>H (3-rasm) spektrining  $\delta$  8,091 m.h. maydonidagi signallar aromatik halqadagi protonlarga taalluqli bo`lib, unga nisbatan kuchliroq maydonda ( $\delta$  3,317 m.h.) 2 ta H ga teng intensivlikdagi singlet signal qayd qilindi. Bu signal yenollashgan  $\beta$ -diketon fragmentidagi vinil protonlariga to`g`ri keladi. O`rganayotgan moddamiz YaMR <sup>1</sup>H spektrining  $\delta$  4,875 m.h. maydonidagi umumiy intensivligi 2 ta H ga mos keluvchi singlet signal yenollashgan O-H bog`ining benzol halqasi ta`sirida qutblanganligidan va uning to`liq *bis*-1,1'-yenol-3,3'-keto (B) tautomer holatda ekanligidan dalolat beradi.



yutilish sohasidan yuqori to‘lqin uzunligida batoxrom siljish namoyon bo‘ladi (4a-rasm). Bu elektron effekt ayni modda eritmasi erituvchilari tabiati o‘zgarib borishiga juda sezgir bo‘lib, EtOH (337) nm < DMFA (348) nm < CHCl<sub>3</sub> (350) nm < (352) nm CCl<sub>4</sub> qatorida erituvchi qutubliligi kamayishi bilan ortib borishi aniqlandi. DMFA eritmasidan tashqari boshqa erituvchilarda spektr qisman to‘lqinsimon tarzda olingan. Agar solvatoxrom siljish DDE qutblilik funksiyasiga nisbatan  $\Delta f(n^2) = f(n_{eritma}^2) - f(n_{CCl_4}^2)$  bo‘lsa, (bu yerda  $f(x) = \frac{x-1}{2x+1}$ ) va  $n^2$  nur sinishining ( $T_{xona}$ ) ko‘rsatgichi bo‘lib, chiziqli izchillik kuzatildi. HOMO-LUMO tabiatiga ega va induktiv effektlar ustun bo‘lgan kvadrupol momentining pasayishi bilan gipsoxrom siljish sodir bo‘ladi. Kvadrupol momentning o‘zgarishi tajribalardan aniqlangan va uning nazariy hisoblangan qiymati bilan mos keldi (5-rasm).



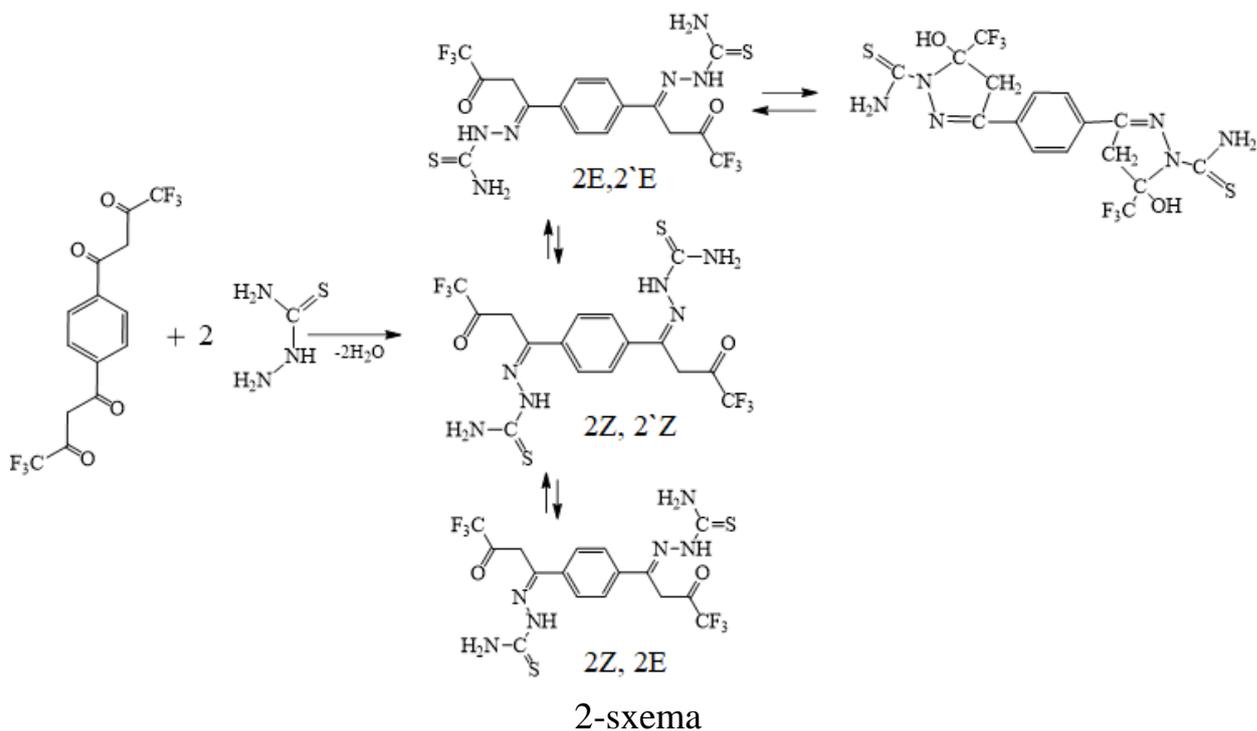
5-rasm. PTFBDB ning UB spektri va HOMO-LUMO orbitallari.

## 2. $H_4L^1$ - $H_4L^4$ ligandlarning tuzilishi va tautomeriyasi

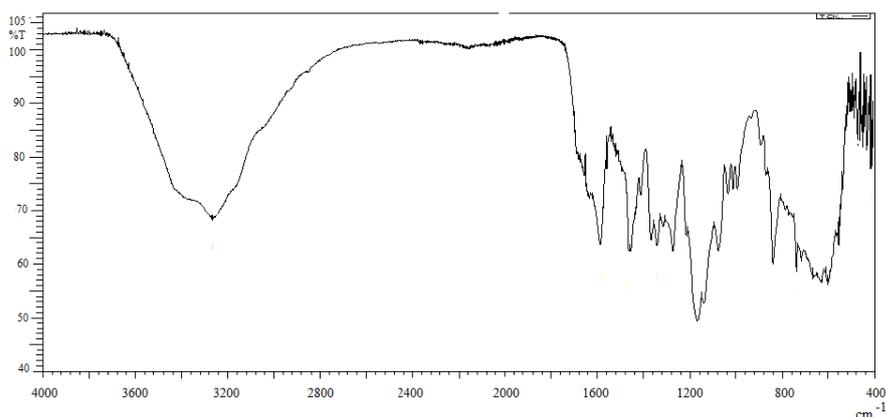
PTFBDB ning atsetilgidrazid bilan kondensatlanishi natijasida olingan atsetilgidrazon ( $H_4L^1$ ) tuzilishi va xossalari IQ spektroskopiya usulida o‘rganish uchun dastlabki tetrakarbonil birikma IQ spektri bilan solishtirildi. PTFBDB molekulasining IQ spektrida yenol fragmentidagi uglerod kislorod bog‘ining valent tebranishlari  $\nu_{(C-O)}$  2160  $cm^{-1}$  kuzatilgan edi.  $H_4L^1$  ning IQ spektrida bu tebranishlar o‘rniga,  $\nu_{(N-H)}$  bog‘iga xos bo‘lgan valent tebranishlar 3438  $cm^{-1}$  da, yengidrazin fragmentning N–H bog‘iga tegishli bo‘lgan simmetrik valent tebranish chiziqlari 3267  $cm^{-1}$  sohada paydo bo‘ldi. 1590-1645  $cm^{-1}$  sohasida tebranish karbonil guruhi  $\nu_{as}(C=O)$  ga xos bo‘lib,  $\nu_{(C=N)}$  1456  $cm^{-1}$ , boshqa bog‘lanishlarga xos valent tebranishlar  $\nu_{(C-N)}$  1273-1342  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{(C-C)}$  1168  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{(N-N)}$  1076  $cm^{-1}$ ,  $\nu_{(C-F)}$  1000-1030  $cm^{-1}$  sohalarda qayd etildi.

PTFBDB tiosemikarazonining ( $H_4L^2$ ) IQ spektrida asosiy valent tebranishlar adabiyotlardagi ma’lumotlarga ko‘ra tahlil qilindi (5-rasm). Olingan modda zarg‘aldoq rangli, etil spirtida yaxshi eriydi. Bu polifunksional modda turli tautomer

o'zgarishlarga moyil, *bis*-gidrazon ( $2E,2'E$ ), *bis*-yengidrazin ( $2Z,2'Z$ ), *bis*-5-oksipirazolin ( $2Z,2'E$ ) tautomer shakllarda mavjud bo'lishi mumkin (2-sxema):

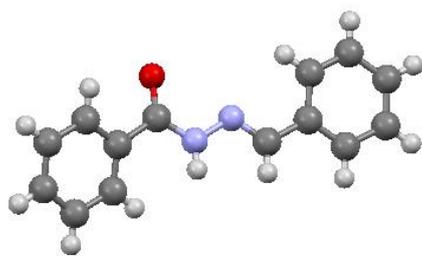


$H_4L^2$  ning IQ spektrida  $1558\text{ cm}^{-1}$  sohadagi  $\nu_{(C=O)}$  tebranish chastotasi  $CF_3$  ga qo'shni bo'lgan erkin  $C=O$  guruhning borligini isbotlaydi. Spekrda N-H bog'ining valent tebranishlari  $\nu_{(N-H)}$   $3440\text{ cm}^{-1}$ ,  $3267\text{ cm}^{-1}$  sohada esa yengidrazin fragmentning N-H bog'iga tegishli  $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$  tebranish chiziqlari namoyon bo'ldi.  $1590-1645\text{ cm}^{-1}$ ,  $C=N$  guruhining valent tebranishlari  $1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C-N)}$   $1273-1342\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C-C)}$   $1168\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(N-N)}$   $1076\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C-F)}$   $1000-1030\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(C-S)}$   $840\text{ cm}^{-1}$  sohalarda simmetrik va antisimmetrik ( $\nu_s$  va  $\nu_{as}$ ) valent, deformatsion tebranishlar signallari ( $\delta_w$ )  $738-603\text{ cm}^{-1}$  sohada qayd etildi (6-rasm). Bu ma'lumotlar  $H_4L^2$  ligandning yengidrazin tautomer shaklda ekanligini tasdiqlaydi.



6-rasm.  $H_4L^2$  ning IQ spektri.

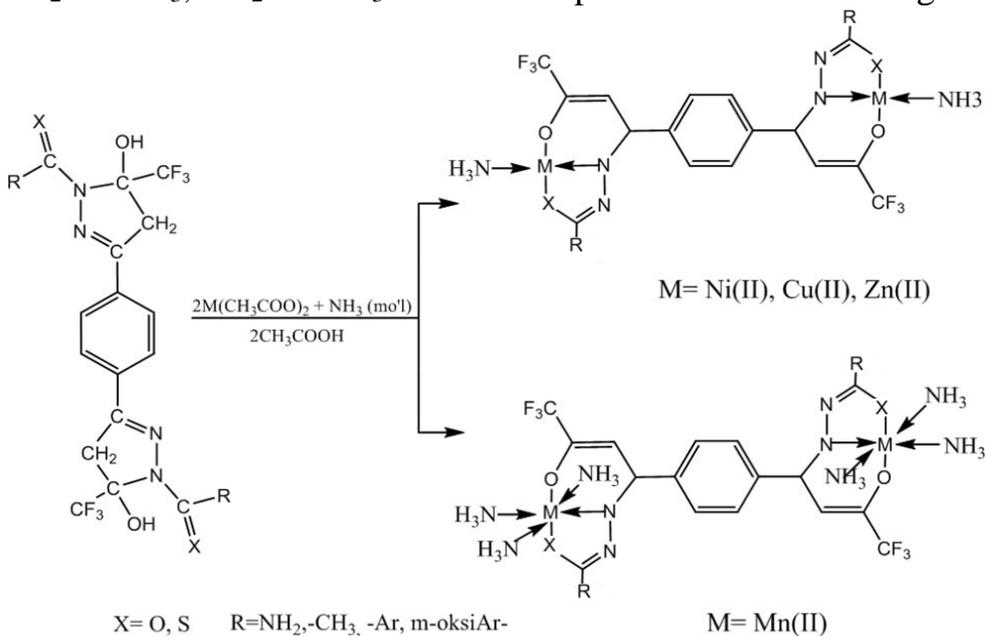
PTFBDB ning benzoil gidrazid va *m*-oksibenzoilgidrazid bilan hosil qilgan aroil gidrazonlarida *bis*-gidrazin tautomer shaklning nisbatan beqarorligi tufayli parchalinishi sodir bo'lishi RTT usuli bilan isbotlandi (7-rasm). Qattiq holatda esa yengidrazin tautomer shakl barqarorligi isbotlandi.



7-rasm. (E)-N'-benzilidenbenzoilgidrazid ( $C_{14}H_{12}N_2O$ ) molekulasining tuzilish formulasi.

