

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJA BERUVCHI PhD.03/30.04.2022.K.78.05 RAQAMLI
ILMIY KENGASH ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI

NAZAROV YUSUFJON ESHQOBILOVICH

**BA'ZI 3d-METALLARNING TARKIBIDA AZOT, KISLOROD BO'LGAN
LIGANDLAR BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI, KRISTALL
TUZILISHLARI VA FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI**

02.00.01 - Noorganik kimyo

02.00.04 - Fizik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Termiz-2024

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiya avtoreferati
mundarijasi**

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

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

Nazarov Yusufjon Eshqobilovich

Ba’zi 3d-metallarning tarkibida azot, kislorod bo‘lgan
ligandlar bilan kompleks birikmalari sintezi, kristall
tuzilishlari va fizik-kimyoviy xossalari.....3

Назаров Юсуфжон Эшкobilович

Синтез, кристаллическая структура и физико-химические
свойства комплексных соединений некоторых
3d-металлов с азот, кислородсодержащими лигандами..... 21

Nazarov Yusufjon Eshkobilovich

Synthesis, crystal structure and physicochemical
properties of complex compounds of some 3d-metals
with nitrogen, oxygen containing ligands.....39

E’lon qilingan ishlar ro‘uxati

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJA BERUVCHI PhD.03/30.04.2022.K.78.05 RAQAMLI
ILMIY KENGASH ASOSIDAGI BIR MARTALIK ILMIY KENGASH**

TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI

NAZAROV YUSUFJON ESHQOBILOVICH

**BA'ZI 3d-METALLARNING TARKIBIDA AZOT, KISLOROD BO'LGAN
LIGANLAR BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI, KRISTALL
TUZILISHLARI VA FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI**

02.00.01 - Noorganik kimyo

02.00.04 - Fizik kimyo

**KIMYO FANLARI BO'YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

Termiz-2024

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.1.PhD/K715 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya Termiz davlat universitetida bajarilgan.
Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) ilmiy kengash veb-sahifasida (www.terdu.uz) va «ZiyoNet» axborot ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbarlar:

Turayev Xayit Xudaynazarovich
kimyo fanlari doktori, professor

Ashurov Jamshid Mengnorovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Ro'zimuradov Olim Narbekovich
Kimyo fanlari doktori, professor

Razzoqova Surayyo Razzoqovna
Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Umumiy va noorganik kimyo instituti

Dissertatsiya himoyasi Termiz davlat universiteti huzuridagi ilmiy daraja beruvchi PhD.03/30.04.2022.K.78.05 raqamli Ilmiy kengash asosidagi bir martalik ilmiy kengashning 2024-yil «05» 10 soat 14⁰⁰ daqiqa majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail:termizdu@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Termiz davlat universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№25 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil «19» 09 kuni tarqatildi.

(2024-yil «19» 09 daqiqa 2 raqamli reyestr bayonnomasi).



Z.Z. Yaxshiyeva
Ilmiy daraja beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.d., prof.

Y.A. Geldiyev
Ilmiy daraja beruvchi ilmiy kengash kotibi, k.f.d.

O.N. Ro'zimuradov
Ilmiy daraja beruvchi ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar raisi, k.f.d., prof.

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyo miqyosida biologik faol ligandlarning oraliq metallar bilan olingan kompleks birikmalari tibbiyotda turli xildagi kasalliklarni davolashda, qishloq xo'jaligida esa fungitsidlar, gerbitsidlar va pestitsidlar sifatida qo'llanilmoqda. Yuqoridagilarni hisobga olib, tarkibida azot va kislorod bo'lgan ligandlarning ba'zi 3d-metallar bilan komplekslarini sintez qilish, ularning tarkibi, tuzilishi, biologik faolliklarini tadqiq etish hamda sintez qilingan kompleks birikmalar ishtirokida qishloq xo'jaligida va tibbiyotda foydalanishga qulay bo'lgan preparatlar sintez qilish katta ahamiyat kasb etmoqda.

Jahonda oraliq metallarning biologik faol bo'lgan ligandlar bilan komplekslari sintezi, ularning kristall tuzilishlari va biologik faolliklarini aniqlash yuzasidan keng miqyosdagi ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu borada, 3d-metallarning tarkibida azot va kislorod bo'lgan ligandlar, xususan, 8-oksixinolinning bilan kompleks birikmalari sintezi, ularning tarkibi, molekulyar va kristall tuzilishlari, kvant-kimyoviy parametrlari, kristallaridagi molekulalararo ta'sirlashtirish energiyalari va boshqa fizik-kimyoviy xossalarini aniqlashga alohida e'tibor berilmoqda.

Respublikamizda kimyo sanoatining yangi turdagi materiallarini ishlab chiqarish yo'nalishida qator natijalarga erishilmoqda. Shu jumladan mahalliy bozorni import o'rnini bosuvchi reagentlar bilan ta'minlashda keng ko'lamli ishlar amalga oshirilmoqda. Mamlakatimizda innovatsion texnologiyalarni tadqiq etish orqali sanoat obyektlarini yuritishning ilmiy asoslangan tizimi hamda atrof-muhitni muhofaza qilishning chora-tadbirlarini amalga oshirishga katta e'tibor berilmoqda. Yangi O'zbekistonning 2022-2026-yillardagi taraqqiyot strategiyasida¹ iqtisodiyotni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlari belgilangan va "mahalliy xomashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni yanada jadallashtirish, sifat jihatdan yangi mahsulot va texnologiya turlarini o'zlashtirish..." bo'yicha muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, iqtisodiyotimizning yetakchi tarmoqlaridan biri bo'lgan kimyo sanoatini rivojlantirishda biofaol xususiyatga ega bo'lgan kompleks birikmalar sintez qilish va tadqiq etishga keng 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"gi Farmoni va 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, 2021-yil 13-fevraldagi PQ-4992-son "Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

¹ O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli "2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi. Ushbu tadqiqot ishi respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyoning yetakchi ilmiy markazlarida tarkibida azot va kislorod bo'lgan ligandlardan 8-oksixinolinning oraliq metallar bilan komplekslarini sintez qilish, fazoviy tuzilishi hamda biologik faolligini aniqlash bo'yicha R.Cherdtrakulkiat, S.Boonpangrak, N.Sinthupoom, S.Prachayasittikul, S.Ruchirawat, V. Prachayasittikul, Q.P. Qin, Z.F. Chen, J.L.Qin, X.J. He, Y.L. Li, Y.C. Liu, K.B. Huang, Liang va boshqalar tomonidan tadqiqot ishlari amalga oshirilgan. MDH mamlakatlarida N.T. Kuznesov, Ye.V.Antipov, A.P. Gulya, V.I. Pexnko, G.V. Sinsadze boshchiligidagi olimlarning ilmiy guruhlari va maktablari shug'ullanishgan. Olimlar tomonidan kompleks birikmalarning tuzilishi, tarkibi, xossasi va biologik faolligi bo'yicha bir qancha ishlarning tahlili amalga oshirilgan. Kembrij kristallografik ma'lumotlar markazi (CCDC-2023) ma'lumotlar bazasining tahliliga ko'ra, bugungi kunga qadar 100 dan ortiq 8-oksixinolinning 3d- metallari bilan komplekslari o'rganilgan.

Mamlakatimizda kompleks birikmalarning sintezi, tuzilishi va xossalari tadqiqot ishlari bilan akademiklar N.A. Parpiyev, B.T. Ibragimov, professorlar: X.X. Xakimov, X.T. Sharipov, O.F. Xodjayev, T.A. Azizov, A.A. Shabilolov, B.B.Umarov, X.X. Turayev, Sh.A. Kadirova, Z.Ch. Kadirova, Sh.Sh. Daminova, A.B. Ibragimov, J.M. Ashurov va Sh.A. Kasimov kabi olimlar shug'ullanganlar.

Shu bilan birga adabiyot manbalari tahlilining ko'rsatishicha, 8-oksixinolin (8-HQ)(C₉H₇NO) hosilalarining d-metallar bilan kompleks birikmalarini tahlil qilish bo'yicha keng miqyosda tajriba natijalari bo'lishiga qaramasdan, d-metallar-ning 8-HQ bilan metall komplekslari yetarli darajada o'rganilmagan. Shu sababli, 8-HQ asosida kompleks birikmalarni sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolligini aniqlash alohida ahamiyat kasb etadi.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlarini rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Termiz davlat universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining F-7-28 "To'rtlamchi azot va fosfor birikmalari asosida binar ekstragentlar sintezi va ularning nodir metallar bilan koordinatsion birikmalari" (2012-2016 yy) va OT-F7-34 "Kompleks hosil qiluvchi polifunksional ionitlar sintezi va ular yordamida ba'zi d-metallarni ajratishning nazariy asoslari" (2017-2020 yy) mavzusidagi fundamental loyihalari doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi ba'zi 3d-metallarining tarkibida azot va kislorod bo'lgan ligandlar bilan kompleks birikmalari sintezi, ularning kristall tuzilishlari, kvant-kimyoviy parametrlari, molekulararo ta'sirlashish energiyalari va fizik-kimyoviy xossalari aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

tarkibida azot, kislorod bo'lgan ligandlarning Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) ionlari bilan kompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning monokristallarini olish;

olingan kompleks birikmalarning tuzilishi, tarkibi hamda fizik-kimyoviy xossalari zamonaviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilish;

olingan kompleks birikmalarning termik barqarorligini aniqlash;

sintez natijasida olingan kompleks birikmalarning reaksiya qobiliyati, ta'sirlashish energiyalari, elektron tuzilishlarini kvant-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilish;

olingan kompleks birikmalarning dielektrik singdiruvchanligi va solvatlanish jarayonidagi termodinamik parametrlari (ΔH , ΔG va ΔS) ning o'zgarishlarini aniqlash;

sintez qilingan kompleks birikmalarning biologik faolliklarini aniqlash.

Tadqiqotning obyekti Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) ionlarining tarkibida azot va kislorod bo'lgan biofaol ligandlar bilan kompleks birikmalari hisoblanadi.

Tadqiqotning predmeti tarkibida azot va kislorod bo'lgan biofaol ligandlarning ba'zi 3d-metallar bilan kompleks birikmalarining sintezi, tarkibi, kristall tuzilishi, fizik-kimyoviy va biologik xossalari aniqlash hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari olingan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishini aniqlashda rentgen tuzilishi tahlili (RTT), element tahlili, IQ va Raman spektroskopiyasi, termik (TG va DTA), kvant-kimyoviy hisoblash va biologik faolligini aniqlash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) metall ionlarining 8-oksixinolin, etilendiamin, dietanolamin, 2,6-piridindikarbon kislota bilan 8 ta yangi aralash ligandli kompleks birikmalari sintez qilingan va ularning monokristallari olingan;

RTT yordamida olingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va metall ionlarining ligand donor atomlari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlari hamda oktaedr, tetraedr va simmetrik tetragonal piramida shaklida komplekslar hosil bo'lishi aniqlangan;

SRSM (o'tkazuvchilarga o'xshash qutblanuvchan muhit modeli) usuli bilan $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleks birikmalar termodinamik parametrlarining erituvchilar ta'sirida o'zgarishi aniqlangan;

sintez qilingan kompleks birikmalarda Hirshfeld sirt tahlili natijasida H...H, H...C/C...H, O...H/H...O ta'sirlarining ulushi va kristallardagi molekulararo ta'sirlashish energiyalari aniqlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

tarkibida azot va kislorod bo'lgan ligandlarning Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) kabi metall kationlari bilan kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlari aniqlangan;

olingan kompleks birikmalarning biologik faolliklari aniqlangan va tarkibida Cu(II) ioni bo'lgan kompleks birikma dezinfektsiyalash vositalarining samaradorligini oshirishda qo'shimcha sifatida foydalanilgan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi tarkibida azot, kislorod bo'lgan ligandlar asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari RTT, element tahlili, termik tahlil, IQ, Raman spektroskopiyasi, biologik

tahlil hamda kvant-kimyoviy hisoblash kabi tadqiqot usullari bilan isbotlangan, xulosalar tajriba natijalarining tahlili bilan asoslangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati tarkibida azot va kislorod bo‘lgan ligandlarning Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) ionlari bilan yangi kompleks birikmalari sintez qilinganligi, ularning monokristallar shaklida ajratib olinganligi, kristall tuzilishlari, molekulalararo ta’sirlashish energiyalari hamda kvant-kimyoviy parametrlarining aniqlanganligi, shuningdek, ular fizik-kimyoviy xossalarning zamonaviy tahlil usullari asosida tadqiq qilinganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$ kompleks birikmalarining kristallografik ma’lumotlari Kembrij kristallografik ma’lumotlar bazasi (Cambridge Crystallographic Data Center) ga kiritilganligi taqdim etilgan ma’lumotlardan foydalanib o‘xshash birikmalarni sintez qilishga, tuzilishini tavsiflashga, dezinfeksiyalovchi vositalarga qo‘shilganda ularning ta’sir samaradorligini oshirishga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Tarkibida azot va kislorod bo‘lgan ligandlarning ba’zi 3d-metallar bilan kompleks birikmalari sintezi va ularning kristall tuzilishlarini aniqlash bo‘yicha olingan natijalar asosida:

$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$, $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$, $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$ tarkibli kompleks birikmalarining rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembrij kristallografik ma’lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Structural Database, CCDC depozit raqami 2232766, 2256725, 2307011, 2307012, 2256736, 2256744). Natijada, ma’lumotlar bazasiga kiritilgan kimyoviy birikmalarining taqdim etilgan ma’lumotlaridan o‘xshash birikmalarni sintez qilish va ularning tuzilishini tavsiflashda foydalanish imkonini bergan;

8-oksixinolinning Cu(II) ioni saqlagan aralash ligandli kompleks birikmasining 0,04% li eritmasi “NOVA FARM” MChJ O‘zbekiston-Hindiston qo‘shma korxonasida dezinfeksiyalovchi vositalar tayyorlashda amaliyotga joriy etilgan (“NOVA FARM” MChJ O‘zbekiston-Hindiston qo‘shma korxonasining 2024-yil 17-apreldagi 20-son ma’lumotnomasi). Natijada, yuqori samarali dezinfeksiyalovchi vositalar olish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 17 ta, jumladan 6 ta xalqaro va 11 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma’ruza qilingan va muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e’lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 26 ta ilmiy ishlar, shundan O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 9 ta ilmiy maqola, jumladan 5 ta respublika va 4 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

Dissertatsiyaning hajmi va tuzilishi. Dissertatsiya tarkibi kirish, to‘rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 114 betni tashkil etadi.

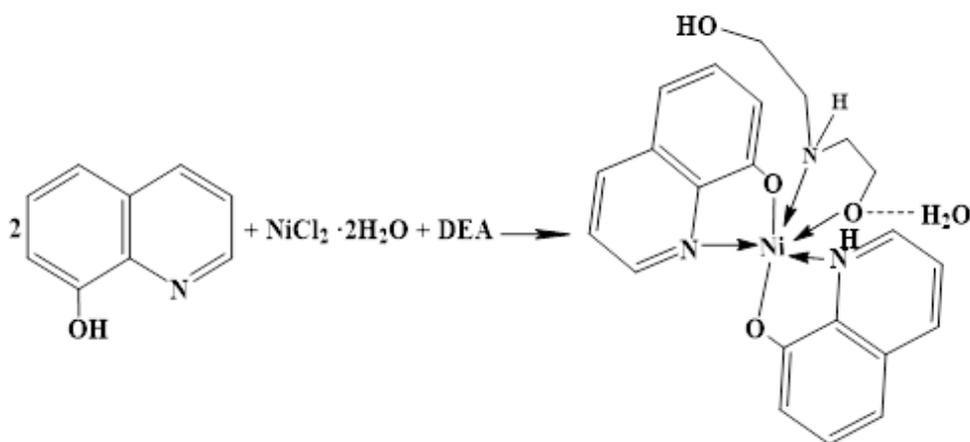
DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi asoslab berilgan, tadqiqotning maqsad va vazifalari belgilangan, uning O‘zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlariga muvofiqligi ko‘rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, ularning ishonchliligi asoslangan, tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, amaliyotga joriy qilish istiqboli borasida xulosalar chiqarilgan hamda chop ettirilgan ishlar va dissertatsiyaning tarkibi to‘g‘risida ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Tarkibida azot va kislorod bo‘lgan ligandlarning 3d-metallari bilan kompleks birikmalari”** deb nomlangan birinchi bobida 8-oksixinolin ishtirokidagi kompleks birikmalarning sintezi, molekulyar va kristall tuzilishlari, xossalari va biologik faolligining qo‘llanish sohalari hamda fizik-kimyoviy xossalari bo‘yicha adabiyot manbalari batafsil tahlil qilingan. Tahlil natijalariga ko‘ra xinolin halqasidagi azot va gidroksil guruhidagi kislorod hisobiga metallar bilan bidentantli komplekslar xosil qiladi.

Dissertatsiyaning **“Tarkibida azot, kislorod bo‘lgan ligandlarning kompleks birikmalari sintezi va tadqiqot usullari”** deb nomlangan ikkinchi bobida dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalanilgan asboblardan, qo‘llanilgan usullar tavsifi, kompleks birikmalar sintezi, element tahlili, suyuqlanish haroratini aniqlash yoritilgan.

Ni(II)ning 8-oksixinolin va dietanolamin bilan aralash ligandli kompleks birikmasi sintezi. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va 8-oksixinolinni tegishli suv va etil spirtida eritib, 1:2 mol nisbatdagi eritmalar tayyorlandi. Eritmaga DEA eritmasidan tomizildi. Mexanik aralash tirgich yordamida 60°C da 30 minut davomida intensiv aralash tirildi. Eritma xona haroratida qoldirildi. Natijada 14 kundan so‘ng idish tubida och yashil rangli kompleks birikma monokristali o‘sganligi kuzatildi. Kristallar RTT da tekshirilganda $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$ tarkibli ekanligi aniqlandi. Reaksiya tenglamasi 1-sxemada keltirilgan. Ushbu usulda sintez qilingan kompleks birikmalarning element tahlili natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

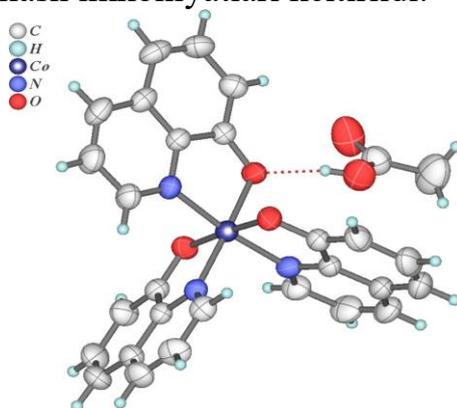


1-sxema. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksi hosil bo‘lish reaksiyasi.

Olingan kompleks birikmalar tarkibining element tahlili

Kompleks birikma	Unum, %	T _{suy} , °C	Rangi	Hisoblangan,%			Topilgan,%		
				C	N	M	C	N	M
(C ₉ H ₇ NO) (ligand)		75	Och sariq	74.45	9.65		74.45	9.65	
[Co(C ₉ H ₆ NO) ₃] C ₂ H ₄ O ₂	76	192	Jigar rang	63.14	7.62	10.70	63.08	7.57	10.65
[Ni ₂ (C ₉ H ₆ NO) ₂ (N O ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]	72	198	Och yashil	38.17	9.89	20.49	38.11	9.86	20.46
[Cu(C ₇ H ₅ NO ₄)(Cl) ₃]C ₉ H ₈ NO(H ₂ O) ₂	78	187	Och ko'k	36.94	5.38	12.28	36.88	5.28	12.28
[Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ (H ₂ O) ₂]	80	188	Rang-siz	55.51	7.19	16.70	55.48	7.15	16.67
(C ₉ H ₈ NO) ₂ [FeCl ₄] Cl	76	191	Och yashil	41.09	6.09	10.65	41.05	5.32	10.62
[Ni(C ₉ H ₆ NO) ₂ C ₄ H ₁₁ NO ₂](H ₂ O)	79	189	Och yashil	56.50	8.28	12.41	56.47	8,96	12.38
[(C ₉ H ₆ NO) ₂] C ₂ H ₁₀ N ₂]	78	123	Sariq	68.54	15.99		68.48	15.94	
[(C ₉ H ₈ NO) ₂][C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆](H ₂ O) ₄	79	130	Sariq	51.67	4.30		51.59	4.26	

Dissertatsiyaning “**Olingan kompleks birikmalarning kristall tuzilishlari va fizik-kimyoviy xossalari**” deb nomlangan uchinchi bobida 8-oksixinolinning Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) ionlarining kompleks birikmalari RTT (rentgen tuzilishi tahlili), IQ va Raman spektroskopiya va termik tahlil usullari yordamida tahlil qilindi. Tahlillar asosida sintez qilingan birikmalarning strukturalari keltirildi, sintez qilingan yangi kompleks birikmalarning biologik faolligi va amaliyotda qo'llash imkoniyatlari keltirildi.



1-rasm. [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ kompleksining molekulyar tuzilishi.

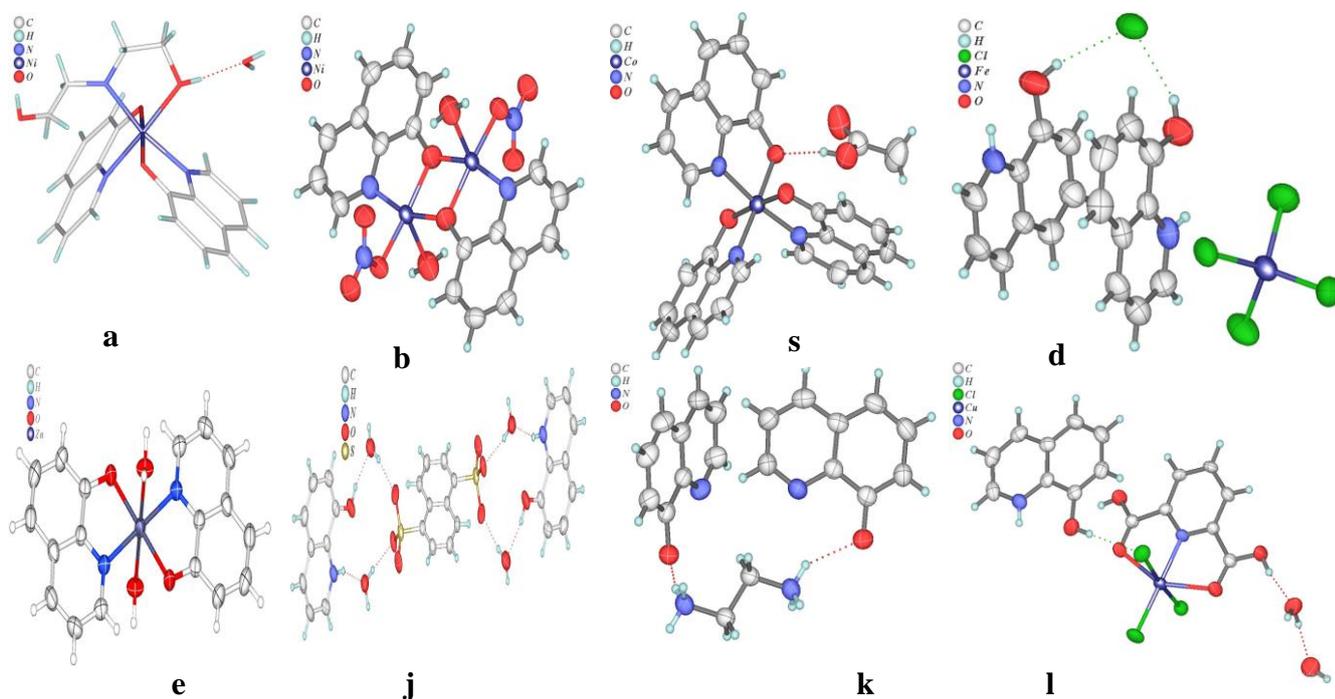
Ushbu kompleks birikmada Co ning koordinatsion soni 6 ga teng bo'lib, sp³d² holatida gibridlangan. [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ kompleks birikmasining singoniyasi monoklinik bo'lib, kristallarning elementar yacheykasi parametrlari quyidagicha: fazoviy guruhi P21/n, a=11.749 Å, b=12.887Å, c=16.595Å, a= 90°, β=96.556 (2)°,

$y = 90^\circ$, $V = 2496.40(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 11$, $T = 293 \text{ K}$. Co1-O1 1.907 \AA , Co1-N1 1.944 \AA ga tengdir. Co1-O1-C1 bog'lar orasidagi burchak 119.95 ($^\circ$), C1-C9-N1 115.53 $^\circ$, O1-Co1-N1 85.54 $^\circ$.

2-jadval.

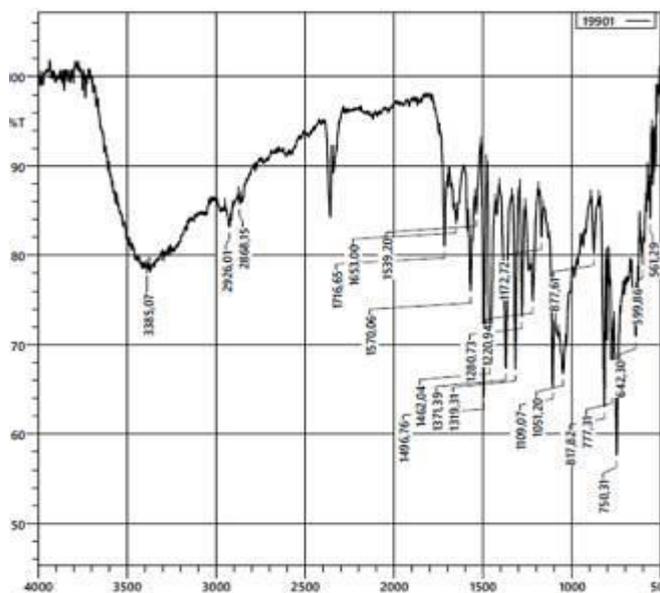
Sintez qilingan kompleks birikmalarning kristallografik ma'lumotlari

Parametrlar	Kompleks birikmalar							
	$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2)]\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO})_3]_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$	$[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4]$	$[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]]$	$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$
Mr	551.42	467.18	566.14	525.628	650.24	350.176	389.13	519.64
R-fac.%	4.37	4.81	4.62	4.67	2.8	3.12	3.4	4.58
Singoniya	Mono-k	Mono-k	Mono-k	Triklirik	Mono-k	Mono-k	Mono-k	Triklirik
Faz.gur	P21/n	P21/n	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
a, \AA	11.749	7.276	8.278	7.592	7.555	14.194	5.44	8.474
b, \AA	12.887	27.1984	16.890	10.188	12.166	6.9371	11.18	9.784
c, \AA	16.595	11.126	7.4194	14.233	16.004	8.8419	38.04	12.909
α°	90	90	90	86.445	90	90	90	77.26
β°	96,55	100.580	92.8	86,996(6)	94,71	95.131	102	89.20
γ°	90	90	90	84,726	90	90	90	78.02
V,	2496.4	2164.82	2163.7	1092.99	1466.863	867.2	2314	1020.74
Z	4	4	4	1	2	4	2	2



2-rasm. Sintez qilingan kompleks birikmalarning molekulyar tuzilishi.

- a) $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2)]\text{H}_2\text{O}$, b) $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$,
s) $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, d) $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$, e) $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$,
j) $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4]$, k) $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$,
l) $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$



3-rasm. [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ kompleks birikmasi IQ -spektri tahlili.

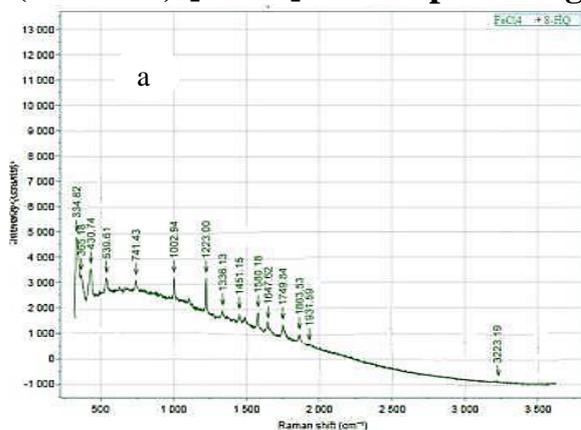
Ushbu kompleksning IQ-spektri tahlili natijasiga ko'ra, 3385.07 cm^{-1} sohasida OH-guruhiga xos intensivligi juda yuqori bo'lgan valent tebranish, 1109.07 cm^{-1} sohasida C-O guruhiga tegishli valent tebranishlar, 1570.06 cm^{-1} sohasida xinolin xalqasining valent tebranish, 1280.73 cm^{-1} sohasida -C-N bog'ining valent tebranish, 599.86 cm^{-1} sohasida Me-O bog'iga xos, 561.29 cm^{-1} sohasida Me-N bog'iga xos valent tebranish chastotalari kuzatildi.