### 3. Kompleks birikmalarning olinishi va tuzilishi

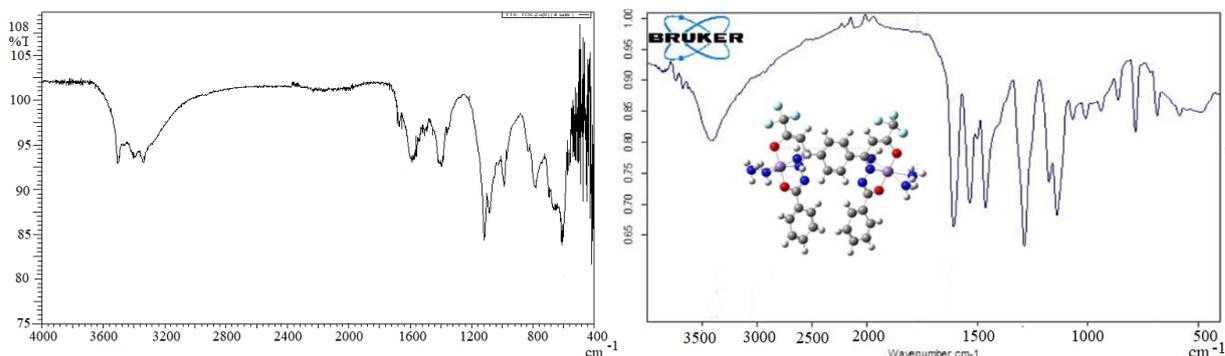
Yangidan sintez qilingan ftorli tetraketon va uning funksional guruhlarida N,O,S atomlari tutgan kuchli kompleks hosil qiluvchi gidrazonli hosilasining elektron konfiguratsiyalari  $3d^5-3d^{10}$  tartibida to'lib boruvchi Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II) ionlar bilan kompleks birikmalari sintez qilindi hamda ularning tarkibi, tuzilishi, xossalari, tadqiq etildi. Shunga asosan  $H_4L^1-H_4L^4$  ligandning Ni(II), Cu(II), Zn(II) va Mn(II) ionlari bilan 1:2 nisbatda o'zaro ta'sirlashishi natijasida gomobiyadroli kompleks birikmalar sintez qilindi. Reaksiya uchun metall atsetatlarning suv-ammiakli eritmasi ishlatildi va natijada yangi turli rangli moddalar olindi. Kimyoviy elementlar tahlili natijalari asosida ular  $Ni_2L \cdot 2NH_3$ ,  $Cu_2L \cdot 2NH_3$ ,  $Zn_2L \cdot 2NH_3$ ,  $Mn_2L \cdot 6NH_3$  tarkibli kompleks birikmalar ekanligi aniqlandi (3-sxema).



3-sxema

$H_4L^2$  asosida sintez qilingan  $Zn_2L^2 \cdot 2NH_3$  kompleks birikmasining IQ spektrida  $609-536 \text{ cm}^{-1}$  sohada Zn-N va Zn-O bog'lariga xos valent tebranishlar chastotalari qayd etilgan, kompleks hosil bo'lishida liganddagi N, S va O atomlarining koordinatsiga uchraganiligini va to'rt karra deprotonlangan bis-tridentat ligand har bir markaziy ionning 3 ta o'rini band etganligini ko'rsatadi. Shu bilan birgalikda,  $3404-3342 \text{ cm}^{-1}$  sohadagi valent tebranishlar koordinatsion bog'langan  $NH_3$  molekulasiga tegishli bo'lib,  $Zn^{2+}$  ionining to'rt koordinatsion sonli ekanligi va yuqorida IQ spektr ma'lumotlariga asoslanib, hosil bo'lgan kompleksda markaziy ion qurshovi tekis-kvadrat tuzilishini tasdiqlaydi. Ruxli kompleks birikmalarning IQ

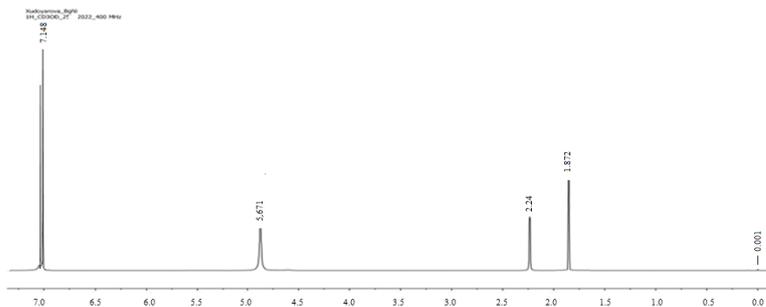
spektri ko‘p jihatdan Ni(II) ning komplekslari IQ spektrlariga mos tushadi. Ammo shuni ham qayd etish kerakki, Ni(II) ionidan farqli ravishda kompleks hosil qiluvchi rux(II) ioni koordinatsion “yumshoq”ligi bilan ajralib turadi (7-rasm).



8-rasm.  $Zn_2L^1 \cdot 2NH_3$  (a) va  $Mn_2L^3 \cdot 6NH_3$  (b) larning IQ spektrlari.

#### 4. Ni(II) va Zn(II) kompleks birikmalarining tuzilishini YaMR $^1H$ spektroskopiya usulida tadqiq etish

Yuqoridagi IQ spektroskopiya ma’lumotlari asosidagi xulosalarni tasdiqlash maqsadida Ni(II) va Zn(II) komplekslarini YaMR  $^1H$  spektroskopiya usuli bilan o‘rganildi. Bunda Ni(II) va Zn(II) ionlarining diamagnit xossaga ega va metanol, xloroform, toluol kabi organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Ularning bu xossalari kompleks birikmalar tarkibidagi vodorod atomlarni YaMR  $^1H$  spektroskopiya usuli bilan o‘rganish uchun juda mosligi hisobga olindi.  $Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$  kompleks birikmasining YaMR  $^1H$  spektrida loordinatsion bog‘langan ammiak molekulasiga xos bo‘lgan signallar 1,87 m.da, gidrazod fragmentining  $CH_3$  guruhining intensivligi 6 H ga teng singlet signal  $\delta$  2,24 m.h. maydonida, 5.6 m.h. dagi singlet signal Ni(II) kompleks birikmasining olti a‘zoli metallxelatidagi vinil protonlariga tegishlidir. Fenil guruhi protonlari signallari 7 m.h. da qayd qilindi (9-rasm).



9-rasm.  $Ni_2L^3 \cdot 2NH_3$  kompleks birikmasining  $CD_3OD$  eritmasidagi YaMR  $^1H$  spektri.

*Para* holatda o‘rinbosar tutgan aromatik halqaning to‘rtta protonlari  $\delta$  7,12-7,20 m.h. maydonida SSTK 9-10 Hz qiymatli dublet signallar sifatida rezonanslashadi.  $Ni_2L^3 \cdot 2NH_3$  kompleks birikmasining YaMR  $^1H$  spektri  $Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$  spektridan qisman farq qiladi. Buning asosiy sababi  $Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$  ligand  $CH_3$  radikalining fenil va *m*-oksifenil radikallariga almashishidir. Ammo psevdoaromatik metallhalqa vinil va *para*- almashingan aromatik halqaning protonlari signallari deyarli o‘zgarishsiz qoladi.

Gomobiyadroli nikelli komplekslarda ligandlar tarkibida fenil radikalini paydo bo‘lishi, koordinatsiyalangan ammiak signallari kimyoviy siljishi kuchsiz maydon

tomonga sezilarli (0,65-0,75 m.h.) siljishi kuzatildi. Shuningdek,  $Ni_2L^3 \cdot 2NH_3$  dan  $Ni_2L^4 \cdot 2NH_3$  ga o'tganda fenil radikali kimyoviy siljishi 0,26 m.h. yuqori maydon tomon siljigan Zn(II) komplekslarida bunday o'zgarish kuzatilmadi. Zn(II) komplekslarida aromatik  $-C_6H_4-$  radikal protonlarining signallari ikki xil rezonanslashib, 1-signalning kimyoviy siljishi  $L^1-L^4$  qatorida ortib borishi, 2-signal kimyoviy siljishlari betartib o'zgarib borishi bilan farqlanadi. Bu kompleks hosil qiluvchi ligandlarning fazoviy tuzilishi va sterik hajmi va markaziy ionning konfiguratsiyasi bilan bog'liq hisoblanadi.

1-jadval

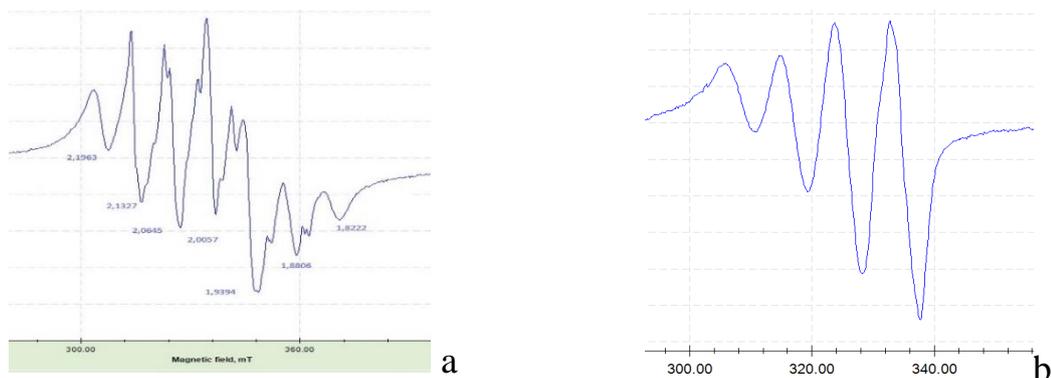
Umumiy tarkiblari  $Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$  -  $Ni_2L^4 \cdot 2NH_3$  va  $Zn_2L^1 \cdot 2NH_3$  -  $Zn_2L^4 \cdot 2NH_3$  bo'lgan kompleks birikmalarining  $CD_3OD$  eritmasidagi YaMR  $^1H$  spektrlari parametrlari ( $\delta$ , m.h.)

№	Birikma formulasi	=CH-	NH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O-H
1	$Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$	5,67	1,17	7,14	2,24		-
2	$Ni_2L^2 \cdot 2NH_3$	5,72	1,18	7,16	-		-
3	$Ni_2L^3 \cdot 2NH_3$	5,65	1,87	7,18	-	7,58	-
4	$Ni_2L^4 \cdot 2NH_3$	5,60	1,92	7,15	-	7,84	8,28
5	$Zn_2L^1 \cdot 2NH_3$	5,52	1,12	7,02; 7,43	2,20		-
6	$Zn_2L^2 \cdot 2NH_3$	5,48	1,15	7,12; 7,16	-		-
7	$Zn_2L^3 \cdot 2NH_3$	5,46	1,14	7,13; 7,25	-		-
8	$Zn_2L^4 \cdot 2NH_3$	5,62	1,16	7,17; 7,23	-	7,82	8,40

### 5. $Mn^{2+}$ va $Cu^{2+}$ ionlarining gomobiyadroligi, Ni(II) va Cu(II) ionlarining geterobiyadroligi kompleks birikmalarining EPR spektrlari

Gomobiyadroligi kompleks birikmalarining sintezi tegishli  $L^1-L^4$  ligandlar bilan oraliq metallar atsetatlari ammiakli eritmalarining 1:2 molyar nisbatdagi, geterobiyadroligi kompleks birikmalar esa ligand va metall atsetatlarining 1:1:1 nisbatdagi o'zaro ta'siri bilan hamda  $Ni_2L^2 \cdot 2NH_3$  va  $Cu_2L^2 \cdot 2NH_3$  komplekslarini ekvimolyar miqdorlarda aralashtirish orqali amalga oshirildi. Paramagnit xossali Mn(II), Cu(II) ionlarining  $H_4L^1-H_4L^4$  qatori ligandlari bilan kompleks birikmalarining polikristallarning xloroformdagi va boshqa erituvchilardagi eritmaları xona haroratida va azotning qaynash haroratidagi ( $-196^\circ C$ ) muzlatilgan namunalari EPR spektrlari olindi (10a-b-rasm). Gomobiyadroligi Cu(II) kompleks birikmalarining EPR spektrlarida paramagnit markazlarning o'zaro elektron almashinuvi natijasida yettita liniyadan iborat O'NS va QO'NS liniyalari qayd etildi (10 a-rasm).

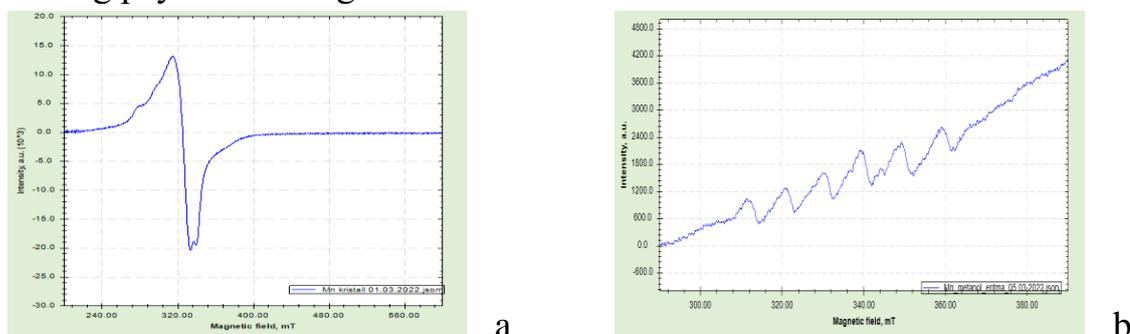
Paramagnit va diamagnit ionlar tutgan qo'sh yadroligi komplekslarning eritmada va qattiq holatda EPR spektrlari o'rganilganda monoyadroligi  $Cu^{2+}(3d^9)$  ioni komplekslariga xos spektrlar qayd etildi.