3-jadval.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektri tahlili, cm^{-1}

Tebranish tavsifi	OH	C-O	Xinolin xalqa	C-N	M-O	Me-N
C ₉ H ₇ NO	3049.46	1093.64	1579.70	1273.02	-	-
[Co(C ₉ H ₆ NO) ₃]C ₂ H ₄ O ₂	3385.07	1109.07	1570.06	1280.73	599.86	561.29
[Ni(C ₉ H ₆ NO) ₂ C ₄ H ₁₁ NO ₂](H ₂ O)	3163.26	1070.49	1575.84	1282.66	609.51	567.07
[Ni ₂ (C ₉ H ₆ NO) ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O)]	3188.33	1093.64	1570.70	1286.52	688.59	659.66
[Cu(C ₇ H ₅ NO ₄)(Cl) ₃]C ₉ H ₈ NO (H ₂ O) ₂	3385.07	1109.07	1552.70	1301.95	684.73	619.15
(C ₉ H ₈ NO) ₂ [FeCl ₄]Cl	3307.92	1083.99	1550.77	1296.16	-	(Me-Cl) 636.51
[Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ (H ₂ O) ₂]	3332.99	1107.14	1575.84	1282.66	663.51	640.37
[(C ₉ H ₈ NO) ₂][C ₁₀ H ₆ S ₂ O ₆](H ₂ O) ₄	3348.42	1103.28	1558.43	1280.73	-	-
[(C ₉ H ₆ NO) ₂][C ₂ H ₁₀ N ₂]	3566.38	1093.64	1589.34	1265.30	-	-

(C₉H₈NO)₂[FeCl₄]Cl kompleksning Raman spektroskopiyasi tahlili



Ошибка! Источник ссылки не найден.

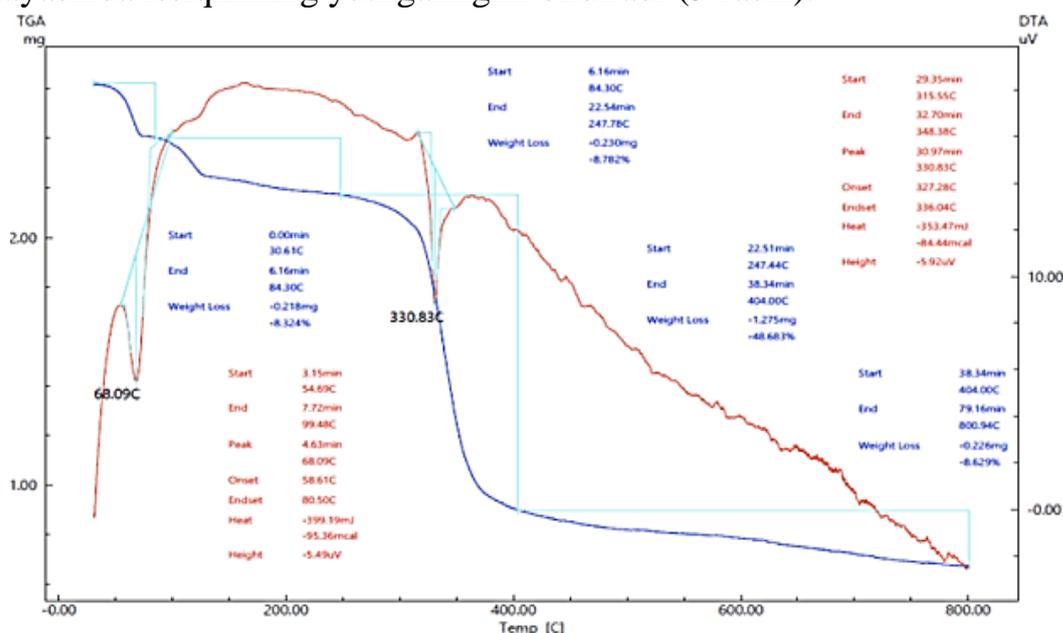
b

4-rasm. (C₉H₈NO)₂[FeCl₄]Cl kompleks birikmasining kukun holati (a) va eritmasining (b) Raman spektri.

Tahlil natijasiga ko'ra (4-rasm), kompleks kristalining kukun va eritma holatdagi OH- bog'ining valent tebranishi tufayli yuzaga kelgan tebranish mos ravishda 3223.19 cm^{-1} , 3278.15 cm^{-1} sohasida yuzaga kelgan. Kukun holatida 1580.16 cm^{-1} sohada xinolin halqasiga tegishli halqa tebranishi kuzatilgan bo'lsa, eritma holatida esa 1578.43 cm^{-1} sohada yuzaga kelgan. Halqadagi C-H bog'ining valent tebranishi tufayli ikkala holatda ham bir xil 741.43 cm^{-1} sohada yuzaga kelgan bo'lsa, Me-Cl bog'i tegishli tebranishlar esa 334.82 cm^{-1} va 334.36 cm^{-1} sohada kuzatildi. Kompleks kristalining kukun va eritma holatdagi halqa va boshqa tebranish chastotalari deyarli yaqin sohalarda kuzatildi. Bu eritmada kompleksning parchalanib ketmasligini bildiradi.

[Ni(C₉H₆NO)₂C₄H₁₁NO₂]₂H₂O kompleks birikmasining termik (TG, DTA) tahlili

Kompleks kristalining termik tahlili uchun 2.62 mg olinib, jarayon 800°C gacha haroratda olib borildi. [Ni(C₉H₆NO)₂C₄H₁₁NO₂]₂H₂O kompleksining termogravimetrik egri chizig'i tahlili shuni ko'rsatadiki, TG egri chizig'i asosan 4 ta intensiv massa yo'qotiladigan harorat oraliq'ida amalga oshadi. 1-massa yo'qotiladigan oraliq $30.6 - 84.30^{\circ}\text{C}$ haroratga, 2 – oraliq $84.30 - 247.78^{\circ}\text{C}$ haroratga, 3 – oraliq $247.78 - 404^{\circ}\text{C}$ haroratga, 4-massa yo'qotiladigan oraliq esa $404 - 800.94^{\circ}\text{C}$ haroratga mos keladi. 1- massa yo'qotilishi 0.218 mg, ya'ni 8.324% suv bug'larining, 2 – massa yo'qotilishining asosiy miqdori 0.230 mg, ya'ni 8.782% kompleks birikma tarkibidagi dietanolaminning chiqib ketishi, 3 – massa yo'qotilishi 1.275 mg kompleks birikmadagi oksixinolinning chiqib ketishi hisobiga, 4 – massa yo'qotilishi 0.226 mg, 8.629% jarayon so'ngida NiO ning qolishi bilan tushuntiriladi. Shular bilan birgalikda DTA grafigida 68.09°C va 330.83°C larda endotermik effekt kuzatildi. Bu endotermik effektlar massa kamayashida issiqlikning yutilganligini bildiradi (5-rasm).



5-rasm. [Ni(C₉H₆NO)₂C₄H₁₁NO₂]₂H₂O kompleks birikmasining termogravimetrik (TG) va differensial termik tahlili (DTA).

[Ni(C₉H₆NO)₂C₄H₁₁NO₂]H₂O kompleksining TG va DTA egri chizig‘i natijalari tahlili

No	Harorat, °C	Yo‘qotilgan massa, mg (2.62)	Yo‘qotilgan massa, %	Sarflangan energiya miqdori (μV* s/mg)	Sarflangan vaqt (min)	dw (mg)	dw/dt (mg/min)
1	100	0.25	9.39	16.19	7.76	2.37	0.031
2	200	0.43	16.3	18.02	17.78	2.19	0.024
3	300	0.53	20.15	16.01	27.8	2.09	0.019
4	400	1.72	65.5	11.95	37.93	0.90	0.045
5	500	1.08	68.77	7.02	48.11	0.82	0.037
6	600	1.84	70.07	3.95	58.37	0.78	0.031
7	700	1.89	72.44	0.68	68.67	0.72	0.028
8	800	1.95	74.42	2.41	79.07	0.67	0.025

Dissertatsiyaning “**Olingan kompleks birikmalarning kvant-kimyoviy hisoblashlari**” deb nomlangan to‘rtinchi bobida 8-oksixinolin hamda uning aralash ligandli kompleks birikmalarining kvant-kimyoviy hisoblash natijalari, zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlari keltirilgan. Kvant-kimyoviy tahlillar yordamida 8-oksixinolinning kompleks birikmalarining elektron tuzilishi ORCA 5.03 dasturiy paketi yordamida DFT usulida o‘rganilib, nazariy ko‘rsatkichlar asosida elektronodonor va elektronoakseptor markazlari aniqlandi. Bundan tashqari molekulararo ta’sirlashish energiyalari hisoblandi va Hirshfeld sirti tahlili o‘tkazildi.

[Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ va [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] kompleks birikmalarining elektron tuzilishini DFT usulida nazariy tahlili.

[Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ va [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] komplekslarining boshlang‘ich geometriyasi RTT ma’lumotlaridan (CIF fayllari) olingan va bitta nuqtali hisoblash uchun kirish fayllari Avogadro dasturidan foydalangan holda tayyorlangan. Bundan tashqari, xuddi shu hisoblash [Co(C₉H₆NO)₃] kompleksi uchun uning MO energiyasini [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ MO energiyalari bilan taqqoslash uchun amalga oshirildi. O‘rganilayotgan komplekslar uchun ESP sirtini hisoblash uchun MultiWFN dasturi yordamida amalga oshirildi va natijalar VMD dasturiy paketi yordamida vizualizatsiya qilindi.

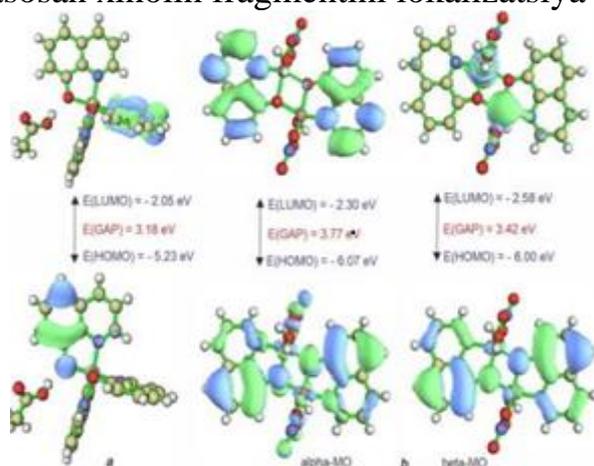
[Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ va [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] komplekslarning uchta spin-elektron holatidagi umumiy (nisbiy) energiyalari (kkal/mol)

Kompleks	Singlet	Triplet	Quintet
Co(C ₉ H ₆ NO) ₃]C ₂ H ₄ O ₂	-1908231.24 (≡0)	-1908202.94 (28.3)	-1908186.67 44.57)
[Ni ₂ (C ₉ H ₆ NO) ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]	-2938514.71 (34.89)	-2938543.59 (6.01)	-2938549.60 (≡0)

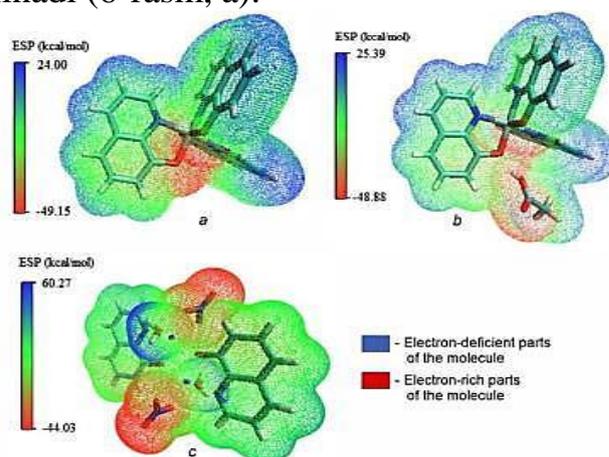
[Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ kompleksida kobalt atomining III valentligi tufayli juft elektronlar (yopiq tizim) mavjud. [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] kompleksi tarkibidagi Ni(II) kationi ham juft elektronlar soniga ega (yopiq tizim). Bunday yopiq qobiqli tizimlar, odatda, singlet holati bilan tafsiflanadi. Biroq, ligand molekularining tabiatiga qarab, triplet va quintet elektron holatlar ham ma’lum. Shuning uchun ham ikkala kompleksning umumiy energiyalari UHF/DFT-D3BJ/

def2-TZVP usulidan foydalangan holda bir nuqtali hisoblash yo‘li bilan singlet, triplet va quintet elektron holatlarida aniqlandi (5-jadval).

$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleksi va $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$ kompleksining FMO energiyasiga (-5.04 va -1.97 eV) nisbatan yuqori HOMO energiyasiga (-5.23 eV) hamda past HUMO darajalariga (-2.05 eV) ega. Bundan tashqari, $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleksidagi HOMO va LUMO darajalari orasidagi energiya bo‘shlig‘i sirka kislotasi mavjudligi ushbu kompleksda barqarorlashtiruvchi rol o‘ynashini ko‘rsatdi. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleksining HOMO si pi tipidagi MO bo‘lib, Co d - orbitalining MO ga qo‘shgan hissasi 5 % dan kam. Ammo kislorod atomlarining p-orbitalining HOMO ga qo‘shgan hissasi katta (taxminan 20%). HOMO va LUMO dagi elektron zichligi asosan xinolin fragmentini lokalizatsiya qilinadi (6-rasm, a).



6-rasm. FMO $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (a) va $[\text{Ni}_2(8\text{-HQ})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b) da FMO energiyalari va elektron zichligi.



7-rasm. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$ (a), $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (b) va $[\text{Ni}_2(8\text{-HQ})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (c) ning ESP yuzasi

$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksining α va β HOMO energiyalari bir-biridan biroz farq qiladi (6-rasm, b). Lekin $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksining α va β LUMO energiyalari bir-biridan sezilarli darajada farq qiladi. Ikkala HOMO ham pi tipidagi MO lar bo‘lib, Ni d- orbitallarining kam hissasi (6%). Kompleksning α -LUMO to‘liq pi anti bog‘li MO, β -LUMO esa d-tipli MO bo‘lishi, u asosan kompleksdagi ikkita nikel atomining d-orbitallari (d_{Z^2}) tomonidan hosil qilinganligini anglatadi (7-rasm, b).

Molekulararo ta’sirlashuvlarda elektronodonor va elektronoakseptor markazlarni aniqlash uchun elektrostatik sirt potentsiali (ESP) tahlili o‘tkazildi. Elektrostatik sirt potentsiali (ESP) tahlili molekulaning elektronga boy va elektron yetishmaydigan markazlarini tavsiflovchi kuchli parametrdir. Ushbu kompleks birikmalarning ESP sirtlari 7-rasmda ko‘rsatilgan. ESP yuzasida ko‘k rangli sathlar (musbat raqamlar) maksimal bo‘lib, elektron kam markazlarini ko‘rsatadi. Qizil sathlar (manfiy raqamlar) minimal bo‘lib, bu markazlar elektronga boy.

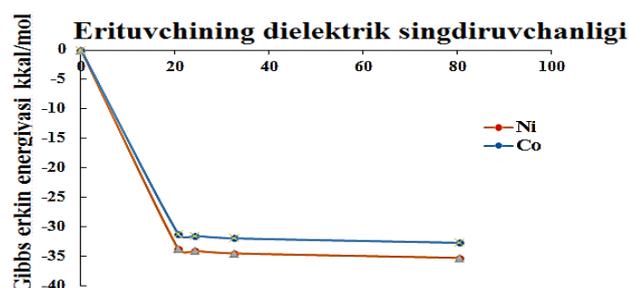
Erituvchilar ta’sirida kvant-kimyoviy ko‘rsatgichlarning gaz fazaga nisbatan o‘zgarishini o‘rganish maqsadida ORCA 5.03 dasturida SRSM usulida dielektrik singdiruvchanligi 20.7, 24.3, 32.63 va 80.4 bo‘lgan, etanol, metanol va suv muhitida hisoblashlar bajarildi. Hisoblashlar natijasida solvatlanish jarayonida

termodinamik (ΔH , ΔG va ΔS) parametrlarning o'zgarishi aniqlandi. 6-jadvalda nikel kompleksi uchun hisoblangan.

6 -jadval

[Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] kompleksning ayrim erituvchilarda solvatlanish jarayonidagi fizik-kimyoviy ko'rsatgichlari

Erituvchi (ε)	ΔH , kkal /mmol	ΔG , kkal/mol	ΔS , kkal/mol
Gaz (0)	-29384 99.61	-29385 49.60	49.99
Atseton(20.7)	-29385 33.46	-29385 83.32	49.86
Etanol (24.3)	-29386 34.16	-29385 83.62	50.54
Metanol(32.63)	-29386 34.42	-29385 84.05	50.37
Suv (80.4)	-29386 34.48	-29385 84.80	49.68



8-rasm. [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] va [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ komplekslarining solvatlanish jarayonida Gibbs erkin energiyasining o'zgarishi. ΔG (gaz)=0.

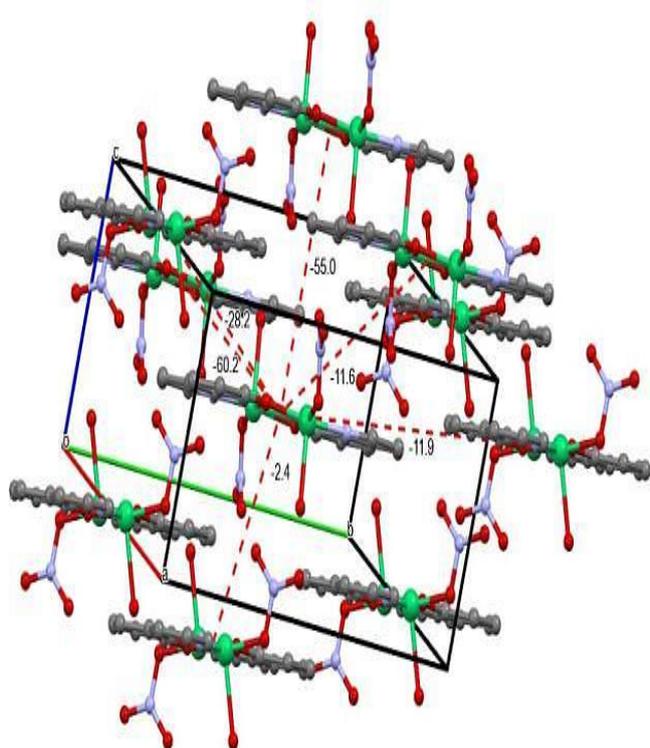
7-jadval

Erituvchilar ta'sirini SRSM usulida inobatga olgan holda [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] kompleksi uchun hisoblangan kvant -kimyoviy parametrlar

Kvant -kimyoviy parametrlar	Gaz	Atseton	Etanol	Metanol	Suv
E_{tot} , kkal/mol	-2938 549. 60	-2938583. 32	-2938583. 62	-2938584.05	-2938584. 80
E_{HOMO} , eV	-6.07(-6.0 0)	-5.94(-5.84)	-5.94(5.84)	-5.93(5.84)	-5.93(-5.84)
E_{LUMO} , eV	-2.31 (2.58)	-1.98 (2. 50)	-1.97(2.50)	-1.97(2.50)	-1.96(-2.50)
$ \Delta E =E_{HOMO}-E_{LUMO}$, (eV)	3.77(3.42)	3.96(3.34)	3.97(3.34)	3.96(3.34)	3.97(3.34)
Ionlanish potentsiali, $I=-E_{HOMO}$, (eV)	6.07(6.00)	5.94(5.84)	5.94(5.84)	5.93(5.84)	5.93(5.84)
Elektronga moyillik $A=-E_{LUMO}$, (eV)	2.30(2.58)	1.98(2.50)	1.97(2.50)	1.97(2.50)	1.96(2.50)
Elektromanfiylik $\chi = (I + A)/2$ (eV)	4.18(4.29)	3.96(4.17)	3.95(4.17)	3.95(4.17)	3.94(4.17)
Kimyoviy qattqlik, $\eta = (I - A)/2$ (eV)	1.88(1.71)	1.98(1.67)	1.98(1.67)	1.98(1.67)	1.98(1.67)
Kimyoviy potentsial, $\mu_p=-(I + A)/2$ (eV)	-4.18 (4.29)	-3.96(-4.17)	-3.95(-4.17)	-3.95(-4.17)	-3.94(-4.17)
Kimyoviy yumshoqlik $\sigma = 1/(2\eta)$ (eV ⁻¹)	0.27(0.29)	0.25(0.30)	0.25(0.30)	0.25(0.30)	0.25(0.30)
Elektrofillik indeksi, $\omega=\mu_p^2/2\eta$ (eV)	4.94(6.29)	4(5.62)	3.94(4.67)	3.94(4.67)	4.65(5.21)

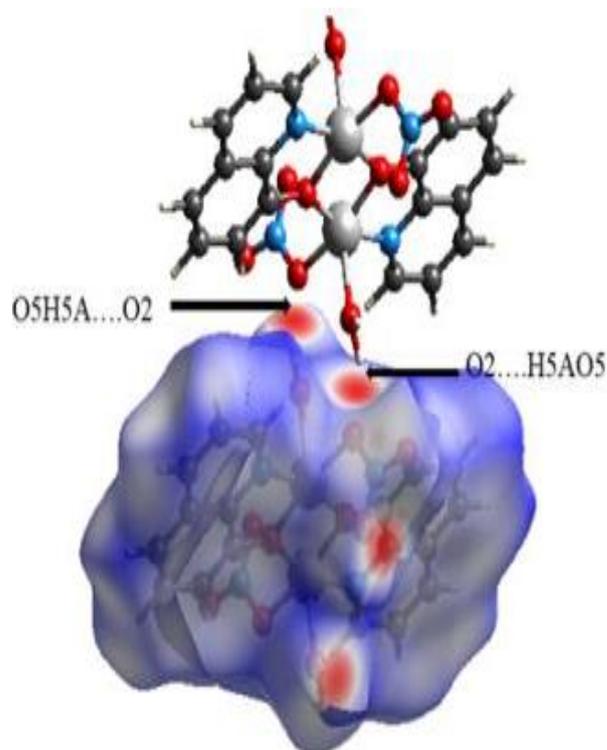
Qavs tashqarisidagi kattaliklar α MO, ichkarisadagilar β MO

$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi kristallidagi molekulararo ta'sirlashish energiyalari Mercury 2023.3.0 dasturi yordamida hisoblandi. 9.22 Å, 7.42 Å, 8.28 Å, 12.27 Å, 10.84Å, 12.51 Å masofalarda joylashgan molekularning ta'sirlashish energiyalari mos ravishda -60.2 kJ/mol, -55.0 kJ/mol,-28.2 kJ/mol, -11.9 kJ/mol, -11.6 kJ/mol,-2.4 kJ/molni tashkil etadi (9-rasm). Ta'sirlashish energiyalarining har xilligini kompleksning zichligiga va molekulaning tarkibiga bog'liqligi bilan izohlash mumkin. Umumiy ta'sirlashish energiyasi -253.0 kJ/molni tashkil etdi.



9-rasm.

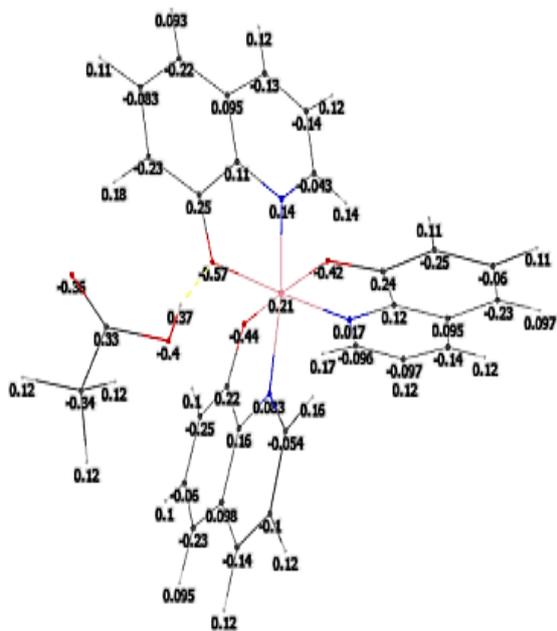
$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleks birikma kristalidagi molekulararo ta'sirlashish energiyasi, kJ/mol.



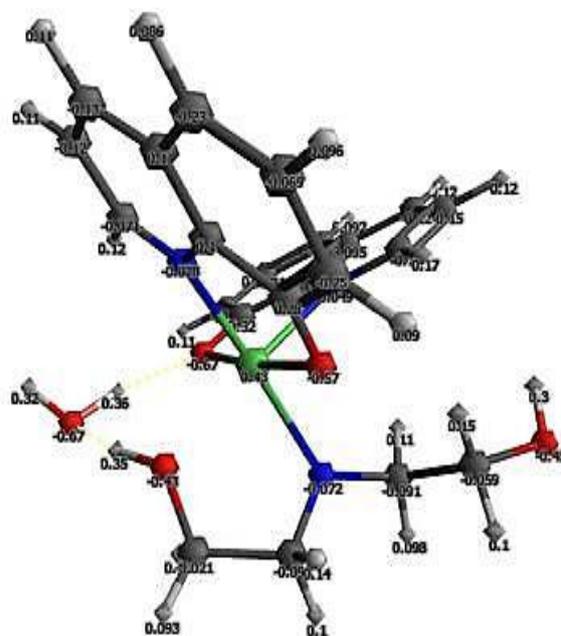
10-rasm.

$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi monokristalining Hirshfeld sirtlarida molekulararo kuchli vodorod bog'lanishlar

Molekulararo o'zaro ta'sirlar xarakterini tavsiflash uchun Hirshfeld sirti tahlili qilindi (10-rasm). Hirshfeld sirtini tahlil qilish H...O/O...H (39.5%), H...H (31.7%), C...C (13.2%), H...C/C...H (9.7%), H...N/N...H(2.9%), O...N/N..O (1.3%), O...O (0.9%), C...N/N...C (0.8%) ta'sirlashuvlar kristall qadoqlashning shakllanishiga asosiy hissa qo'shadi. Demak Hirshfeld sirt tahlilidan ko'rinib turibdiki o'zaro ta'sirlarning asosiy qismini H...O/O...H (39.5%) va H...H (31.7%) tashkil qiladi. Molekulararo vodorod bog'lanishning asosiy qismi N1H1A...C15 va C15... H1AN1 o'rtasidagi bog'lanishlar hissasiga to'g'ri keladi. Kompleks birikmaning umumiy sirt yuzasi ($S= 422.84 \text{ \AA}^2$) va hajmi ($V= 510.86 \text{ \AA}^3$) ga tengligi aniqlandi.



11-rasm. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleks atomlari bo'yicha zaryad taqsimlanishi



12-rasm. $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleksning atomlardagi zaryad taqsimotlari

Zaryad taqsimotlarini bugungi kunda keng tarqalgan Malliken usuli bilan 8-HQ asosida sintez qilingan $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ va $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$ komplekslarning umumiy zaryad taqsimotlari hisoblandi.

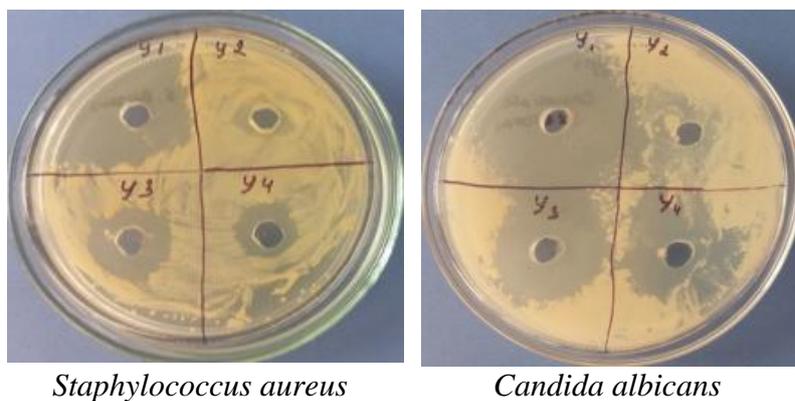
$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleksi kristalida eng katta musbat zaryad sirka kislotasining OH guruhining vodorod atomida joylashgan. Kislorod atomlarida manfiy zaryadlarning lokalizatsiyasi tufayli $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$ molekulararo H-bog'i orqali sirka kislotasi o'rniga boshqa birikmalar bilan solvatlar hosil qilishi mumkin (11-rasm).