10-rasm.  $\text{Cu}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{NH}_3$  ning metanoldagi (a),  $\text{NiCuL}^1 \cdot 2\text{NH}_3$  ning xloroformdagi (b) eritmasining EPR spektrlari.

$\text{NiCuL}^2 \cdot 2\text{NH}_3$  geterobiyadroli kompleks birikmasining EPR spektrida QO‘NS chiziqlari aniq ajralmaydi, buning asosiy sababi markaziy atom *trans*- $\text{N}_2\text{O}_2$  koordinatsion qurshovga ega ekanligidir. Bu spektrlarning parametrlari  $g=2,057$ ;  $\alpha^2=0,819$  bo‘lib, komplekslarda paramagnit markaziy ion  $[\text{N}_2\text{OS}]$  va *trans*- $[\text{N}_2\text{O}_2]$  tarkibli koordinatsion qurshov hosil qilishidan va markaziy ion  $\text{Cu}(\text{II})$  ning  $dsp^2$  gibridlanganligidan hamda molekulaning tekis-kvadrat tuzilishidan dalolat beradi. Aynan shunday tarkibli koordinatsion qurshov Ni-Cu-geterobiyadroli komplekslarda ham mavjud.

$\text{Mn}_2\text{L}^1 \cdot 6\text{NH}_3$  kompleksining polikristallaridan (11a-rasm)  $34,5^\circ\text{C}$  da, metanoldagi eritmasidan (11b-rasm)  $35,4^\circ\text{C}$  da EPR spektrlar olindi,  $g$ -faktor qiymatlari esa mos ravishda: 2,08; 1,98 ga teng. Bu ion uchun  $5/2$ ,  $3/2$ ,  $1/2$  spin holatlari xos bo‘lib, ulardan dastlabki ikki holatga to‘g‘ri keluvchi spektrlar past intensivlikka ega.  $\text{Mn}(\text{II})$  ionining EPR spektri  $1/2$  spin holatida oltita ekvidistant chiziqlardan iborat bo‘ladi. Kompleksning oktaedrik tuzilishli bo‘lib,  $\text{Mn}_2\text{L}_1 \cdot 6\text{NH}_3$  birikmada  $\text{Mn}(\text{II})$   $3d^5$  elektron konfiguratsiyaga ega. Bu  $L=0$  bo‘lgan ionning S holati deb ataladi. Bu holatdagi  $g$ -faktorning qiymati 2,003 ga teng.  $\text{Mn}_2\text{L}^1 \cdot 6\text{NH}_3$  birikmasining EPR spektri yarim maydonda “ta’qiqlangan o‘tish”ni ko‘rsatadi. Agar spini  $S \geq 1$  bo‘lgan ion simmetriyasi kubdan pastroq muhitda bo‘lsa, x o‘qda elektron spinining proyeksiyalari har xil bo‘lgan holatlar kuzatiladi, tashqi maydon bo‘lmagan taqdirda ham ular har xil energiyaga ega. Ushbu dastlabki bo‘linish yagona ion deyiladi va nozik o‘zaro ta’sir tenzori bilan tavsiflanadi va “ta’qiqlangan o‘tish”ning paydo bo‘lishiga olib keladi.



11-rasm.  $\text{Mn}_2\text{L}^1 \cdot 6\text{NH}_3$  ning polikristali va metanoldagi eritmasining EPR spektrlari.

## **6. PTFBDB, uning gidrazonlari va ularning kompleks birikmalarining termik xossalari**

PTFBDB polikristali namunasidan 3,85 mg olinib TGA, DTA, DSC analizlari o'tkazildi. TGA analizida qizdirish jarayoni boshlangandan 0,17 min o'tiganda harorat 26,72 °C ga yetib, bu vaqtda modda massasi o'zgarishsiz qoldi. 12,02 minutdan keyingi harorat 136,84 °C da yutilgan suv va gazlarning desobsiyasi tufayli massa 0,096 mg (2,494%) ga kamayishi kuzatildi. 38,31 mindan so'ng harorat 397 °C ga yetdi va moddada sezilarli massa kamayishi yuz berdi va 2,939 mg (76,338%) massa kamaydi, keying bosqichda harorat 801 °C ga yetkazildi va modda 100% parchalanib ketdi. TGA bilan bir vaqtda DTA, DSC o'tkazildi. DTA jarayonida ekzo- va endoeffekt kuzatildi. Shuningdek ligand va uning asosida olingan kompleks birikmlarning ham termik tahlili o'tkazildi. Olingan natijalar asosida shuni aytish kerakki, Irving-Vilyams qatori qonuniyatlariga mos holda Cu>Ni qatorida moddalarning temik barqarorligi ortdi. Chugayevning halqalar qoidasiga asosan barcha kompleks birikmalarda besh olti a'zoli metalxelatlar mavjudligi sababli ular barqaror va barqarorlik Mn(II)<Ni(II)<Zn(II)<Cu(II) qatorida ortib boradi.

## **7. Sintez qilingan organik ligandlarning qo'llanilishi**

Maxsus shifrlangan TBG-1, TTK-2, ATG-3, TMBT-4 yangi sintez qilingan moddalar NKMK AJ markaziy ilmiy tadqiqot laboratoriyasida sinovdan o'tkazildi. Kombinatning texnologik jarayonlarda hosil bo'ladigan oqava suvlari tarkibida Mn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) kabi ko'pchilik d-metall ionlari mavjud. Tavsiya qilingan organik ligandlarning (TBG-1, TTK-2, ATG-3, TMBT-4) Mn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) ionlariga nisbatan yuqori reaksiya qobiliyati va regiosellektivligi aniqlandi. Ajratib olingan cho'kmalarning barqarorligiga muhit pH ining ta'siri o'rganilganda konsentrlangan mineral kislotalar ta'sirida cho'kma erishi aniqlandi, ligandlarni osonlik bilan ajratib olish va qayta ishlatish imkoni paydo bo'ldi. NKMK AJ ning texnologik jarayonlarida hosil bo'lgan oqova suvlar tarkibidagi og'ir metall ionlarini cho'ktirish orqali ajratib olish, shuningdek sifat va miqdoriy analizida qo'llash uchun tavsiya etildi.

## **8. PTFBDB atsetilgidrazoni hamda Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari bilan kompleks birikmalarining biofaolligi**

Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari H<sub>4</sub>L<sup>1</sup> bilan hosil qilgan kompleks birikmalari namunalari qattiq "Chapek" ozuqa muhitlarida patogen mikroorganizmlarga qarshi agarli o'yiqcha usuli bilan ekildi. Shartli patogen mikroskopik zamburug'lar *F.solani* va *A.alternata* shtammiga nisbatan qarshi ta'siri tekshirildi. Natijada faqat Cu(II) ionlarini saqlagan kompleks birikmalarda yuqori biofaollk kuzatildi.

## XULOSALAR

1. Ilk bor PTFBDB va uning asosida 4 ta yangi organik *bis*-tridentat ligandlarining olinish usullari ishlab chiqildi.

2. Sintez qilingan yangi *bis*-tridentat ligandlar bilan Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) atsetatlarining 1:2 va 1:1:1 mol nisbatda o‘zaro ta’sirlashuvidan 16 ta gomo- va 4 ta geterobiyadroli kompleks birikmalari sintez qilindi. Ligandlar va kompleks birikmalarning tarkib va tuzilishi element tahlil, IQ-, UB-, raman, YaMR <sup>1</sup>H-, EPR spektroskopiya va RTT usullari bilan aniqlandi.

3. Sintez qilingan moddalarning bog’ uzunliklari, zaryad taqsimoti, tautomer holatlarning barqarorligi, kompleks birikmalarning fazoviy tuzilishi zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlar usuli bilan o‘rganildi. Olingan nazariy va amaliy ma’lumotlar asosida Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining hosil qilgan kompleks birikmalari tekis-kvadrat, Mn(II) komplekslarining esa oktaedrik tuzilishili isbotlandi.

4. Sintez qilingan ligandlar va ular kompleks birikmalarining o‘simliklarning shartli patogen mikroskopik zamburug‘lari *F.solani* va *A.alternata* shtammiga nisbatan qarshi ta’siri o‘rganildi va bunda Cu(II) kompleks birikmalarning yuqori biofaolligi aniqlandi.

5. Sintez qilingan organik ligandlarning suvda va organik erituvchilarda yaxshi erishidan foydalanib, sanoat korxonalarida oqava suvlari tarkibidagi og‘ir metall ionlarining tanlab cho‘ktirib ajratishda, ularning sifat va miqdor analizida qo‘llash uchun tavsiya etildi.

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

---

**БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ХУДОЯРОВА ЭЪТИБОР АХАТОВНА**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ИОНОВ Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ  
ФТОРИРОВАННЫХ ТЕТРАКЕТОНОВ**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

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

Бухара 2024

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.2.PhD/K616**

Диссертация выполнена в Бухарском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета [www.buxdu.uz](http://www.buxdu.uz). на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

<b>Научный руководитель</b>	<b>Умаров Бако Бафоевич</b> доктор химических наук, профессор
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Даминова Шахло Шариповна</b> доктор химических наук, профессор <b>Мардонов Уктам Мардонович</b> кандидат химических наук, доцент
<b>Ведущая организация:</b>	Ургенчский государственный университет

Защита диссертации состоится « 18 » 05 2024 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.К.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, Бухара, ул. М Икбол 11, БухГУ, Тел.: +99865 221-29-14, факс: +99865 221-26-12, e-mail: [bsu\\_info@edu.uz](mailto:bsu_info@edu.uz)).

Диссертация зарегистрирована в информационно-ресурсном центре Бухарского государственного университета за № 1, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (200117, Бухара, Библиотека БухГУ Тел.: +99865 221-29-14).

Автореферат диссертации разослан « 4 » 05 2024 г.  
(реестр протокола рассылки № 1 от « 4 » 05 2024 г.)



**Х.Б. Дустов**

Председатель Научного совета по присуждению ученой степени, д.т.н., профессор

**К.Г. Авезов**

Ученый секретарь Научного совета по присуждению ученой степени, PhD, доцент

**М.Р. Амонов**

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

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** При получении синтетических комплексов во всем мире основное внимание сосредоточено на проблему синтеза фторированных  $\beta$ -дикарбонильных соединений разветвленного строения, в составе которых имеются заместители различной природы и объемов. Благодаря своим свойствам большинство соединений фтора широко используются в атомной энергетике, лазерных технологиях, химической промышленности, сельском хозяйстве и медицине. В последние годы в химической технологии вместо синтеза фторорганических соединений стали разрабатываться методы и возможности создания молекул сложного строения, удобных для изучения и применения реакционной способности различных фторсодержащих полифункциональных соединений, а также важное значение имеет синтез, изучение строения и свойств фторированных полифункциональных, полидентатных лигандов.

В мире проводятся научные исследования в различных направлениях по синтезу комплексных соединений и определению их свойств. В связи с этим извлечение некоторых ионов из соединений металлов методом комплексообразования, повышение селективности лигандов в этом процессе, создание моделей молекул веществ сложного строения, встречающихся в живых организмах, изменение эффективности биоэлементов, которые являются важными задачами, стоящими перед химиками. Фторзамещенные  $\beta$ -дикетоны обладают высокими экстрагирующими свойствами, которые широко и эффективно используются в газожидкостной хроматографии.

В нашей республике значительные результаты достигаются в направлении производства новых видов материалов химической промышленности. Большое внимание уделяется внедрению научно обоснованной системы управления промышленными объектами и мерам по охране окружающей среды посредством применения инновационных технологий. Согласно Указу Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»<sup>1</sup>, тавҷуд в полной мере используя имеющиеся возможности, решаются местные важные задачи, направленные на определены дальнейшее развитие экспортного потенциала отраслей промышленности. В связи с этим получение комплексных соединений ионов различных металлов с гидразонами, создание на основе полученных комплексных соединений фунгицидов и стимуляторов роста растений имеет бесценную научную значимость для нашей Родины.

Данное диссертационное исследование служит в определенной степени для реализации задач, определенных в постановлениях и указах Президента Республики Узбекистан № ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики

---

<sup>1</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

Узбекистан», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», № ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки в направлениях химии и биологии», УП-60 от 28 июня 2022 года «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», ПП-№ 295 от 28 июня 2022 года «О меры по расширению технологических цепочек переработки сырья меди и редких металлов» и других нормативно-правовых документах, связанных с данной деятельностью.

**Соответствие исследования приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и техники Республики Узбекистана VII «Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** За рубежом проводятся исследования по селективному извлечению ионов различных металлов под влиянием лигандов специфического состава и строения, каталитических и биологически активных свойств комплексов ионов металлов, таких как марганец, хром, медь, никель, цинк разработаны и продолжают в настоящее время С. Ради, Дж. Поли, Х. Окамура, Н. Хираяма, Дж. Уилсон, Дж. Альмида, Р. Реттинари, У. Ингл и др.