$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$ kompleks atomlaridagi zaryad taqsimotlari tahlili molekulaning, asosan DEA va H_2O qismida elektron zichlikning kamayishi hisobiga harakatchan H atomlarining yuzaga kelganligini hamda O atomlarida nisbatan katta elektron zichlik lokallashganini ko'rsatdi (12-rasm).

8-jadval

Kompleks birikmalarning mikroblarga qarshi faolligi

№	Namuna	Antagonistik faollik d (o'sishini ingibirlash zonasi), mm				
		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Y ₂	$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	23.0	22.0	6	24.0	22.0
Y ₁	$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$	27.0	24.0	10	27.0	41.0
Y ₃	$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	28.0	27.0	18.0	36.0	31.0
Y ₄	$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$	25.0	26.0	12	26.0	30.0



13-rasm. Olingan komplekslarning test shtammlarga antagonistik faolligi.

Olingan komplekslarning patogen mikroblarga qarshi faolligini gramm musbat bakteriyalar *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* va gramm manfiy bakteriyalar *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* test shtammlarida dastlabki 8-oksixinolin (8-HQ) bilan taqqoslash asosida o'rganildi. Tadqiqot uchun olingan namunalarning barchasi (namunalar konsentratsiyasi 0.03 mkm/mol) sinov test shtammlarga nisbatan turli xil faollikni ko'rsatdi: *Staphylococcus aureus* uchun o'sishning ingibirlash zonasi 24 mm dan 36 mm gacha, *Candida albicans* uchun 22 dan 41 mm gacha. *Pseudomonas aeruginosa* uchun 6 dan 18 mm gacha va *Escherichia coli* uchun 22 dan 27 mm bakteritsid faolligi kuzatildi (8-jadval). Individual holdagi 8-HQ ga nisbatan uning tegishli metallakomplekslari yuqori faollikni namoyon qilishi aniqlandi. Maksimal bakteritsid faollik Y_1 . $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$ namunasida (0.03 mkm/mol) *Candida albicans* ga qarshi qayd etilgan (o'sishni to'xtatish zonasi 41 mm), undan keyingi maksimal bakteritsid faollik Y_3 . $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (0.03 mkm/mol) *Staphylococcus aureus* ga qarshi qayd etilgan (o'sishning tormozlanish zonasi 36 mm).

XULOSA

1. Ilk bor 8-oksixinolinning Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) va Fe(III) metall kationlari bilan tarkibi Me:L 1:1, 1:2, 1:3 nisbatdagi 8 ta yangi kompleks birikmalarining monokristallari olindi, RTT yordamida $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$, $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$ komplekslarining struktura ma'lumotlari Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilib, 2232766, 2256725, 2307011, 2307012, 2256736, 2256744 depozit raqamlari olinganligi bilan isbotlandi.

2. RTT, element tahlili, IQ va Raman spektroskopiya, termik tahlil usullari yordamida tarkibida azot va kislorod bo'lgan ligandlar komplekslarining tarkibi, tuzilishi va xossalari aniqlandi. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplekslari oktaedr, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ tetraedr hamda $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi simmetrik tetragonal piramida tuzilishli kompleks birikmalar hosil qilishi aniqlandi.

3. DFT usulidagi komplekslarning elektronodonor hamda elektronoakseptor markazlari aniqlandi. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleksida ESP tahlili maksimumlari xinolin fragmentining H atomlarida (25.39 kkal/mol) hamda $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksida suv molekularining H atomlari yaqinida (60.27 kkal/mol) lokallashishi aniqlandi. ESP sathi minimumi $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleksi C=O guruhining kislorod atomi atrofida joylashgan (-48.8 kkal/mol). $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksida ESP sathi minimumi $-\text{NO}_3$ guruhining O atomlari yaqinida joyashgan (-44.03 kkal/mol). Buning natijasida kompleksdagi $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ sirka kislotasi va NO_3^- anionida elektron zichlikka boy soha yuzaga kelgan.

4. Erituvchilar ta'sirini inobatga olgan holda 8-oksixinolin hamda $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleks birikmalarining dielektrik singdiruvchanligi va solvatlanish jarayonida termodinamik parametr (ΔH , ΔG va ΔS) larning o'zgarishlari aniqlandi.

5. Olingan kompleks birikmalarning termik tahlili o'tkazildi. Kompleks birikmalarning issiqlikka bardoshliliklari ularning kristall tuzilishiga bog'liq ekanligi aniqlandi. Shuningdek komplekslarning eritmadagi barqarorlik konstantalari Irving-Uilyams qatoriga bo'ysingan holatda $\text{Ni}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ tartibida ortib borishi aniqlandi.

6. Olingan komplekslarning kristallidagi molekulararo ta'sirlashish energiyalari hisoblandi. Ta'sirlashish energiyasi (E, kJ/mol) ning turlicha ekanligi komplekslarning tarkibiga va zichligiga bog'liqligi Hirshfeld sirti tahliliga ko'ra molekulararo o'zaro ta'sirlarda asosiy ulushlar $\text{H}\cdots\text{H}$ (17.0-60.4%), $\text{Cl}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{Cl}$ (59.3%) va $\text{O}\cdots\text{H}/\text{O}\cdots\text{H}$ (6.6-39.5%) atomlari orasidagi ta'sirlarda kuzatilishi bilan asoslab berildi.

**РАЗОВЫЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ НА БАЗЕ НАУЧНОГО СОВЕТА
PhD.03/30.04.2022.К.78.05 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
ПРИ ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

НАЗАРОВ ЮСУФЖОН ЭШКАБИЛОВИЧ

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С АЗОТ, КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ
ЛИГАНДАМИ**

02.00.01-Неорганическая химия

02.00.04-Физическая химия

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

Термез-2024

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Узбекистан за номером B2024.1.PhD/K715.

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете.

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

Научные руководители:

Тураев Хайит Худайназарович
доктор химических наук, профессор

Ашуров Жамшид Менгирович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Рўзимуратов Олим Нарбекович
доктор химических наук, профессор

Раззокова Сурайё Раззоковна
доктор философии по химическим наукам, доцент

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится на заседании разового ученого совета на базе ученого совета за номером PhD.03/30.04.2022.K.78.05 по присуждению ученой степени при Термезском государственном университете по «05» 10 в 14⁰⁰ г. 2024. (Адрес: 190111, г. Термез, ул. Баркамол Авлод, 43. Тел.: (-99876) 221-74-55, факс: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре в Термезском государственном университете под № 54, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод 43. Тел.: (+99876) 221-74-55), факс: (+99876) 221-71-17), e-mail: termizdu@umail.uz).

Автореферат диссертации разослан «19» 09 2024 г.

(протокол рассылки № 2 от «19» 09 2024 г.)



З.З. Яхшнева
Председатель научного совета
по присуждению ученой степени,
д.х.н., проф.

Ю.А. Гелдиев
Ученый секретарь научного
совета по присуждению ученой
степени, д.ф.х.н.

О.Н. Рўзимуратов
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., проф.

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Сегодня во всем мире сложные сочетания биологически активных лигандов с промежуточными металлами используются в медицине для лечения различных заболеваний, в сельском хозяйстве в качестве фунгицидов, гербицидов и пестицидов, и поэтому спрос на них возрастает. Учитывая выше изложенное, набирает обороты синтез комплексов некоторых 3d-металлов с азот и кислородсодержащими лигандами, исследование их структуры, состава, исследование их биологической активности, получение различных препаратов, применение их в сельском хозяйстве и медицине, всё это приобретает большое значение.

В мире проводятся масштабные научные исследования по синтезу комплексов промежуточных металлов с биологически активными лигандами, определению их кристаллической структуры и биологической активности. В частности, особое внимание уделено синтезу комплексных соединений 8-оксихинолина с 3d-металлами, их составу, молекулярной и кристаллической структуре, квантово-химическим параметрам, энергиям межмолекулярного взаимодействия в кристаллах и другим физико-химическим свойствам.

В нашей республике достигнут ряд результатов в производстве новых видов материалов химической промышленности. В том числе ведется масштабная работа по обеспечению отечественного рынка импортзамещающими реактивами. Большое внимание в нашей стране уделяется научно обоснованной системе управления промышленными объектами, а также реализации мероприятий по охране окружающей среды посредством внедрения инновационных технологий. В Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы¹ определены приоритетные направления экономического развития и дальнейшее ускорение «производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, изменение ассортимента качественно новой продукции и технологий». В этом направлении при развитии химической промышленности, которая является одной из ведущих отраслей нашей экономики, большое внимание уделяется синтезу и исследованию комплексных соединений, обладающих биоактивными свойствами.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит осуществлению задач, предусмотренных в Указе и постановлении Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», ПП-4805 от 12 августа 2020 года № «О мерах по повышению качества непрерывного образования и эффективности науки в области химии и биологии», № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «Дальнейшее реформирование предприятий химической промышленности и финансов определенных в Постановлениях «О мерах по развитию производства химической продукции с высокой

¹ Указ Президента Республики Узбекистан, от 28 января 2022 года УП-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 — 2026 годы»

добавленной стоимостью» и других нормативных правовых документах, связанных с данной деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий в Республике. Данная научно-исследовательская работа выполнялась в соответствии с VII приоритетным направлением развития науки и технологий республики «Химия, химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. В ведущих научных центрах мира проводятся исследования по синтезу комплексов азот- и кислородсодержащих лигандов с промежуточными металлами, определению их пространственной структуры и биологической активности. В этом направлении проводили исследования Р. Чердтракулкиат, С.Бунпанграк, Н. Синтупум, С. Прачаяситтикул, С. Ручирават, В. Прачаяситтикул, К.П. Цинь, З.Ф. Чен, Дж.Л., Цинь, Х.Л., Он Ю.Л., Ли Ю.К., К.Б. Хуанг, Лян и др.

В странах СНГ задействованы научные группы и школы ученых под руководством Н.Т.Кузнецова, Е.В.Антипова, Г.В. Цинцадзе. Ученые проанализировали ряд работ по строению, составу, свойствам и биологической активности сложных соединений. Согласно анализу базы данных Кембриджского центра структурных данных (CCDC-2023), к настоящему времени изучено более 100 комплексов 8-оксихинолина с 3d-металлами.

В нашей стране исследованиями синтеза, структуры и свойств комплексных соединений занимались такие ученые, как академики Н.А. Парпиев, Б.Т. Ибрагимов, профессора: Х.Х. Хакимов, Х.Т. Шарипов, О.Ф. Ходжаев, Т.А. Азизов, А.А. Шабилалов, Б.Б. Умаров, Х.Х. Тураев, Ш.А. Кадирова, З.Ч. Кадирова, Ш.Ш. Даминова, А.Б. Ибрагимов, Ж.М. Ашуров, Ш.А. Касимов и другие.

В то же время анализ литературных источников показывает, что, несмотря на масштабные экспериментальные результаты по анализу комплексных соединений производных 8-оксихинолина (8-HQ) с d-металлами, металлокомплексы d-металлов с 8-HQ недостаточно изучены. Поэтому синтез комплексных соединений на основе 8-HQ, определение их физико-химических свойств и биологической активности приобретают особое значение.

Связь диссертационного исследования с научными планами высшего учебного заведения, в котором выполнена диссертация. Диссертационная работа Ф-7-28 плана НИР Термезского государственного университета «Синтез бинарных экстрагентов на основе четвертичных соединений азота и фосфора и их координационных соединений с редкими металлами» (2012-2016 гг.) и ОТ-Ф7-34 «Комплексообразование, осуществляемое в рамках фундаментальных проектов по синтезу полифункциональных ионитов и теоретическим основам разделения некоторых d-металлов с их использованием» (2017-2020 гг.).

Целью исследования является синтез комплексных соединений некоторых 3d-металлов с азот- и кислородсодержащими лигандами,

определение их кристаллических структур, квантово-химических параметров, энергий межмолекулярного взаимодействия и физико-химических свойств.

Задачи исследований:

синтез металлокомплексов азот- и кислородсодержащих лигандов с ионами Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) а также получение их монокристаллов;

анализ структуры, состава и физико-химических свойств полученных комплексных соединений с использованием современных методов исследования;

определение термостабильности полученных комплексов;

анализ реакционной способности, энергий взаимодействия и электронного строения комплексов, полученных в результате синтеза, квантово-химическими методами;

определение изменения в полученных комплексах диэлектрической проницаемости и термодинамических параметров (ΔH , ΔG и ΔS) в процессе сольватации;

определение биологической активности синтезированных комплексных соединений.

Объектом исследования являются комплексные азот и кислород содержащие биоактивные лиганды с ионами Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III).

Предметом исследования является определение синтеза, состава, кристаллической структуры, физико-химических и биологических свойств комплексных соединений азот- и кислородсодержащих биоактивных лигандов с некоторыми 3d-металлами.

Методы исследования. Для определения состава и строения полученных комплексных соединений использованы методы элементного и рентгеноструктурного анализа, ИК- и рамановской спектроскопии, термического анализа, методы квантово-химического расчета и определение биологической активности.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые получены 8 новых разнолигандных комплексов ионов металлов Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) с 8-оксихинолином, этилендиамином, диэтаноломином, 2,6-пиридиндикарбоном, синтезированы кислоты и получены их монокристаллы;

методом РСА определены состав, строение, характер координации ионов металлов с донорными атомами лигандов, а также образование комплексов в форме октаэдра, тетраэдра и симметричной тетрагональной пирамиды;

определены изменения термодинамических параметров комплексов $[Co(C_9H_6NO)_3]C_2H_4O_2$ и $[Ni_2(C_9H_6NO)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ под воздействием растворителей методом МППС (модель проводникоподобной поляризуемой среды);

определены вычислением доля взаимодействий Н...Н, Н...С/СН...Н, О...Н/Н...О в синтезированных комплексных соединениях в результате анализа поверхности Хиршфельда и энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллах.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) металл ионов с азотсодержащими и кислородсодержащими лигандами;

определена биологическая активность полученных комплексных соединений иона Cu(II), которые использованы в качестве добавки для повышения эффективности дезинфицирующих средств.