Российские ученые внесли значительный вклад в развитие химии координационных соединений. Сначала в Санкт-Петербурге под руководством Л.А. Чугаева развивалась химия координационных соединений. Позднее это направление развивали его преемники, И.Н. Щербаков, О.В. Конник, Л.Д. Попов. Темплатный синтез комплексов был продолжен и развит в Кишиневе д.х.н. М.Д. Ревенко. Магнетохимические исследования комплексных соединений проводились и развивались В.Т. Калининским, В.В. Мининым, А.Н. Гусевым, С.И. Левченко, М.К. Алавия, В.Ф. Шульгиным, В.И. Зеровым, В. Алексеевым, В. Салутиним, В.И. Филяковой, Я.В. Бургартон, Д.Л. Чижовым, К.И. Пашкевичом, П.А. Слепухиным, Г.Ф. Махаевой.

В нашей республике синтез и исследования комплексов на основе органических лигандов начато видным учёным акад. Н.А. Парпиевым. Далее эти работы продолжены её последователями: М.А. Азизовым, Х.Т. Шариповым. В настоящее время их ученики: В.Г. Юсупов, Б.Б. Умаров, Х.Х. Тураев, Ш.А. Кадилова, З.Ч. Кадилова, Ш.Ш. Даминова продолжают деятельность этой научной школы. Группа учеников В.Г. Юсупова получила новые полидентатные многофункциональные лиганды, а также их комплексы с ионами переходных металлов, проанализировали их структуру и свойства. По сведениям, приведенным в научных источниках, получение  $\beta$ -дикетонатов с различными фторзаместителями, синтез комплексных соединений переходных металлов с этими органическими лигандами, исследование состава, электронного строения, реакционной способности, каталитических и

биологически активных свойств продолжают этими последователями. Ученые в период своей научной деятельности глубоко исследовали состав и свойства полученных лигандов и комплексных соединений на их основе. Эти научные исследования продолжают и в настоящее время. Тем не менее синтез, состав, строение и свойства фторированных тетракарбонильных соединений и их производных, а также комплексные соединения переходных металлов на их основе этих лигандов изучены недостаточно. Поэтому создание новых и оптимальных методов получения фторированных тетракарбонильных соединений, синтеза различных комплексных соединений с ионами Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) на основе этих полидентатных лигандов и их использование является актуальной задачей.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертация выполнена в соответствии с планом научной работы Бухарского государственного университета в рамках научных исследований по теме «Синтез, строение, свойства и исследование природных и синтетических, органических, неорганических и координационных соединений».

**Целью исследования** является: синтез фторсодержащих тетракарбонильных соединений, их производных и получение комплексов с ионами переходных металлов, установление их состава, строения и свойств современными квантово-химическими и физико-химическими методами исследований, определить их биологическую активность и изучение областей использования.

**Задачи исследования заключаются в следующем:**

провести реакции конденсации фторсодержащего тетракарбонильного соединения с гидразидами кислот и определить различные таутомерные формы полученных продуктов;

синтез комплексов Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с лигандами – производными фторсодержащих тетракарбонильных соединений и изучение их состава, строения и свойств современными физико-химическими методами исследования;

использование программы ChemOffice, Gaussian16 для теоретического изучения пространственной структуры вновь синтезированных веществ;

сравнительное изучение влияния биологической активности синтезированных веществ на некоторые грибы, встречающиеся в растениях;

изучить возможности использования синтезированных лигандов при качественном и количественном анализе ионов тяжелых металлов в сточных водах, образующихся в технологических процессах химической промышленности.

**Объектами исследования** являются *пара*-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензол (ПТФБДБ), его гидразоны, а также их комплексные соединения с ионами: Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>.

**Предметом исследования** является строение нового тетракарбонильного соединения, синтез его производных, таутомерия и комплексообразование, квантово-химические расчеты (КХР), а также определение свойств и активности полученных лигандов и комплексов.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы методы элементного, термических (ТГА, ДТА, ДСК) и РСА анализов, определение физических констант, КХР молекулярной структуры и распределения заряда (ChemOffice, Gaussian16) УФ-, ИК-, ИР-, ЯМР  $^1\text{H}$ -, ЭПР-спектроскопия, и определение биологических свойств.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые синтезированы ПТФБДБ, а также и его ацетил-, бензоил- и м-гидроксibenзоилгидразоны и тиосемикарбазоны;

на основе полученных 4 лигандов синтезированы 16 гомобиядерные и 4 гетеробиядерные комплексные соединения ионов  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$ ;

с использованием усовершенствованных программ квантово-химических методов определены геометрические и энергетические параметры синтезированных лигандов и их комплексов, определены распределение зарядов в атомах и их реакционные центры;

методами УФ-, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -, ЭПР-спектроскопии доказаны состав и строение вновь синтезированных гидразонов фторированных тетракетонов и комплексных соединений на их основе;

синтезированные органические соединения нашли применение в качестве полидентатных лигандов и создан метод селективного осаждения ионов тяжелых металлов ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ), содержащихся в сточных водах промышленных предприятий, а также их использование для качественного и количественного анализа;

определены фунгицидные свойства полученных комплексные соединения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  на основе новых лигандов для ускорения развития растительных грибов *F. solani*, *A. alternata*;

выращены монокристаллы синтезированных органических соединений— ПТФБДБ ( $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{F}_6$ ) и (Е)-N'-бензилиденбензоилгидразид [(Е)-N`-BBG] ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ) и методом РСА доказаны их молекулярные структуры;

определены термические свойства синтезированных веществ, механизм термического разложения, их количественные и энергетические аспекты, а также их термодинамические величины.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

определены оптимальные условия реакции четырех новых полидентатных органических лигандов на основе ПТФБДБ с ионами  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и впервые синтезированы 20 новых комплексов;

строение синтезированного ПТФБДБ, а также полученных на его основе органических полидентатных лигандов установлены методами УФ-, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, РСА- и квантово-химических методов;

определены возможности селективного осаждения ионов тяжелых металлов ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ), содержащихся в сточных водах промышленных предприятий, и использования их в качественном и количественном анализе.

**Достоверность результатов исследований** объясняется достоверностью анализа УФ-, ИК-, ЯМР  $^1H$ , ЭПР-, рамановская спектроскопии, методов РСА, кванто-химических оценок (ChemOffice, Gaussian16), термических, биологических и других методов исследования.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.** Научная значимость результатов исследований заключается в создании нового метода синтеза гидразонов ПТФБДБ и их комплексных соединений с ацетатами ионов:  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ , современными физико-химическими методами исследования состав, строения и свойства полученных комплексных соединений доказаны и объяснены методами изучения с помощью полученных новых спектральных и структурных данных.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что разработан метод получения гидразонов ПТФБДБ, на основе которых осущетвлен и создан оптимальный метод синтеза комплексных соединений с ионами  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$  и  $Zn(II)$ . Полученные спектральные и структурные данные показали существование связи “состав-структура-свойства”, а лиганды были использованы в качестве региоселективных реагентов при селективном осаждении ионов металлов, содержащихся в сточных водах металлургических и химических производств, в качественном и количественном анализе, а также комплексные соединения применяют в качестве средств против грибковых заболеваний растений.

**Внедрение результатов исследований.** На основе научных результатов по синтезу и определения строения, свойства комплексных соединений ионов  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$  с производными фторированных тетракетонов:

данные рентгеноструктурного анализа *para*-[бис-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола ( $C_{14}H_{28}O_4F_6$ ) включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CCDC 1045842). В результате выявлена возможно синтеза и сравнительно характеристики подобных соединений;

*бис*-тридентатные лиганды, содержащие донорные атомы N, O<sub>2</sub> и N, O, S, обладающие сильной хелатирующей природой, внедрены в практику АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» (справка №23/01-01-07/490 от 04.10.2023 г. АО «Навоийский ГМК»). В результате это позволило селективно осаждать ионы  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  из состава сточных вод и рекомендовать его в качестве аналитического реагента при качественном и количественном анализе этих ионов.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследований были доложены и обсуждены на 8 конференциях, в том числе 3 международных и 5 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 7 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК Республики Узбекистан для публикации основных результатов диссертации доктора философии (PhD) в том числе 4 в зарубежных и 3 в республиканских журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы из 182 наименований и приложения. Объем диссертации составляет 113 страниц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.**

**Во введении** показаны актуальность и необходимость темы диссертации, описываются цель, задачи, объекты и предметы исследования, показывается ее совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники Республики Узбекистан, описаны его научная новизна и практические результаты, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость, сделаны выводы о перспективах внедрения результатов исследования, а также приведены данные об опубликованности работ и сведения о составе диссертации.

**В первой главе** диссертации под названием «Комплексные соединения некоторых 3d-металлов с фторированными гидразонами β-дикетоннов» (анализ литературы) обобщены сведения о зарубежной и отечественной литературе по теме и на основе полученных данных сделаны важные научные выводы. В результате их анализа обосновываются цель, задачи и актуальность работы.

**Вторая глава** озаглавлена «Синтез комплексных соединений ионов Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с фторированными производными тетракетона». Там приведены результаты элементного анализа, ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР-, рамановской, ЭПР-спектроскопии и методы КХР.

**Третья глава** озаглавлена «Строение и свойства комплексных соединений, фторированных производных тетракетона с Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)». Данная глава посвящена обсуждению полученных результатов. Строение ацил-, тиоацил- и ароилгидразонов ПТФБДБ, а также их комплексных соединений с ионами Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) доказано физико-химическими и КХР методами. Представлены сведения о действии синтезированных веществ на сельскохозяйственные патогенные микроорганизмы и использовании органических лигандов при качественном и количественном анализе химических промышленных сточных вод.

### ***1. Синтез, строение и таутомерия ПТФБДБ.***

На сегодняшний день синтез фторированных органических соединений является одним из бурно развивающихся направлений. Синтез фторированных тетракарбонильных соединений открывает широкий путь для получения новых лигандов и исследования комплексных соединений. Известно, что синтез карбонильных соединений обычно осуществляют

конденсацией Кляйзена, но этот процесс сложен и длителен, так как проводится в среде абсолютного этилового спирта. Кроме того, реакция протекает только в присутствии метилата или этилата натрия, и выход реакции значительно низкий. В отличие от конденсации Кляйзена, наш модифицированный метод осуществлялся путем взаимодействия *para*-диацетилбензола с этиловым эфиром трифторуксусной кислоты в гексане при наличии литийгидридного катализатора при комнатной температуре в молярном соотношении 1:2. Полученное новое вещество в растворе этанола может существовать в 3 различных таутомерных формах. Это таутомерные формы: *бис*-дикетона (А), *бис*-1,1'-енол-3,3'-кето (В) и *бис*-1,1'-кето-3,3'-енола (С) (схема 1):

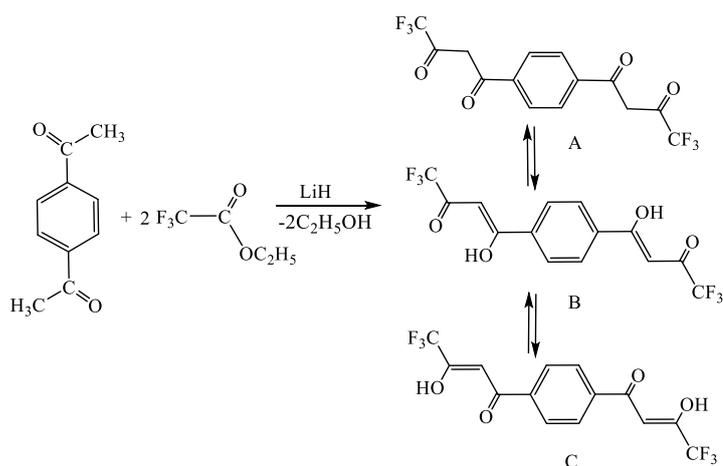


Схема 1

В ИК спектре молекулы ПТФБДБ зарегистрированы следующие частоты колебаний: Частота валентных колебаний связи С-Н  $\nu_{(C-H)}=3124 \text{ см}^{-1}$ , валентные колебания связи С-О в енольном фрагменте:  $\nu_{(C-O)}=1260 \text{ см}^{-1}$ , характерные для карбонила. группа. Частоты колебаний в области  $\nu_{(C=O)}=1558 \text{ см}^{-1}$  указывают на наличие карбонильной группы, соседней с CF<sub>3</sub>. Деформационные колебания связи О-Н енольной формы зафиксированы в области  $\delta_{(O-H)}=750 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания винильной связи (С=C), соседствующий с ароматическим кольцом зафиксированы при  $1625 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_{(C=C)}$  ароматического кольца  $1450 \text{ см}^{-1}$ . При умеренной и сильной интенсивности валентные колебания  $\nu_s$  и  $\nu_{as}$  регистрировались в областях 1236-1230, 1130-1120, 1060-1040  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащих связям С-Ф, а деформационные колебания - в области  $\delta_{(C-F)}$  550-530  $\text{см}^{-1}$ . Сравнивая теоретически записанных с помощью программы Gaussian16 и экспериментальных ИК- и раман-спектра, было доказано, что молекула ПТФБДБ находится в таутомерной форме *бис*-1,1'-енол-3,3'-кето (В) (рис. 1-2).

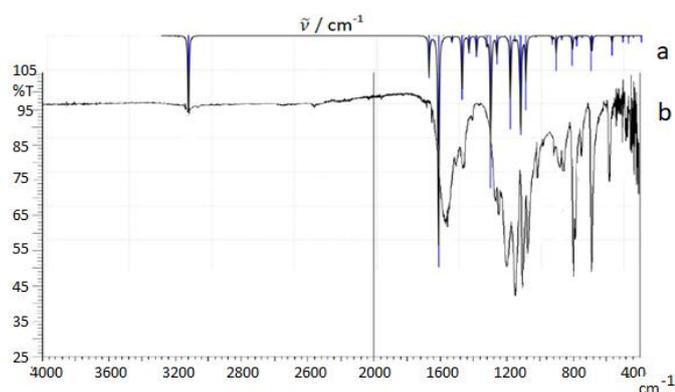


Рис. 1. Теоретический – (а) и экспериментальный (б) ИК спектры ПФТБД.

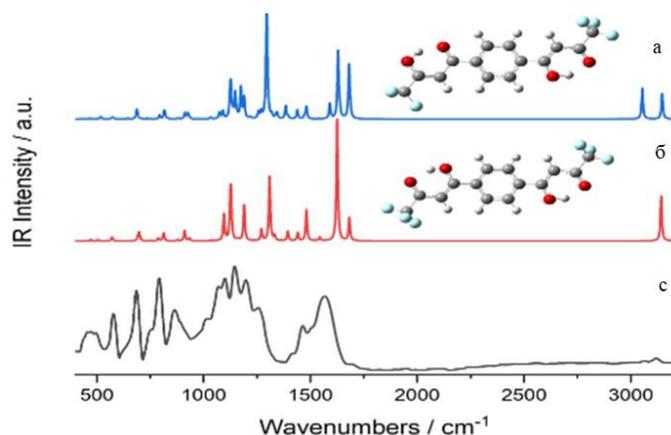


Рис.2. Теоретический – (а, б) и экспериментальный (с) раман-спектры ПФТБД.

С целью изучения плотности электронного облака в молекуле ПТФБДБ и распределения зарядов в атомах молекулы были проведены квантово-химические расчеты с использованием современных компьютерных программ. Изучено протомерное равновесие между конформационными состояниями атомов кислорода и водорода енолизированной карбонильной группы молекулы ПТФБДБ. Значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  молекулы в газовой и жидкой фазах рассчитаны для каждого конформационного состояния. Соответственно определяли стабильность протомеров, рассчитывали длины связей конформеров молекулы в газовой фазе, получали теоретические ИК- и КР-спектры и сравнивали их с практическими спектрами. По результатам сравнения доказано, что фторированное тетракарбонильное соединение существует в растворе в виде *бис*-1,1'-енол-3,3'-кетон-таутомера.

Сигналы при  $\delta$  8,132 м.д. в спектре ЯМР  $^1H$  связаны с протонами ароматического кольца, а в более сильном поле ( $\delta$  3,317 м.д.) регистрируется синглетный сигнал с интенсивностью, равной 2H. Этот сигнал соответствует винильным протонам енолизированного фрагмента  $\beta$ -дикетона. В спектре исследуемого вещества имеется синглетный сигнал при  $\delta$  4,87 м.д. общая интенсивность которого соответствует 2 H, что указывает на енолизированную связь ОН, которая поляризована под влиянием бензольного кольца и лиганд находится в *бис*-1,1'-енол-3,3'-кетонной таутомерной форме (Б, рис. 3).

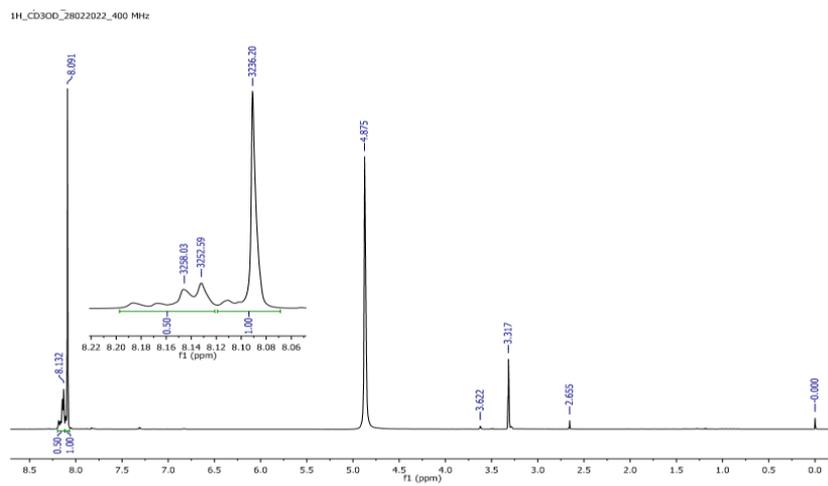


Рис. 3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ПФТБД в растворе  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Структурное исследование монокристалла ПФТБД проведены на автоматическом дифрактометре Xcalibur ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ , графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование,  $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$ ). Адаптационный фактор для ПФТБД  $R=0,09$ ;  $R_{(\text{int})}=0,039$ . Кристаллы молекулы ПФТБД имеют моноклинное строение и параметры кристаллической ячейки следующие:  $a=14,599(5)$ ,  $b=5,2675(14)$ ,  $c=19,712(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha=90$ ,  $\beta=107,58(3)$ ,  $\gamma=90^\circ$ ;  $V=1445,1(7)\text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{(\text{his.})}=1,628 \text{ г/см}^3$ ,  $\mu_{(\text{CuK}\alpha)}=1,54184 \text{ мм}^{-1}$ ;  $Z=4$ ;  $\text{faz.gr. P-1.F(000) 712}$ ;  $2\theta_{\text{max}}=20^\circ$ . По результатам исследований молекула ПФТБД имеет линейную *бис*-дикетоенольную структуру и длина  $\text{O}-\text{H}$  связей равны:  $\text{O}(1)-\text{H}(1)-1,17(15)\text{ \AA}$  и  $\text{O}(1a)-\text{H}(1a)-1,22(10)\text{ \AA}$  соответственно (рис. 4).

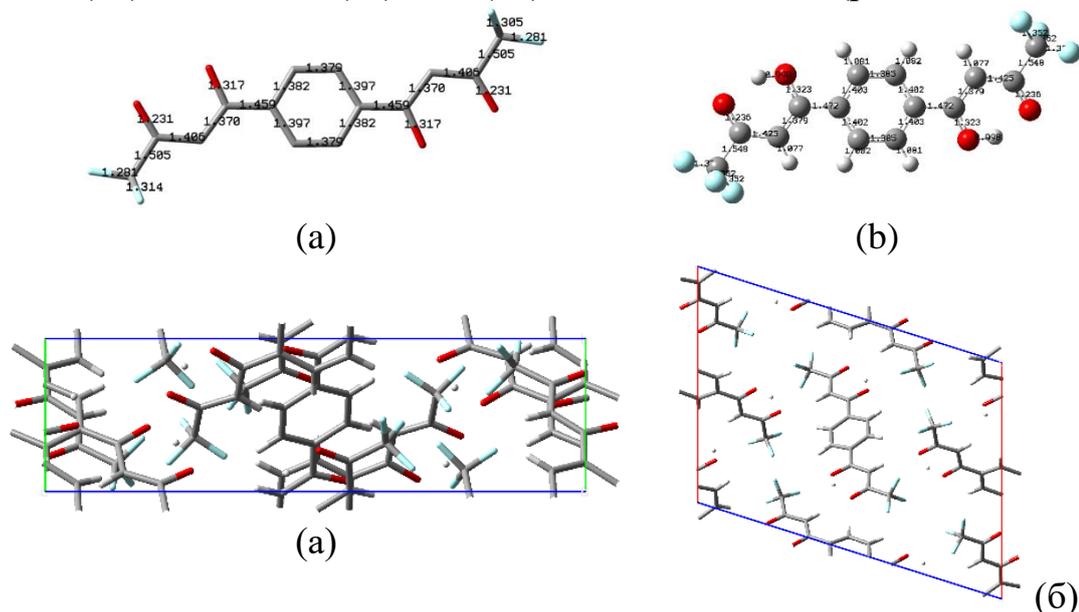


Рис. 4. Строение молекулы ПФТБД и ее расположение в кристаллической ячейке (теоретические (а) и экспериментальные (б) результаты).

По результатам РСА енольные формы в молекуле кристалла находятся взаимно в *транс*-положении, а енолизация происходит с участием карбонильных групп, близких к ароматическому кольцу. Так, в твердом состоянии ПФТБД находится в *бис*-кето-енольной форме и сделан вывод о ее стабильности по сравнению с другими таутомерными формами.

В УФ спектре ПФТБДБ показывает максимум поглощения при 350 нм (рис. 4а). В растворителях, кроме ДМФА, спектр был частично волнообразным. Максимальная длина волны претерпевает, батохромный сдвиг с увеличением полярности растворителя, т.е.  $\lambda_{\text{абс.}}=352$  нм ( $\text{CCl}_4$ ), 350 нм ( $\text{CHCl}_3$ ), 348 нм (ДМФА) и (EtOH) 337 нм. Если сольватохромный сдвиг относительно функции полярности  $\Delta E$  равен  $\Delta f(n^2) = f(n_{\text{p-p.}}^2) - f(n_{\text{CCl}_4}^2)$ , где  $f(x) = \frac{x-1}{2x+1}$  и  $n^2$  показывают рефракцию (при  $T_{\text{комн.}}$ ), и наблюдается линейный тренд. Батохромный сдвиг происходит с уменьшением квадрупольного момента, который по природе носит НОМО-LUMO и преобладают индуктивные эффекты. Изменение квадрупольного момента было определено экспериментально и соответствовало его теоретическому значению (рис. 5).

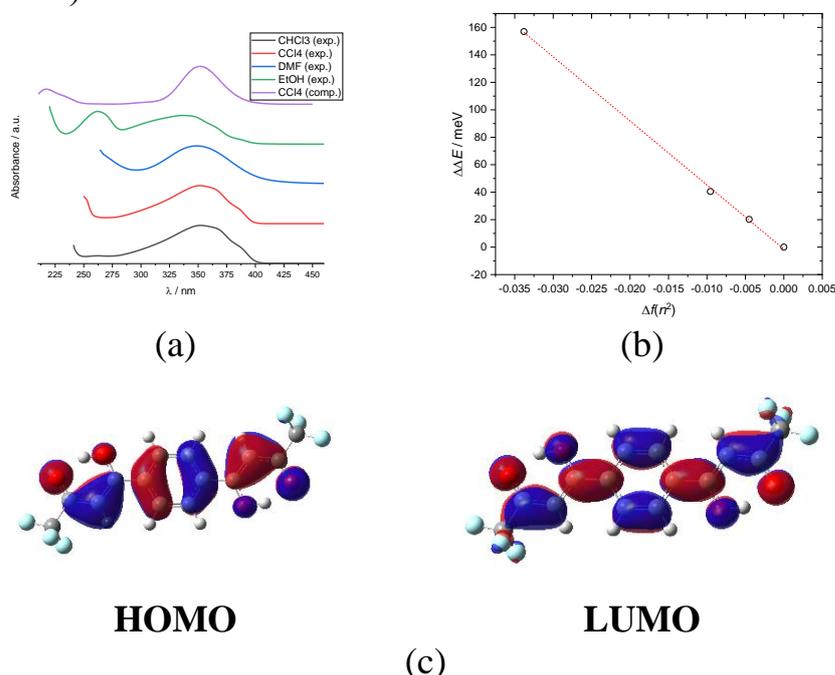


Рис. 5. УФ-спектр и НОМО-LUMO-орбитали ПФТБД

## 2. Структура и таутомерия лигандов $\text{H}_4\text{L}^1$ - $\text{H}_4\text{L}^4$

Для изучения методом ИК-спектроскопии структуру и свойства ацетилгидразона ( $\text{H}_4\text{L}^1$ ), полученного конденсацией ПТФБДБ с ацетилгидразидом сравнивали с ИК-спектром исходного тетракарбонильного соединения. В ИК-спектре молекулы ПТФБДБ наблюдаются валентные колебания связи углерод-кислород в енольном фрагменте при  $2160 \text{ cm}^{-1}$ . В ИК-спектре  $\text{H}_4\text{L}^1$  вместо этих колебаний валентные колебания, характерные для связи  $\nu_{(\text{N-H})}$  находятся в области  $3438 \text{ cm}^{-1}$ , ассимметричные валентные колебания, принадлежащие связи N-H енгидразинового фрагмента появились в области  $3267 \text{ cm}^{-1}$ . Колебания в области  $1590$ - $1645 \text{ cm}^{-1}$  характерны для карбонильной группы  $\nu_{\text{as}(\text{C=O})}$ ,  $\nu_{(\text{C=N})} 1456 \text{ cm}^{-1}$ , валентные колебания, характерные для других связей  $\nu_{(\text{C-N})} 1273$ - $1342 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C-C})} 1168 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{N-N})} 1076 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C-F})} 1000$ - $1030 \text{ cm}^{-1}$ .