Достоверность результатов исследований подтверждена методами исследования, как РСА, элементный анализ, термический анализ, ИК, рамановская спектроскопия, биологический анализ и квантово-химические расчеты. Состав, структура и свойств синтезированных комплексных соединений на основе азот-, кислородсодержащих лигандов и выводы обоснованы при анализе экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в синтезе новых комплексных соединений азотсодержащих и кислородсодержащих лигандов с ионами Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Fe(III) и определены кристаллические структуры, энергии межмолекулярного взаимодействия и квантово-химические параметры, а также изучены их физико-химические свойства на основе современных методов анализа.

Практическая значимость результатов исследования, включение кристаллографических данных комплексных соединений $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$ в Кембриджской базе структурных данных (Cambridge Crystallographic Data Center) позволяет синтезировать аналогичные комплексы, описание его структуры, использование предоставленной информации служит повышению эффективности дезинфицирующих средств при добавлении к ним.

Внедрение результатов исследований. По результатам синтеза

комплексных соединений азотсодержащих и кислородсодержащих лигандов с некоторыми 3d-металлами и определения их кристаллических структур: $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$, $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$, $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$, данные комплексные соединения включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (The Cambridge Structural Database, депозитные номера CCDC 2232766, 2256725, 2307011, 2307012, 2256736, 2256744). В результате появилась возможность использовать предоставленную информацию о химических соединениях, включенных в базу данных, для синтеза подобных соединений и описания их структуры;

0,04%-ый раствор смешаннолигандного комплексного соединения 8-оксихинолина с Cu(II) иона внедрен на практику для приготовления дезинфицирующих средств в Узбекско-Индийском совместном предприятии ООО «NOVA FARM» (справка № 20 от 17 апреля 2024 года Узбекско-Индийского совместного предприятия ООО «NOVA FARM»). В результате удалось получить высокоэффективные дезинфицирующие средства.

Апробация результатов исследования. Результаты исследований были представлены и обсуждены на 17 конференциях, в том числе 6 международных и 11 национальных научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Всего по теме диссертации опубликовано 26 научных работ, из них 9 научных статей опубликованы в научных изданиях, рекомендованных к публикации основных научных результатов диссертаций доктора философских наук (PhD) ВАК Республики Узбекистан, в том числе 5 в республиканских и 4 в зарубежных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 114 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Во введении обоснована актуальность и востребованность темы диссертации, определены цели и задачи исследования, показано ее соответствие приоритетным направлениям развития науки и техники в Республике Узбекистан, научная инновация и описываются практические результаты исследования, обосновывается их достоверность, выявляются научные результаты исследования и раскрывается его практическая значимость, делаются выводы о перспективах внедрения, приводятся сведения об опубликованных работах и содержании диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Комплексные соединения азот- и кислородсодержащих лигандов с 3d-металлами**» подробно проанализированы источники литературы по синтезу, молекулярным и кристаллическим структурам, свойствам и областям применения биологической активности, а также физико-химическим свойствам комплексных соединений с участием 8-оксихинолина. По результатам анализа бидентатные комплексы с металлами образуются за счет координации азота хинолинового кольца и кислорода в гидроксильной группе.

Во второй главе диссертации под названием «**Синтез и методы исследования комплексных соединений лигандов, содержащих азот и кислород**» изложены инструменты, использованные в диссертационных исследованиях, методов синтеза комплексных соединений, элементный анализ и определение температуры текучести.

Синтез смешаннолигандных комплексов Ni(II) с 8-оксихинолином и диэтаноломином: NiCl₂·6H₂O и 8-оксихинолин растворяли в воде и этиловом спирте соответственно и готовили растворы с мольным соотношением 1:2. В

раствор по каплям добавляли ДЭА. Его интенсивно перемешивали при 60°C в течение 30 минут с использованием механической мешалки. Раствор оставляли при комнатной температуре. В результате через 14 дней наблюдалось, что на дне контейнера вырос монокристалл комплексного соединения светло-зеленого цвета. При исследовании кристаллов в РСА было обнаружено, что они имеют состав: $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$. Уравнение реакции имеет следующий вид (схема 1). Результаты элементного анализа синтезированных таким способом комплексных соединений представлены в табл. 1

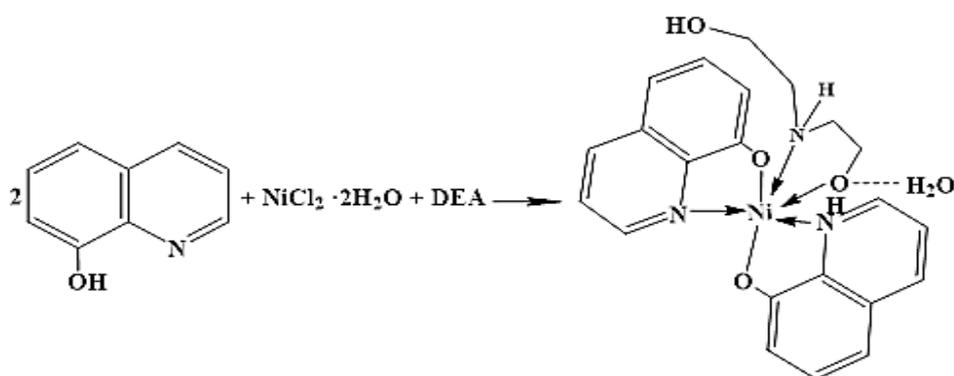


Схема 1. Реакция комплексообразования $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$.

Табл.1

Элементный анализ состава комплексных соединений, синтезированных на основе 8-оксихинолина

Комплексное соединение	Выход %	Темп. пл °С	Цвет	Рассчитанный, %			Найденный, %		
				С	N	Me	С	N	Me
($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$) (лиганд)		75	Бледно-желтый	74.45	9.65		74.45	9.65	
$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]$	76	192	Коричневый	63.14	7.62	10.70	63.08	7.57	10.65
$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	72	198	Светло-зеленый	38.17	9.89	20.49	38.11	9.86	20.46
$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2]$	78	187	Светло-синий	36.94	5.38	12.28	36.88	5.28	12.28
$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	80	188	бесцветный	55.51	7.19	16.70	55.48	7.15	16.67
$(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$	76	191	Светло-зеленый	41.09	6.09	10.65	41.05	5.32	10.62
$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$	79	189	Светло-зеленый	56.50	8.28	12.41	56.47	8,96	12.38
$[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$	78	123	желтый	68.54	15.99		68.48	15.94	
$[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4]$	79	130	желтый	51.67	4.30		51.59	4.26	

В третьей главе диссертации под названием «Кристаллические структуры и физико-химические свойства полученных комплексных соединений» комплексные соединения ионов $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ 8-оксихинолина анализировали с помощью методов РСА

(рентгеноструктурный анализ), ИК- и комбинационной спектроскопии и термического анализа. На основе анализов были приведены структуры синтезированных соединений, и приведены применения биологической активности новых комплексных соединений на практике.

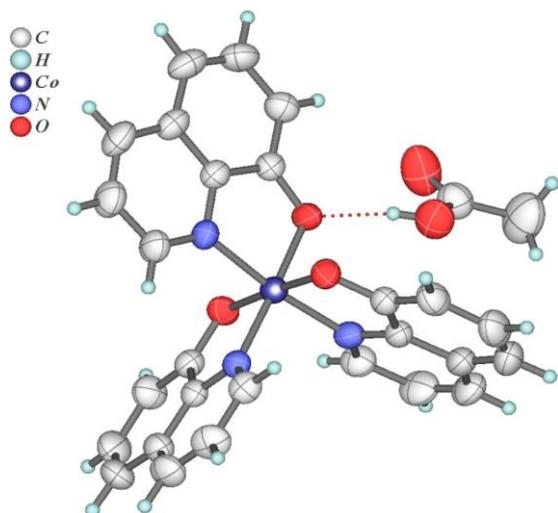


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[Co(C_9H_6NO)_3]C_2H_4O_2$.

В этом комплексном соединении координационное число Co равно 6, и он гибридизован в состоянии sp^3d^2 . Сингония комплексного соединения $[Co(C_9H_6NO)_3]C_2H_4O_2$ моноклинная, параметры элементарной ячейки кристаллов следующие: пр. гр. P21/n, $a=11.749 \text{ \AA}$, $b=12.887 \text{ \AA}$, $c=16.595 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=96.556(2)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=2496.40(9) \text{ \AA}^3$, $Z=11$, $T=293 \text{ K}$. Co1-O1 составляет 1.907 \AA , Co1-N1 составляет 1.944 \AA . Угол между связями Co1-O1-C1 составляет 119.95° , C1-C9-N1 – 115.53° , O1-Co1-N1 – 85.54° .

Табл. 2

Кристаллографические данные синтезированного комплексного соединения

Параметры	Комплексные соединения							
	$Co(C_9H_6NO)_3 \cdot C_2H_4O_2$	$[Ni(C_9H_6NO)_2C_4H_{11}NO_2] \cdot H_2O$	$[Ni_2(C_9H_6NO)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	$(C_9H_8NO)_2 [FeCl_4] Cl$	$[(C_9H_8NO)_2][C_{10}H_6S_2O_6] \cdot (H_2O)_4$	$[(C_9H_6NO)_2][C_2H_{10}N_2]$	$[Zn(C_9H_6NO)_2(H_2O)_2]$	$[Cu(C_7H_5NO_4)(Cl)_3] \cdot C_9H_8NO \cdot (H_2O)_2$
Mr	551.42	467.18	566.14	525.62	650.24	350.17	389.13	519.64
R- %	4.37	4.81	4.62	4.67	2.8	3.12	3.4	4.58
Синг-я	Моно-к	Моно-к	Мон-к	Трикл-к	Моно-к	Моно-к	Моно-к	Трикли-к
Прост.г	P21/n	P21/n	P2 ₁ /c	P ₁	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
a, Å	11.749	7.276(2)	8.2788	7.5926	7.555(6)	14.194	5.44	8.474
b, Å	12.887	27.198	16.890	10.188	12.166	6.9371	11.18	9.784
c, Å	16.595	11.126	7.4194	14.233	16.004	8.8419	38.04	12.909
α°	90	90	90	86.445	90	90	90	77.26
β°	96,55	100.580	92.8	86,996	94,71	95.131	102	89.20
γ°	90	90	90	84,726	90	90	90	78.02
V, Å ³	2496.4	2164.82	2163.8	1092.9	1466.86	867.2	2314	1020.74
Z	4	4	4	1	2	4	2	2

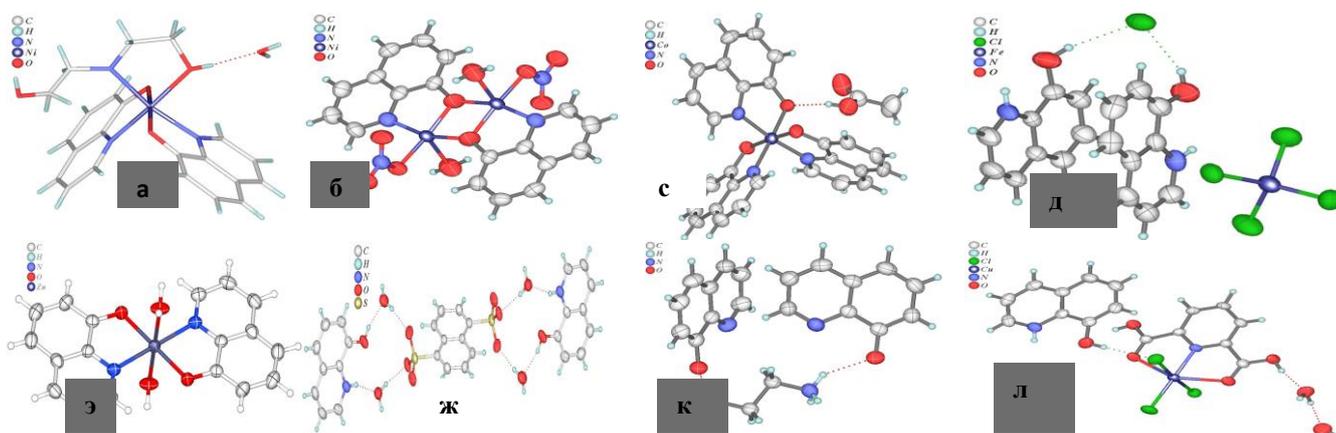


Рис. 2. Молекулярная структура синтезированных комплексных соединений.

а) $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, б) $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, в) $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, д) $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$, е) $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, ж) $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_2$, к) $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$, л) $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$

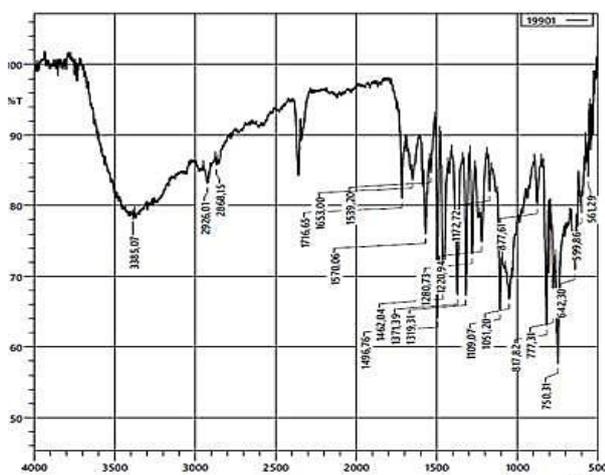


Рис. 3. Анализ ИК-спектра комплексного соединения $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

По данным анализа ИК-спектра этого комплекса, валентные колебания с очень высокой интенсивностью характерны для группы OH^- в области 3385.07 см^{-1} , валентные колебания, принадлежащие группе C-O , в области 1109.07 см^{-1} , валентное колебание хинолинового кольца в области 1570.06 см^{-1} , валентное колебание связи C=N , в районе 1280.73 см^{-1} , валентное колебание связи -C-N , в области 599.86 см^{-1} , характерные для связи M-O , в районе 561.29 см^{-1} наблюдались валентные колебательные полосы, характерные для связи M-N .