В ИК-спектре тиосемикаразона ПТФБДБ ( $H_4L^2$ ) проанализированы изменения основных валентных колебаний с литературными данными (рис. 5). Полученное вещество имеет золотистый цвет и хорошо растворяется в этиловом спирте. Это полифункциональное вещество склонно к различным таутомерным изменениям, могут существовать в таутомерные формы: *бис*-гидразон (2E,2'E), *бис*-енгидразин (2Z,2'Z), *бис*-5-оксипиразолин (2Z,2'E) (схема 2).

В ИК спектре  $H_4L^2$  частота колебаний  $\nu_{(C=O)}$  в области  $1558\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии свободной группы C=O, соседствующей с  $CF_3$ . В спектре валентные колебания связи  $\nu_{(N-H)}$  появились в области  $3440\text{ см}^{-1}$ , а в высокочастотной области  $3267\text{ см}^{-1}$  колебания  $\nu_s, \nu_{as}$  характерные для связи N–H энгидразинного фрагмента обнаружены при  $1590\text{--}1645\text{ см}^{-1}$ , валентные колебания группы C=N  $1456\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(C-N)}$   $1273\text{--}1342\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(C-C)}$   $1168\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(N-N)}$   $1076\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(C-F)}$   $1000\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{(C=S)}$   $840\text{ см}^{-1}$ , симметричные и антисимметричные ( $\nu_s$  и  $\nu_{as}$ ) валентные колебания, сигналы деформационных колебаний ( $\delta w$ ) зафиксированы в диапазоне  $738\text{--}603\text{ см}^{-1}$  (рис. 6).

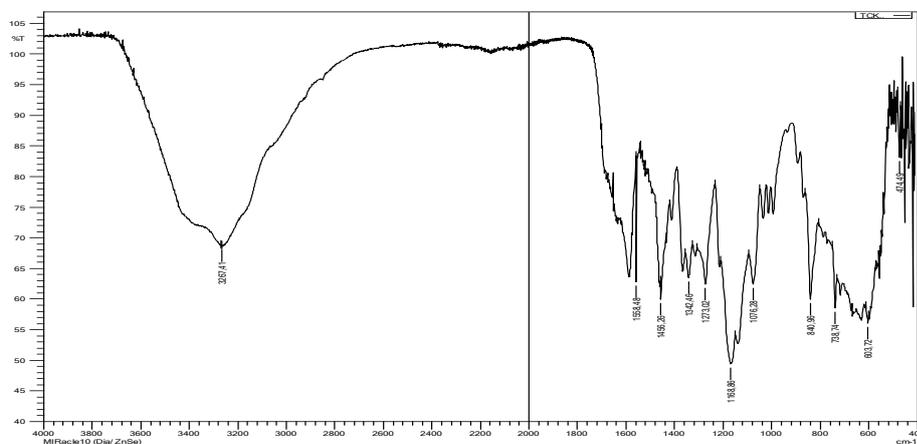
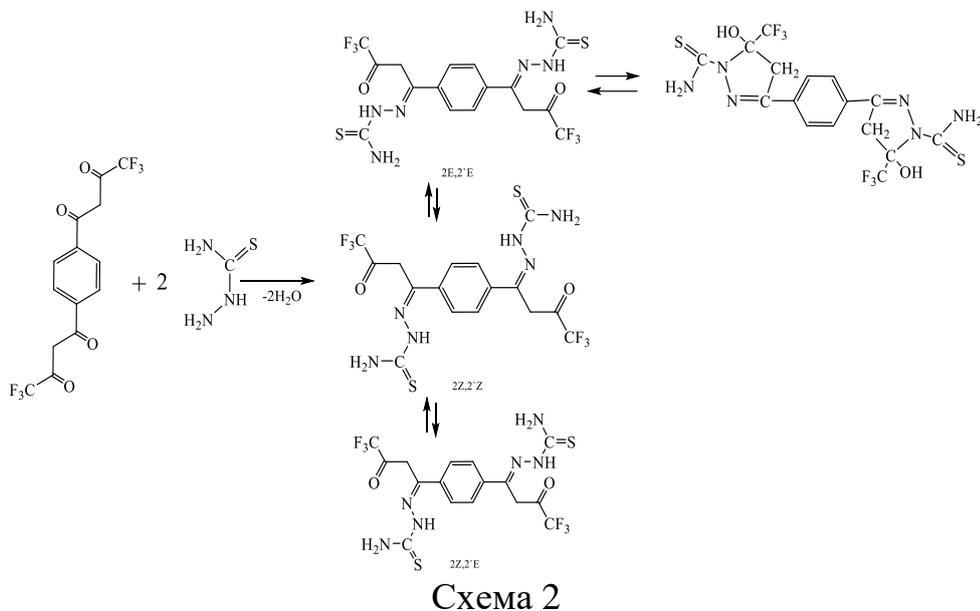


Рис. 6. ИК спектр молекулы  $H_4L^2$ .

Доказано разложение ароилгидразона, образованного ПФТБДБ, с бензоилгидразидом и *m*-оксибензоилгидразидом за счет относительной нестабильности *bis*-гидразиновой формы. методом РСА (рис. 7). Доказано, что в твердом состоянии таутомерная форма енгидразина стабильна.

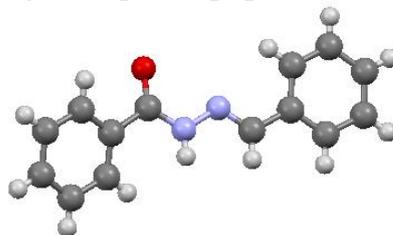


Рис. 7. Структурная формула молекулы (Е)-N'-бензилиденбензоилгидразид.

### 3. Получение и строение комплексных соединений

Вновь синтезированные фторированный тетракетон и его гидразоновые производные содержащие функциональные группы с N, O, S и NO<sub>2</sub> атомами в составе молекул образуют прочные комплексы с ионами переходных металлов электронной оболочки:  $3d^5-3d^{10}$  [Ni(II), Cu(II), Zn(II), и Mn(II)]. Исходя из этого синтезированы комплексные соединения с перечисленными выше ионами на основе полученного нового лиганда, состав, строение и свойства которых исследованы современными методами. Для реакции использовали водно-аммиачные растворы ацетатов металлов, в результате чего были получены новые вещества разного цвета. По результатам элементного анализа химических элементов установлено, что они представляют собой комплексные соединения, с общей брутто формулой: Ni<sub>2</sub>L<sup>n</sup>·2NH<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>L<sup>n</sup>·2NH<sub>3</sub>, Zn<sub>2</sub>L<sup>n</sup>·2NH<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>L<sup>n</sup>·6NH<sub>3</sub> (n=1, 2, 3, 4; схема 3):

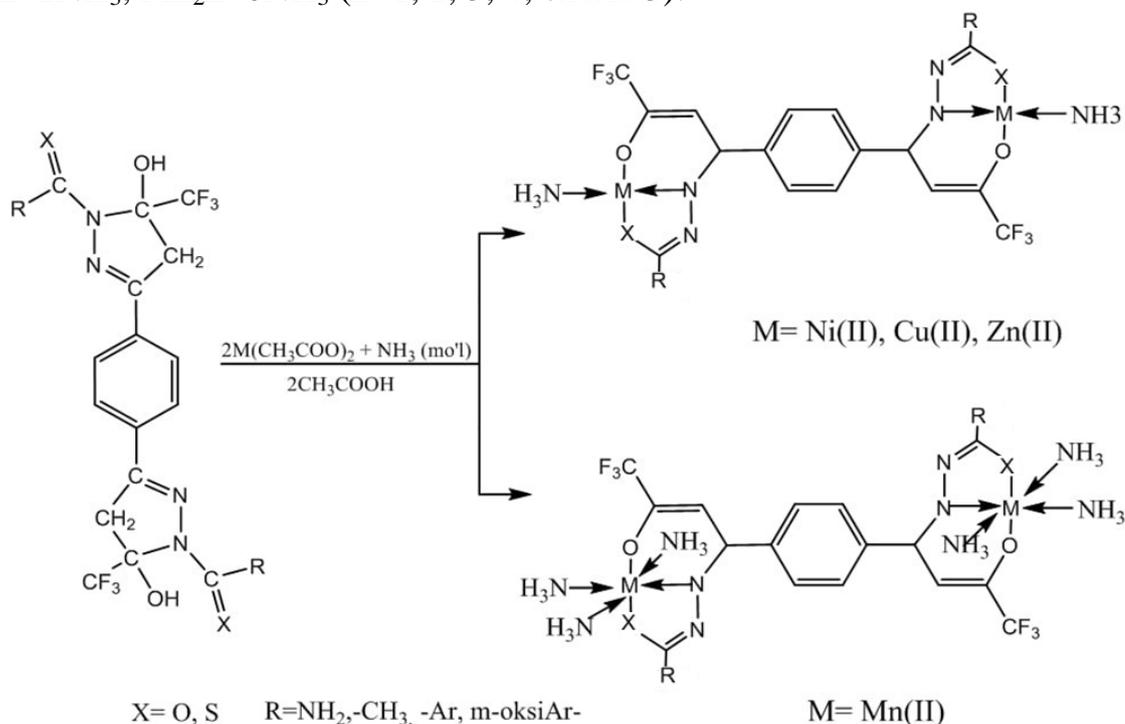


Схема 3

В ИК-спектре комплекса  $Zn_2L^2 \cdot 2NH_3$ , синтезированного на основе  $H_4L^2$ , в области  $609-536 \text{ cm}^{-1}$  проявляются валентные колебания, характерные для связей Zn-N и Zn-O, а при образовании комплекса координация атомов N, S и O в лиганде показывает, что четырехкратно депротонированная гексадентатная функция занимает 3 координационных места вокруг каждого центрального иона. В то же время валентные колебания в области  $3404-3342 \text{ cm}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям N-H координированной молекуле  $NH_3$ , тот факт, что ион  $Zn^{2+}$  имеет четыре координационных числа и судя по приведенным выше данным ИК-спектра, центральный ионный цикл в образовавшийся комплекс представляет собой плоско-квадратное строение, что подтверждается ИК-спектром комплексных соединений цинка, которая во многом совпадает спектрам комплексов Ni(II). Однако следует также отметить, что в отличие от иона Ni(II) ион цинка(II), образующий комплекс, отличается координационной «мягкостью» (рис. 8).

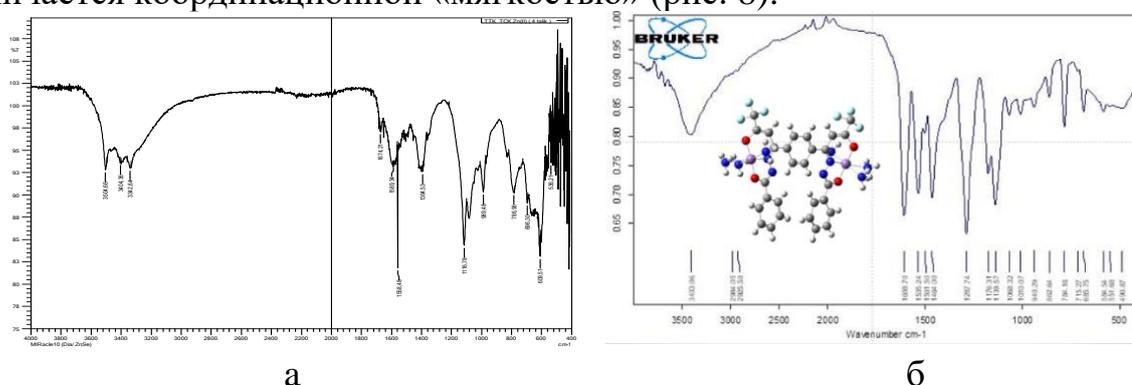


Рис.8. ИК спектры комплексных соединений  $Zn_2L^2 \cdot 2NH_3(II)$  (а) и  $Mn_2L^3 \cdot 6NH_3(II)$  (б).

#### **4. Исследование строения комплексных соединений Ni(II) и Zn(II) методом ЯМР $^1H$ спектроскопии**

Для подтверждения выводов, сделанных на основании приведенных выше данных ИК-спектроскопии, комплексы Ni(II) и Zn(II) были исследованы методом ЯМР  $^1H$ -спектроскопии. Он обладает диамагнитными свойствами ионов Ni(II) и Zn(II) и хорошо растворяется в органических растворителях, таких как метанол, хлороформ, толуол. Считалось, что эти их свойства очень подходят для изучения атомов водорода в комплексных соединениях методом YMR  $^1H$ -спектроскопии. Интенсивность комплекса  $Ni_2L^1 \cdot 2NH_3$  в спектре ЯМР  $^1H$   $CD_3OD$  соответствует 3 протонам  $\delta$  2,24 м.д. Зарегистрированный в поле синглетный сигнал относится к протонам  $CH_3$ -группы гидразонового фрагмента. Сигнал, близкий к этой интенсивности, равен  $\delta$  1,28 м.д. был создан за счет резонанса протона молекулы аммиака в поле. Виниловый протон шестичленного псевдоароматического металлического кольца  $\delta$  5,66 м.д. подал сигнал на поле. Четыре протона ароматического кольца, замещенные в *пара*-положении  $\delta$  7,12-7,20 м.д. В районе ССТК по форме резонировали дублетные сигналы величиной 9-10 Гц (рис. 9).

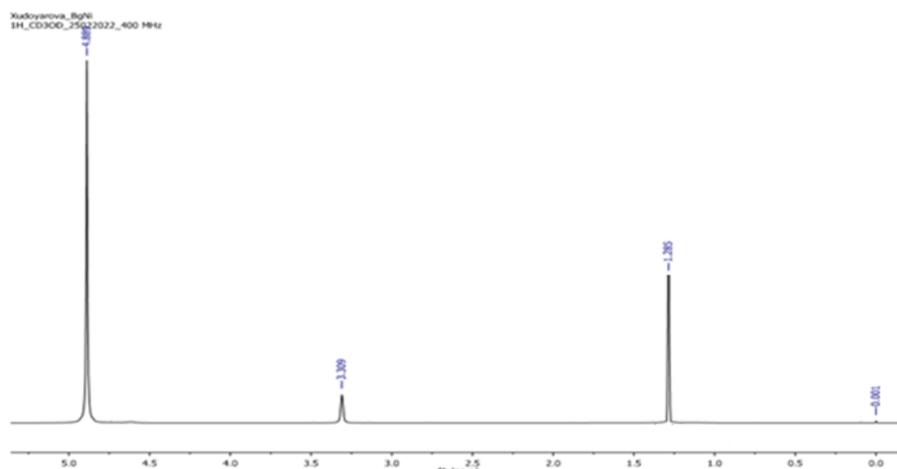


Рис. 9. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплексного соединения  $\text{Ni}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  комплексного соединения  $\text{Ni}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$  частично отличается от спектра  $\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$ . Основной причиной этого является замена лиганда  $\text{CH}_3$ -радикала в  $\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$  на фенильный и *m*-оксифенильный радикалы. А вот сигналы протонов псевдоароматического координированного металлического кольца винила и паразамененного ароматического кольца остались практически неизменными. Обнаружено, что в лигандах гомобиэдрических комплексов никеля образуется фенильный радикал, химический сдвиг координированных сигналов аммиака значительно (0,65-0,75 м.ч.) смещается в сторону слабого поля. Также химический сдвиг фенильного радикала при переходе от  $\text{Ni}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$  к  $\text{Ni}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$  составляет 0,26 м.ч. в комплексах  $\text{Zn}(\text{II})$ , смещенных в более сильное поле, такого изменения не наблюдалось. В комплексах  $\text{Zn}(\text{II})$  сигналы протонов ароматического радикала  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  резонируют двойкой, причем химический сдвиг 1-го сигнала увеличивается в диапазоне  $\text{L}^1$ - $\text{L}^4$ , а химические сдвиги 2-го сигнала изменяются хаотично. Это зависит от пространственной структуры и стерического размера лигандов, образующих комплекс, и конфигурации центрального иона.

Таблица 1

Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  комплексов  $\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$  -  $\text{Ni}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$  и  $\text{Zn}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$  -  $\text{Zn}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$  ( $\delta$ , м.д.)

№	Соединения	=CH-	$\text{NH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_4$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_5$	O-H
1	$\text{Ni}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$	5,67	1,17	7,14	2,24		-
2	$\text{Ni}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{NH}_3$	5,72	1,18	7,16	-		-
3	$\text{Ni}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$	5,65	1,87	7,18	-	7,58	-
4	$\text{Ni}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$	5,60	1,92	7,15	-	7,84	8,28
5	$\text{Zn}_2\text{L}^1 \cdot 2\text{NH}_3$	5,52	1,12	7,02; 7,43	2,20		-
6	$\text{Zn}_2\text{L}^2 \cdot 2\text{NH}_3$	5,48	1,15	7,12; 7,16	-		-
7	$\text{Zn}_2\text{L}^3 \cdot 2\text{NH}_3$	5,46	1,14	7,13; 7,25	-		-
8	$\text{Zn}_2\text{L}^4 \cdot 2\text{NH}_3$	5,62	1,16	7,17; 7,23	-	7,82	8,40

## 5. Спектры ЭПР гомобиядерных комплексов соединений, Mn(II) и Cu(II), гетеробиядерных комплексных соединений Ni(II) и Cu(II)

Синтез гомобиядерных комплексных соединений с соответствующими лигандами  $L^1-L^4$  и растворами промежуточных ацетатов металлов в мольном соотношении 1:2, а также гетеробиядерных комплексных соединений с взаимодействием лиганда и ацетата металла в соотношении 1:1:1 и  $Ni_2L^2 \cdot 2NH_3$ ,  $Cu_2L^2 \cdot 2NH_3$  проводили путем смешивания комплексов в эквимольных количествах. Растворы поликристаллов комплексных соединений парамагнитных ионов Mn(II), Cu(II) с лигандами ряда  $L^1-L^4$  в хлороформе и других растворителях при комнатной температуре и при температуре кипения азота получены спектры ЭПР образцов, замороженных при температуре  $(-196^\circ C)$  (рис. 10 а-б). В спектрах ЭПР гомоэдрических комплексных соединений Cu(II) зарегистрированы линии СТС и ДСТС, состоящие из семи линий, в результате взаимного электронного обмена парамагнитных центров (рис. 10 а).

При исследовании спектров ЭПР биядерных комплексов, содержащих парамагнитные и диамагнитные ионы в растворе и твердом состоянии, были зарегистрированы спектры, типичные для моноядерных комплексов  $Cu^{2+}(3d^9)$ .

В спектре ЭПР гетеробиядерного комплексного соединения  $NiCuL^1 \cdot 2NH_3$  линии ДСТС четко не разделены, основная причина этого состоит в том, что центральный атом имеет координационное кольцо *транс*- $N_2O_2$  (рис. 10 б). Параметры этих спектров:  $g=2,057$ ;  $\alpha^2=0,819$ , что свидетельствует об образовании комплексами координационного кольца, состоящего из парамагнитного центрального иона  $[N_2OS]$  и *транс*- $[N_2O_2]$ , а также о  $dsp^2$ -гибридизации центрального иона Cu(II) и плоско-квадратной структуре молекулы. Координационное кольцо такого же состава присутствует и в Ni-Cu-гетеробиядерных комплексах.

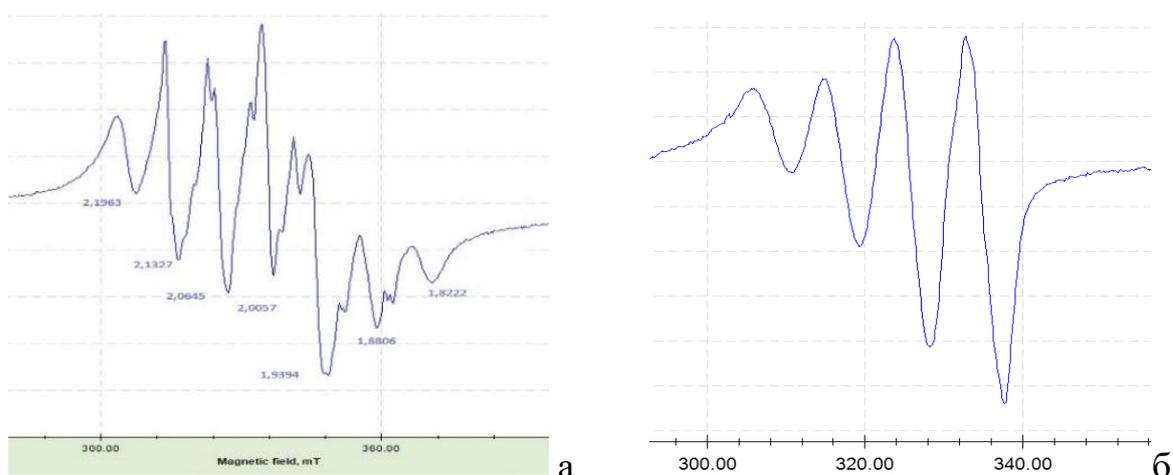


Рис. 10. Спектры ЭПР  $Cu_2L^2 \cdot 2NH_3$  в метаноле (а),  $NiCuL^2 \cdot 2NH_3$  в хлороформе (б)

Спектры ЭПР получены от поликристаллов комплекса  $Mn_2L^1 \cdot 6NH_3$  (рис. 11а) при  $34,5^\circ C$  и его раствора в метаноле (рис. 11б) при  $35,4^\circ C$ , значения  $g$ -фактора составляют: 2,08 соответственно; равен 1,98. Для этого иона

характерны спиновые состояния  $5/2$ ,  $3/2$ ,  $1/2$ , а спектры, соответствующие первым двум состояниям, имеют низкую интенсивность.

Спектр ЭПР иона  $Mn(II)$  состоит из шести эквидистантных линий в спиновом состоянии  $1/2$ . Комплекс имеет октаэдрическое строение и электронную конфигурацию  $Mn(II) 3d^5$  в соединении  $Mn_2L^1 \cdot 6NH_3$ . Это называется S-состоянием иона с  $L=0$ . Значение g-фактора в данном случае составляет 2,003. В спектре ЭПР соединения  $Mn_2L^1 \cdot 6NH_3$  наблюдается «запрещенный переход» в полуполе. Если ион со спином  $S \geq 1$  находится в среде с симметрией ниже кубической, то проекции спина электрона на ось  $x$  различны и даже в отсутствие внешнего поля имеют разные энергии. Такое первоначальное расщепление называется одиночным ионом, характеризуется тонким тензором взаимодействия и приводит к появлению «запрещенного перехода».

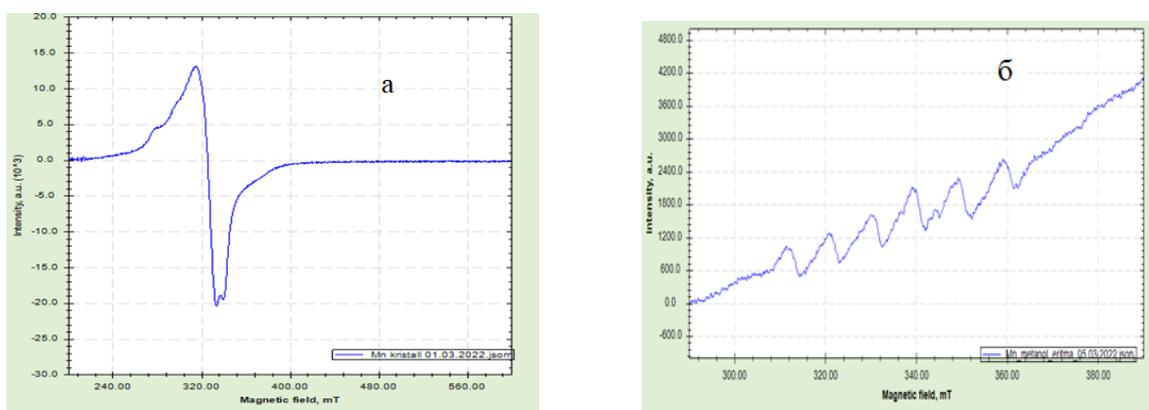


Рис. 11. Спектры ЭПР поликристалла  $Mn_2L^1 \cdot 6NH_3$ (а) и в растворе метанола(б).

### **6. Термические свойства ПТФБДБ, его гидразонов и их комплексных соединений**

Отбрали 3,85 мг образца поликристалла ПТФБДБ и анализировали методами ТГА, ДТА, ДСК. При ТГА-анализе температура достигла  $26,72^\circ C$  через 0,17 мин после начала процесса нагрева, а масса вещества в это время оставалась неизменной. Через 12,02 минуты наблюдалось снижение температуры при  $136,84^\circ C$  на 0,096 мг (2,494%) за счет десорбции поглощенной воды и газов. Через 38,31 мин температура достигла  $397^\circ C$  и в веществе произошла значительная потеря массы с потерей массы 2,939 мг (76,338%), после чего температура была повышена до  $801^\circ C$  и вещество разложилось на 100%. Одновременно с ТГА были проведены ДТА и ДСК. В процессе ДТА наблюдается экзо- и эндоэффект. Одновременно с термическим анализом лиганда, также был проведен анализ комплексных соединений, полученных на его основе. На основании полученных результатов следует подчеркивать, что термическая стабильность веществ увеличивается в ряду  $Cu > Ni$ , в соответствии с законами ряда Ирвинга-Вильямса. Согласно правилу колец Чугаева, все комплексные соединения имеют пяти-шестичленные хелаты металлов, поэтому они стабильны, а устойчивость возрастает в ряду  $Mn(II) < Ni(II) < Zn(II) < Cu(II)$ .