Табл. 3

ИК-спектральный анализ синтезированных комплексных соединений, см^{-1}

Виды колебаний	ОН	С-О	Хинолиновое кольцо	С-N	М-О	Me-N
$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	3049.46	1093.64	1579.70	1273.02	-	-
$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	3385.07	1109.07	1570.06	1280.73	599.86	561.29
$[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$	3163.26	1070.49	1575.84	1282.66	609.51	567.07
$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3188.33	1093.64	1570.70	1286.52	688.59	659.66
$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$	3385.07	1109.07	1552.70	1301.95	684.73	619.15
$(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$	3307.92	1083.99	1550.77	1296.16	-	(Me-Cl) (636.51)
$[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	3332.99	1107.14	1575.84	1282.66	663.51	640.37
$[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$	3348.42	1103.28	1558.43	1280.73	-	-
$[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$	3566.38	1093.64	1589.34	1265.30	-	-

Рамановская спектроскопия анализа комплекса $(C_9H_8NO)_2[FeCl_4]Cl$

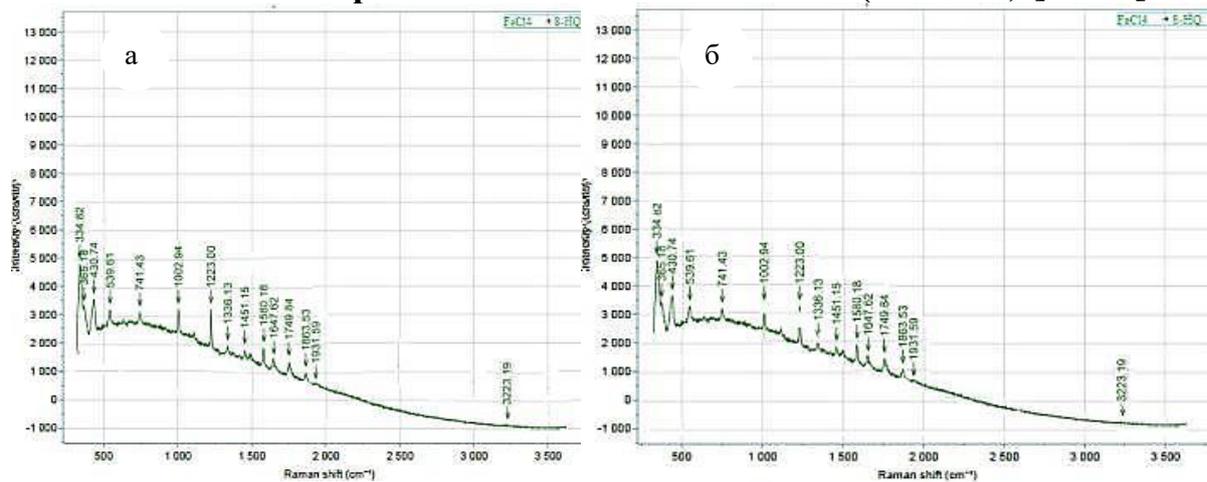


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света кристалла комплекса $(C_9H_8NO)_2[FeCl_4]Cl$ в порошкообразном состоянии (а) и в растворе (б)

По результатам анализа, вызванная валентным колебанием связи ОН в состоянии порошка и раствора сложного кристалла, находилась в области 3223.19 см^{-1} и 3278.15 см^{-1} соответственно. В случае порошка вибрация хинолинового кольца наблюдалась в районе 1580.16 см^{-1} , а в случае раствора - в районе 1578.43 см^{-1} . За счет валентного колебания связи СН в кольце оно в обоих случаях происходило в одной и той же области 741.43 см^{-1} , тогда как соответствующие колебания связи Me-Cl наблюдались в области 334.82 см^{-1} и 334.36 см^{-1} . Порошок и раствор сложного кристалла в состоянии кольца и других частот колебаний наблюдались почти в близких полях. Это означает, что комплекс не разлагается в растворе.

Термический (ТГ, ДТА) анализ комплексного соединения $[Ni(C_9H_6NO)_2C_4H_{11}NO_2]H_2O$

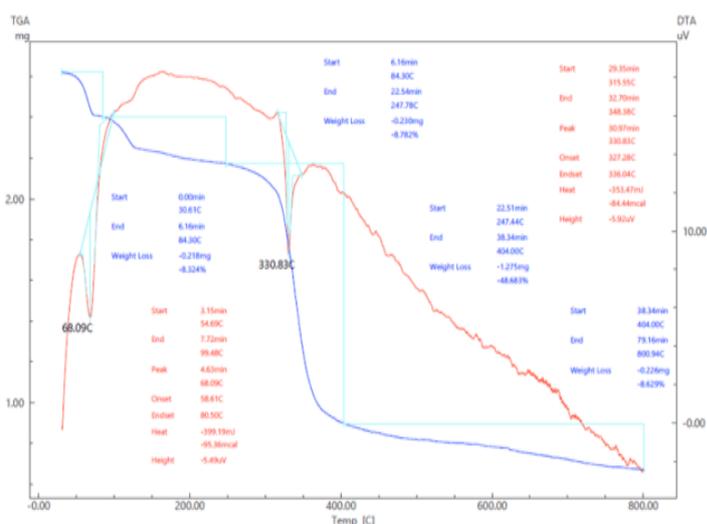


Рис. 5. Данные термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического анализа (ДТА) комплекса $[Ni(C_9H_6NO)_2C_4H_{11}NO_2]H_2O$

массы 1: при температура 30.6 – 84.30°C, 2-й диапазон соответствует температуре 84.30-247.78°C, 3-й диапазон соответствует температуре 247.78-

Для термического анализа кристалла комплекса взяли 2.62 мг пробы, процесс проводили при температуре до 800°C. Анализ термогравиметрической кривой комплекса $[Ni(C_9H_6NO)_2C_4H_{11}NO_2]H_2O$ показывает, что кривая ТГ преимущественно проходит в 4-х интервалах температур интенсивной потери массы. Диапазон потери

404°C, 4-й диапазон потери массы соответствует температуре 404-800,94°C. 1-я потеря массы 0.218 мг, т.е. 8.324% паров воды, 2-я потеря массы 0.230 мг, т.е. 8.782% выход диэтанолamina в комплексное соединение, 3-я потеря массы 1.275 мг, 4-я потеря массы 0.226 мг, принималась 8.629%. можно объяснить оставшимся NiO в конце процесса за счет высвобождения оксихинолина в комплексе. Кроме того, эндотермические эффекты наблюдались на графике ДТА при 68.09°C и 330.83°C. Эти эндотермические эффекты означают, что тепло поглощается во время потери массы.

Табл. 4

**Анализ результатов кривых ТГ и ДТА комплекса
[Ni(C₉H₆NO)₂C₄H₁₁NO₂]₂H₂O**

№	Температура, °C	Потеря массы мг, mg (2.62)	Потеря массы мг,%	Количество потребленной энергии (μV* с/мг)	Затраченное время (мин)	dw (мг)	dw/dt (мг/мин)
1	100	0.25	9.39	16.19	7.76	2.37	0.031
2	200	0.43	16.3	18.02	17.78	2.19	0.024
3	300	0.53	20.15	16.01	27.8	2.09	0.019
4	400	1.72	65.5	11.95	37.93	0.90	0.045
5	500	1.08	68.77	7.02	48.11	0.82	0.037
6	600	1.84	70.07	3.95	58.37	0.78	0.031
7	700	1.89	72.44	0.68	68.67	0.72	0.028
8	800	1.95	74.42	2.41	79.07	0.67	0.025

В четвертой главе диссертации «**Квантово-химические расчеты полученных комплексных соединений**» представлены результаты квантово-химических расчетов 8-оксихинолина и их комплексных соединений со смешанными лигандами, а также современные физико-химические исследования. Электронное строение комплексных соединений 8-оксихинолина исследовано методом DFT с использованием пакета программ ORCA 5.03 с использованием квантово-химического анализа, на основе теоретических параметров определены электронодонорные и электроноакцепторные центры. Кроме того, были рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия и проведен анализ поверхности Хиршфельда.

Теоретический DFT-анализ электронного строения комплексных соединений [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ и [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂].

Исходная геометрия комплексов [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂ и [Ni₂(C₉H₆NO)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] получена из данных PCA (файлы CIF) и входных файлов для одноточечных вычислений подготовлены с использованием расчета программы Авогадро. Кроме того, такой же расчет был проведен для комплекса [Co(C₉H₆NO)₃] для сравнения его энергии МО с энергией МО [Co(C₉H₆NO)₃]C₂H₄O₂. Расчет площади поверхности ESP для изученных комплексов проводили с помощью программы MultiWFN, а визуализацию результатов осуществляли с помощью пакета программ VMD.

Табл.5

Полные (относительные) энергии трех спин-электронных состояний комплексов $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ и $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (ккал/моль)

Комплексные соединения	Синглет	Триплет	Квинтет
$[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	-1908231.24 ($\equiv 0$)	-1908202.94 (28.3)	-1908186.67 (44.57)
$[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	-2938514.71 (34.89)	-2938543.59 (6.01)	-2938549.60 ($\equiv 0$)

Комплекс $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ содержит пару электронов (замкнутая система) за счет III валентности иона кобальта. Катион Ni(II) в комплексе $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ также имеет четное число электронов (замкнутая система). Такие системы с закрытой оболочкой обычно описываются синглетным состоянием. Однако в зависимости от природы молекул лиганда известны также триплетные и квинтетные электронные состояния. Поэтому полные энергии обоих комплексов были определены в синглетном, триплетном и квинтетном электронных состояниях одноточечным расчетом с использованием метода UHF/DFT-D3BJ/def2-TZVP (табл. 5).

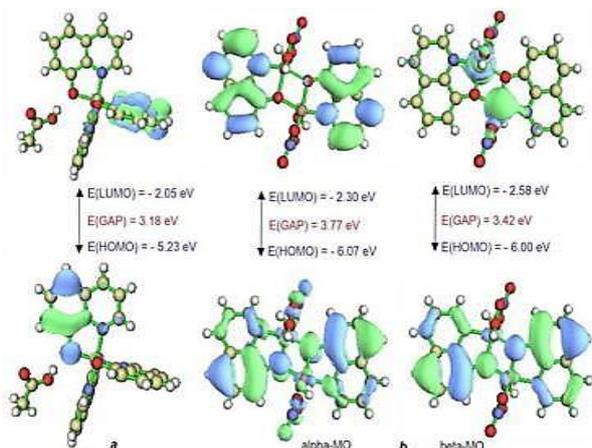


Рис.6. Энергии ФМО и плотности электронов в $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (а) и $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (б)

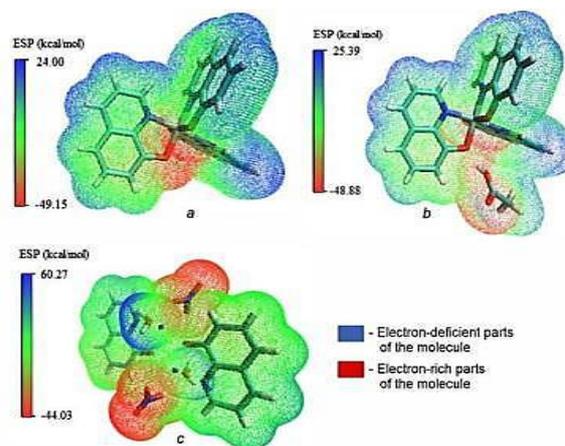


Рис.7. Поверхность ESP $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$ (а), $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (б) и $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (в)

Комплекс $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ имеет более высокую энергию ФМО (-5.23 эВ) и более низкую ФМО по сравнению с энергией ФМО (-5.04 и -1.97 эВ) $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$ сложные уровни (-2.05 эВ). Кроме того, энергетическая щель между уровнями ВЗМО и НСМО в комплексе $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ показала, что присутствие уксусной кислоты играет в этом комплексе стабилизирующую роль. ВЗМО комплекса $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ представляет собой МО пи-типа, вклад орбитали Co d- в МО составляет менее 5%. Однако вклад p-орбитали атомов кислорода в ВЗМО велик (около 20%). Электронная плотность в ВЗМО и НСМО локализована преимущественно в хинолиновом фрагменте (рис.7а). Энергии α - и β - ВЗМО комплекса $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ незначительно отличаются друг от друга (рис. 6, б). Но энергии α - и β - ВЗМО комплекса $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ существенно отличаются друг от друга.

Энергии α - и β - ВЗМО комплекса $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ незначительно отличаются друг от друга (рис. 6, б). Но энергии α - и β - НСМО комплекса $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ существенно отличаются друг от друга.

Обе ВЗМО представляют собой МО пи-типа с низким вкладом (6%) d-орбиталей Ni. α -НСМО комплекса представляет собой полную пи-несвязанную МО, а β -НСМО представляет собой МО d-типа, что означает, что он образован в основном из d-орбиталей (dZ2) двух атомов никеля в комплексе (рис. 7, б). Анализ электростатического поверхностного потенциала (ESP) был проведен для определения донорных и акцепторных центров электронов в межмолекулярных взаимодействиях. Анализ электростатического поверхностного потенциала (ESP) является мощным параметром, который характеризует богатые электронами и электронодефицитные центры молекулы. Поверхности ESP этих комплексных соединений показаны на рисунке 7. На поверхности ESP синие уровни (положительные числа) максимальны и указывают на центры с низким содержанием электронов, красные уровни (отрицательные числа)

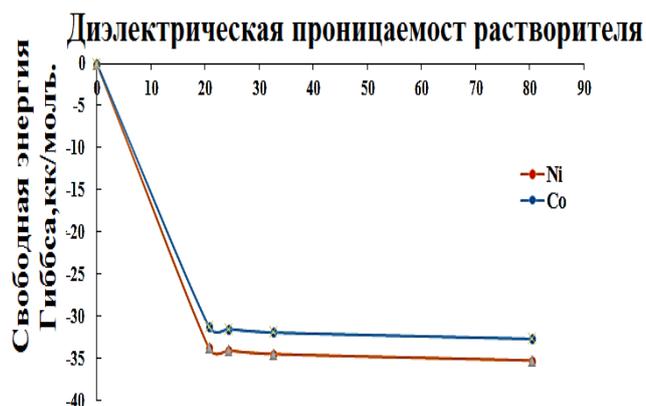


Рис. 8. Изменение свободной энергии Гиббса при сольватации комплексов $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. $\Delta G(\text{газ})=0$

минимальны и эти центры богаты электронами. С целью изучения изменения квантово-химических показателей по сравнению с газовой фазой под воздействием растворителей были проведены расчеты в этанольной, метанольной и водной средах с диэлектрическими проницаемостями 20.7, 24.3, 32.63 и 80.4 в программе ORCA 5.03 с использованием программы Метод SRSM. В результате расчетов определены изменения

термодинамических (ΔH , ΔG и $T\Delta S$) параметров в процессе сольватации. Табл. 6-рассчитана для никелевого комплекса.