## 7. Применение синтезированных органических лигандов

Синтезированные новые соединения со специальным шифром: ТБГ-1, ТТК-2, АТГ-3, ТМБТ-4 прошли испытания в центральной научно-исследовательской лаборатории АО «НКМК». В составе сточных вод, образующихся в технологических процессах комбината, содержатся различные ионы *d*-металлов: Mn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II). Установлена высокая реакционная способность и региоселективность рекомендуемых органических лигандов (ТБГ-1, ТТК-2, АТГ-3, ТМБТ-4) по отношению к ионам: Mn(II), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II). При изучении влияния pH окружающей среды на стабильность выделенных осадков было установлено, что осадок растворяется под действием концентрированных минеральных кислот, а также появилась возможность для легкого выделения и повторного использования лигандов. Рекомендован для выделения ионов тяжелых металлов из сточных вод, образующихся в технологических процессах АО «НКМК» методом седиментации, а также для использования в качественном и количественном анализе.

## 8. Биоактивность ацетилгидразона ПТФБДБ и комплексных соединений с ионами Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Образцы комплексных соединений, полученных с ионами Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с  $H_4L^1$ , выращивали на твердых питательных средах «Чапек» против патогенных микроорганизмов луночным агаровым методом. Исследовано антипатогенное действие в отношении условно-патогенных микроскопических грибов штамма *F. solani* и *A. alternata*. В результате высокая биоактивность наблюдалась только для комплексных соединений иона Cu(II).

## ВЫВОДЫ

1. Впервые разработаны ПТФБДБ и способы получения на его основе 4 новых органических бис-тридентатных лигандов.

2. Синтезированы 16 гомо-и 4 гетеробиядерных комплексных соединений взаимодействием ацетатов Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с синтезированными новыми бис-трезубцевыми лигандами в соотношении 1:2 и 1:1:1 моль. Состав и строение лигандов и комплексных соединений установлены методами элементного анализа, ИК-, УФ-, раман-, ЯМР  $^1H$ -, ЭПР-спектроскопии и методом РСА.

3. Методом современных КХР исследованы длины связей, распределение зарядов, пространственная структура, стабильность таутомерных состояний, синтезированных комплексных соединений. На основе полученных теоретических и практических результатов доказано, что комплексные соединения ионов Ni(II), Cu(II), Zn(II) имеют плоско-квадратное, а комплексы Mn(II) октаэдрическое строение.

4. Исследовано антипатогенное действие по отношению условно-патогенных микроскопических грибов штамма *F. solani* и *A. alternata*. По результатам исследований выявлена высокая биоактивность только для комплексных соединений иона Cu(II).

5. Благодаря хорошей растворимости синтезированных органических лигандов в воде, органических растворителях они были рекомендованы к использованию для селективного осаждения ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий, а также для их качественного и количественного анализа.

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

---

**BUKHARA STATE UNIVERSITY**

**KHUDOYAROVA ETIBOR**

**SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS  
OF Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) IONS WITH DERIVATIVES OF  
FLUORINED TETRAKETONES**

**02.00.01 - Inorganic chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT  
of the doctor of philosophy (PhD) on chemical sciences**

**Bukhara - 2024**

The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher education, science and innovations of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2023.2.PhD/K616.

The dissertation has been prepared at the Bukhara State University.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) has been on the website (www.buxdu.uz) of the Scientific Council of Bukhara State University and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal (www.ziynet.uz).

**Scientific leader:** **Umarov Bako**  
Doctor of chemical sciences, professor

**Official opponents:** **Daminova Shakhlo**  
Doctor of chemical sciences, professor

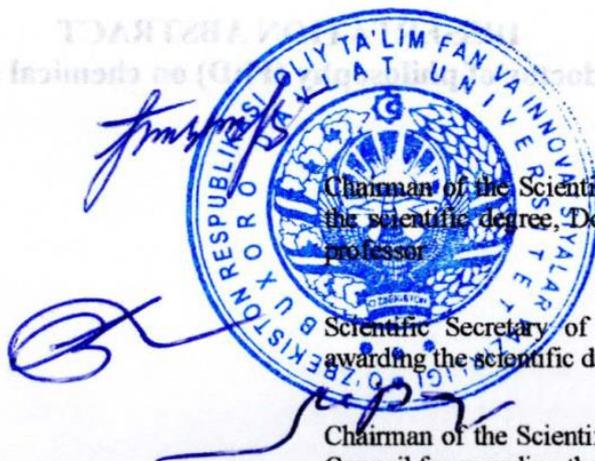
**Mardonov Uktam**  
Candidate of chemical sciences, docent

**Leading organization:** Urgench State University

The defense of the dissertation will take place on « 18 » 05 2024 in « \_\_\_\_\_ » at the meeting of Scientific council PhD.03/30.12.2019.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12, e-mail: bsu\_info@edu.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Bukhara State University under № 1 (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12; e-mail: bsu\_info@edu.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 04 » 05 2024 year  
Protocol at the register № 1 dated « 04 » 05 2024 year



**H. Dustov**

Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degree, Doctor of Chemical Sciences, professor

**K. Avezov**

Scientific Secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degree, PhD, docent

**M. Amonov**

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the scientific degree, Doctor of technical Sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

**The aim of the research work** is the synthesis of fluorine-containing tetracarbonyl compounds, their derivatives and the preparation of complexes with transition metal ions, the establishment of their composition, structure and properties using modern quantum-chemical and physico-chemical research methods, to determine their biological activity and the study of areas use.

**The objects of the research work** are *para*-[bis-1,4-(4,4,4-trifluorobutanedione-1,3)]-benzene (PTFBD), its hydrazones, as well as their complex compounds with ions:  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ .

### **Scientific novelty of the research work:**

PTFBDB and its acetyl-, benzoyl- and *m*-hydroxybenzoylhydrazones and thiosemicarbazones were synthesized for the first time;

based on the obtained 4 ligands, 16 homobinuclear and 4 heterobinuclear complex compounds of ions: Mn(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) were synthesized;

using improved programs of quantum chemical methods, the geometric and energy parameters of the synthesized ligands and their complexes were determined, the distribution of charges in atoms and their reaction centers were determined;

using UV, IR,  $^1H$  NMR, EPR spectroscopy, the composition and structure of newly synthesized hydrazones of fluorinated tetraketones and complex compounds based on them were proven;

synthesized organic compounds have found application as polydentate ligands and a method has been created for the selective precipitation of heavy metal ions ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) contained in wastewater from industrial enterprises, as well as their use for qualitative and quantitative analysis;

the fungicidal properties of the obtained complex compounds of  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions based on new ligands were determined to accelerate the development of plant fungi *F. solani*, *A. alternata*;

Single crystals of PTPBDB ( $C_{14}H_{28}O_4F_6$ ) and (E)-N'-benzylidenebenzoylhydrazide ((E)-N'-BBH) ( $C_{14}H_{12}N_2$ ) were grown from synthesized organic compounds and their structures were studied by X-ray diffraction;

the thermal properties of the synthesized substances were determined, as well as the mechanism of thermal decomposition, its quantitative and energetic aspects, and thermodynamic parameters.

**Implementation of research results.** Based on scientific results on the synthesis and determination of the structure, properties of complex compounds of Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions with fluorinated tetraketone derivatives:

X-ray diffraction data for *para*-[bis-1,4-(4,4,4-trifluorobutanedione-1,3)]-benzene ( $C_{14}H_{28}O_4F_6$ ) are included in the Cambridge Crystallographic Database (CCDC 1045842). As a result, the possibility of synthesis and comparative characteristics of such compounds was revealed;

Bis-tridentate ligands containing donor atoms N,O<sub>2</sub> and N,O,S, which have a strong chelating nature, have been introduced into the practice of Navoi Mining and Metallurgical Plant JSC (certificate No. 23/01-01-07/490 dated 10/04/2023 JSC

Navoi MMP). As a result, this made it possible to selectively precipitate Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ions from wastewater and recommend it as an analytical reagent for the qualitative and quantitative analysis of these ions.

**Structure and volume of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of used literature of 182 titles and an appendix. The volume of the dissertation is 113 pages.

**E`lon qilingan ishlar ro`uxati**  
**Список опубликованных работ**  
**List of published works**

**I bo`lim (I часть; I part)**

1. Abdurakhmonov S.F., Khudoyarova E.A., Umarov B.B. Theoretical aspects of weak exchange interaction in the ESR spectra of homobinuclear complexes of copper (II) // International journal of advanced Research in science, engineering and technology.- 2019.- V.6.- №9.- pp. 10695-10701. (02.00.00, №2, JIF. IF-3,98)

2. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гомобиядролли мис(II) комплекс бирикмаларнинг ЭПР спектрларидаги ўзаро кучсиз электрон алмашинувининг назарий томонлари // Фан ва технологиялар тараққиёти.- БухМТИ.- 2020.- № 1.- 13-21 бетлар. (02.00.00, № 14)

3. Xudoyarova E.A., Abdurakhmonov S.F., Umarov B.B. *Para*-[bis-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1,3)]-benzolning sintezi va spektral tadqiqotlari // Fan va texnologiyalar taraqqiyoti.- BuxMТИ.- 2022.-№ 3.- 92-99- betlar (02.00.00, № 14)

4. Khudoyarova E.A., Khudoyberganov O.I., Abdurakhmonov S.F., Umarov B.B. Synthesis of komplex compounds based on *Para*-[di-1,4-(4,4,4-trifluorbutandione-1,3)]-benzene tiosemicarbazone // Electronic journal of actual problems of modern sciylene education and training. 2022.- V.6.- pp. 84-92. (02.00.00, № 15)

5. Худоярова Э. А., Абдурахмонов С. Ф., Умаров Б. Б. Синтез *para*-[ди-1,4-(4,4,4-трифторбутандион-1,3)]-бензола и его спектроскопическое исследование // Universum: химия и биология. - 2023. - №. 8-1 (110). - С. 54-57. (02.00.00, № 2)

6. Xudoyarova E.A., Abdurakhmonov S.F., Umarov B.B. Ruxning kompleks birikmasi // FarDU ilmiy axboroti -2023.-№ 6.- 28-32-betlar (02.00.00, № 17)

7. Xudoyarova E., Abdurakhmonov S., Umarov B.B. Synthesis and structure of complex compounds of Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions with benzoilhydrazone *para*-[bis-1,4-(4,4,4-trifluorbutndione-1,3)]benzene // Universum: химия и биология. - 2024. - №. 3 (117). - С. 32-37. (02.00.00, № 2)

**II bo`lim (II часть; II part)**

8. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия // Тезисы докладов XVI Международной конференции “Спектроскопия координационных соединений”.- Туапсе.- 16-21 сентября 2019.- С. 45-46.

9. Xudoyarova E.A., Abdurakhmonov S.F., Umarov B.B. Chiziqli tetrakarbonil birikma sintezi va tuzilishi // “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi onlayn ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Vuxoro.- VuxDU.- 2020-yil 4-5-dekabr, 357-359 betlar

10. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б. Синтез, строение бензоилгидразонов тетракарбонильных соединений // “Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” Республика миқёсидаги хорижий олимлар

иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжуман материаллари. Бухоро.- БухДУ.- 2020 йил 4-5 декабрь, 359-361 бетлар

11. Xudoyarova E.A., Aminova H.S., Abduraxmonov S.F., Umarov B.B. *Para-[bis-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1,3)]-benzol benzoilgidrazonining Cu(II) va Ni(II) geterobiyadroli kompleksining EPR spektri // “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyoning dolzarb muammolari” Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to`plami 1-qism. Termiz.- 2022-yil 19-21-may.- 195-196-betlar*

12. Xudoyarova E.A., Abduraxmonov S.F., Umarov B.B. *Para-[bis-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1,3)]-benzolning sintezi va tuzilishi // “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyoning dolzarb muammolari” Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to`plami 2-qism. Termiz.- 2022-yil 19-21-may. 20-22-betlar*

13. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б. *Para-[di-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1.3)]-benzol tiosemikarbazoni va uning Zn(II) kompleks birikmasi sintezi // “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari.- Buxoro.- 2022-yil 21-23-dekabr.- 12-14-betlar*

14. Худоярова Э.А., Абдурахмонов С.Ф., Умаров Б.Б. *Para-[di-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1.3)]-benzol benzoilgidrazoni sintezi va tautomer shakllari // “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to`plami.- Buxoro.- 2022-yil 21-23-dekabr.- 14-17-betlar*

15. Xudoyarova E.A., Abduraxmonov S.F., Umarov B.B. *Mn(II), Ni(II), Cu(II) ionlarining para-[bis-1,4-(4,4,4-triflorbutandion-1,3)]-benzol atsetilgidrazoni bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining biologik faolligi // Kimyo va tibbiyot: nazariyadan amaliyotgacha” Xalqaro ishtirok bilan Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallar to`plami. Buxoro.- BuxDTI.- 2022.- 52-53 betlar*

Avtoreferat “Durdona” nashriyatida tahrirdan otkazildi va o'zbek, rus hamda ingliz tilidagi matnlarning mosligi tekshirildi.



Bosishga ruxsat etildi: 19.06.2021. Bichimi 60x84 1/16. Raqamli bosma usulida bosildi. Times New Roman garniturasi. Shartli bosma tabog'i: 3.0. Adadi 100. Buyurtma №192.

Guvohnoma AYL № 178. 08.12.2010.

“Sadriddin Salim Buxoriy” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.  
Buxoro shahri, M.Iqbol ko'chasi, 11-uy. Tel.: 0(365) 221-26-45.