Табл. 6

Физико-химические показатели комплекса $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в процессе сольватации в некоторых растворителях

Растворитель (ϵ)	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔS , ккал/моль
Газ (0)	-29384 99.61	-2938 549.60	49.99
Ацетон(20.7)	-29385 33.46	-293 8583.32	49.86
Этанол(24.3)	-2938 634.16	-2938 583.62	50.54
Метанол(32.63)	-29386 34.42	-2938 584.05	50.37
Вода (80.4)	-2938 634.48	-29385 84.80	49.68

Табл. 7

Квантово-химические параметры комплекса $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ рассчитаны с учетом влияния растворителей методом SRSМ

Квантово-химические параметры	Газ	Ацетон	Спирт этиловый	Метанол	Вода
E_{tot} , ккал/моль	-2938 549. 60	-2938583. 32	-2938583. 62	-2938584. 05	-2938584. 80
E ВЗМО, эВ	-6.07(-6.00)	-5.94(-5.84)	-5.94(5. 8 4)	-5.93(-5.84)	-5.93(-5.84)
E НСМО, эВ	-2.31(-2.58)	-1.98(-2.50)	-1.97(-2.50)	-1.97(-2.50)	-1.96(-2.50)
$ \Delta E = E$ ВЗМО - E НСМО, (эВ)	3.77(3.42)	3.96(3.34)	3.97(3.34)	3.96(3.34)	3.97(3.34)
Ионизационный потенциал, $I = -E$ ВЗМО, (эВ)	6.07(6.00)	5.94(5.84)	5.94(5.84)	5.93(5.84)	5.93(5.84)
Элек-я восп-сть $A = -E$ НСМО, (эВ)	2.30(2.58)	1.98(2.50)	1.97(2.50)	1.97(2.50)	1.96(2.50)
Электроотрицательность $\chi = (I + A)/2$ (эВ)	4.18(4.29)	3.96(4.17)	3.95(4.17)	3.95(4.17)	3.94(4.17)
Химическая твердость $\eta = (I - A)/2$ (эВ)	1.88(1.71)	1.98(1.67)	1.98(1.67)	1.98(1.67)	1.98(1.67)
$\mu_p = -(I + A)/2$ (эВ)	-4.18(-4.29)	-3.96(-4.17)	-3.95(-4.17)	-3.95(-4.17)	-3.94(-4.17)
Химическая мягкость $\sigma = 1/(2\eta)$ (эВ ⁻¹)	0.27(0.29)	0.25(0.30)	0.25(0.30)	0.25(0.30)	0.25(0.30)
Электрофильный индекс $\omega = \mu_p^2/2\eta$ (эВ)	4.94(6.29)	4(5.62)	3.94(4.67)	3.94(4.67)	4.65(5.21)

Величины вне скобок — это α МО, а внутри скобки — β МО

В кристалле комплекса $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ энергии межмолекулярных взаимодействий были рассчитаны с использованием программы Mercury 2023.3.0.

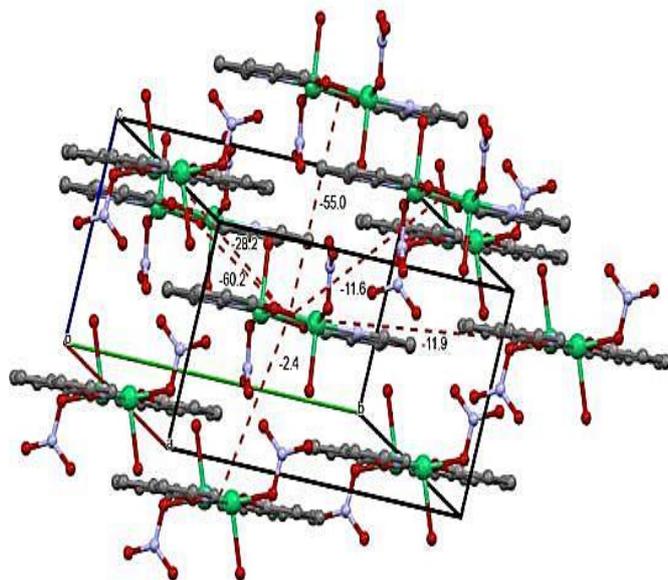


Рис. 9. Энергия межмолекулярного взаимодействия в кристалле комплексного соединения $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, кДж/моль.

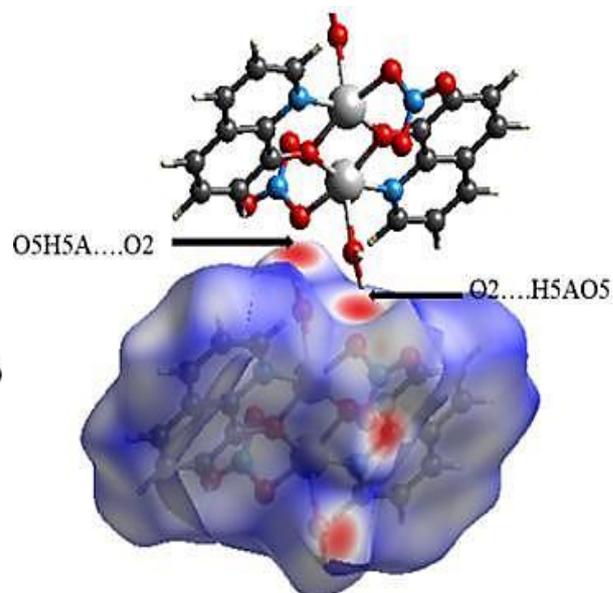


Рис. 10. Прочные межмолекулярные водородные связи на хиршфельдовой поверхности кристалла $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Энергии взаимодействия молекул, находящихся на расстояниях 9.22 Å, 7.42 Å, 8.28 Å, 12.27 Å, 10.84 Å, 12.51 Å, составляют -60.2 кДж/моль, -55.0 кДж/моль, -28.2 кДж/моль, -11.9 кДж/моль. соответственно, составляет -11.6 кДж/моль, -2.4 кДж/моль (рис. 9). Разницу в энергии взаимодействия можно объяснить зависимостью от плотности комплекса и состава молекулы. Суммарная энергия удара составила -253.0 кДж/моль. Для описания природы межмолекулярных взаимодействий был проанализирован поверхность Хиршфельда (рис. 10).

Для характеристики характера межмолекулярных взаимодействий была проанализирована поверхность Хиршфельда (рис. 10). Анализ поверхности Хиршфельда Н...О/О...Н (39,5%), Н...Н (31,7%), С...С (13,2%), Н...С/С...Н (9,7%), Н...N/N... Н (2,9%), О...N/N..О (1,3%), О...О (0,9%), С...N/N...С (0,8%) вносит основной вклад к образованию кристаллической упаковки.

Итак, как видно из анализа поверхности Хиршфельда, основная часть взаимодействий — это Н...О/ОН...Н (39.5%) и Н...Н (31.7%). Основную часть межмолекулярной водородной связи составляют связи N1H1A...C15 и C15...H1AN1. Определены общая площадь поверхности ($S = 422.84 \text{ \AA}^2$) и объём ($V = 510.86 \text{ \AA}^3$) комплексного соединения.

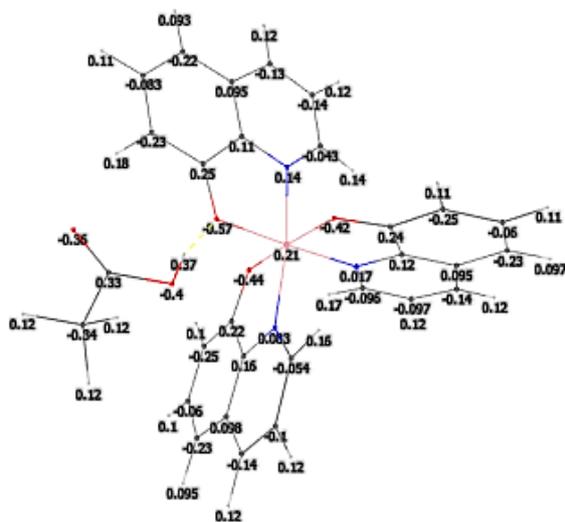


Рис. 11. Распределение заряда на атомах комплекса $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

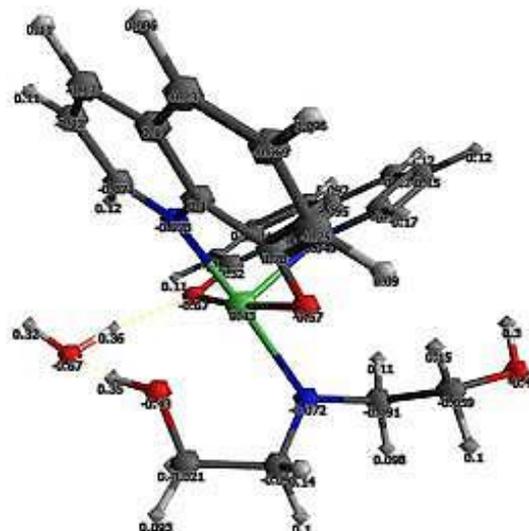


Рис. 12. Распределение атомного заряда комплекса $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$

Распределения полных зарядов синтезированных на основе 8-НҚ комплексов $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ и $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$ рассчитаны широко используемым методом Малликена.

В кристалле комплекса $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ наибольший положительный заряд расположен на атоме водорода ОН-группы уксусной кислоты. Благодаря локализации отрицательных зарядов на атомах кислорода молекула $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]$ может образовывать сольваты с другими соединениями вместо уксусной кислоты за счет межмолекулярных Н-связей (рис. 11).

Анализ распределения заряда в атомах комплекса $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$ показал, что появление подвижных атомов Н происходит за

счет уменьшения электронной плотности преимущественно в DEA и H₂O частях молекулы, а также относительно крупных электронных плотностях локализовалась в атомах O (рис. 12).

Табл. 8

Антимикробная активность комплексных соединений

№	Образец	Антигонистическая активность d (зона задержки роста), мм				
		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Y ₂	C ₉ H ₇ NO	23.0	22.0	6	24.0	22.0
Y ₁	[Cu(C ₇ H ₅ NO ₄)(Cl) ₃] C ₉ H ₈ NO(H ₂ O) ₂	27.0	24.0	10	27.0	41.0
Y ₃	[Ni(C ₉ H ₆ NO)C ₄ H ₁₁ NO ₂] ₂ H ₂ O	28.0	27.0	16.0	36.0	31.0
Y ₄	[Zn(C ₉ H ₆ NO) ₂ (H ₂ O) ₂]	25.0	26.0	12	26.0	30.0

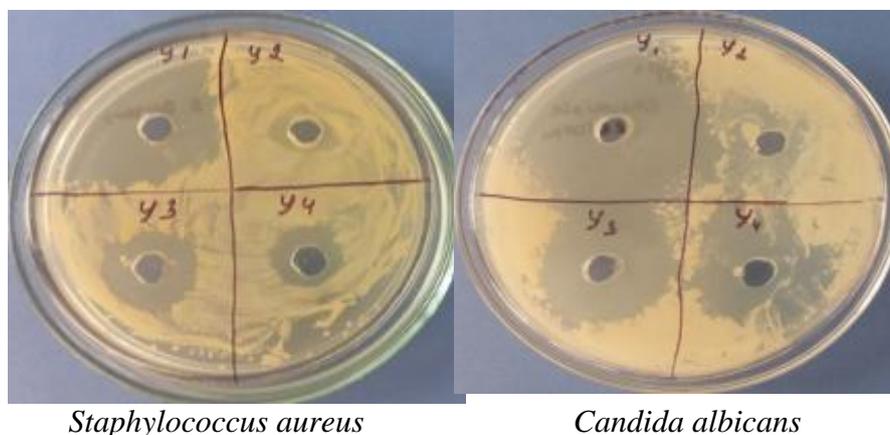


Рис. 13. Антигонистическая активность синтезированных комплексов к тест штаммам.

Активность полученных комплексов в отношении патогенных микробов изучали на основе сравнения с оригинальным 8-оксихинолином (8-HQ) на тест-штаммах грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* и грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*. Все образцы, взятые для исследования (концентрация пробы 0.03 мкм/моль), проявили различную активность в отношении тест-штаммов: зона задержки роста *Staphylococcus aureus* составляла от 24 мм до 36 мм, *Candida albicans* - от 22 до 41 мм. Наблюдалась бактерицидная активность от 6 до 16 мм для *Pseudomonas aeruginosa* и от 22 до 27 мм для *Escherichia coli* (табл. 8). По сравнению с индивидуальным 8-HQ его соответствующие металлокомплексы проявляют более высокую активность. Максимальная бактерицидная активность Y₁. Образец [Cu(C₇H₅NO₄)(Cl)₃]₂C₉H₈NO(H₂O)₂ (0,03 мкм/моль) проявлял устойчивость к *Candida albicans* (зона задержки роста 41 мм), за которой следовала максимальная бактерицидная активность Y₃. [Ni(C₉H₆NO)₂C₄H₁₁NO₂]₂H₂O (0.03 мкм/моль) зарегистрировано против *Staphylococcus aureus* (зона задержки роста 36 мм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены 8 новых комплексов $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$, $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$ 8-оксихинолина с катионами металлов Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Fe(III) в соотношении Me:L 1:1, 1: 2, 1:3. Изучены структура монокристаллов. Методом РСА полученные структурные данные комплексов переданы в Кембриджскую кристаллографическую базу данных и подтверждены получением депозитных номеров 2232766, 2256725, 2307011, 2307012, 2256736, 2256744.

2. Определены состав, строение и свойства, азот и кислородсодержащих лигандных комплексов $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$, $[\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ октаэдрические, $(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2[\text{FeCl}_4]\text{Cl}$ тетраэдрические, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, методами РСА, элементного анализа, ИК- и рамановской спектроскопии, термического анализа. Установлено, что они образует комплексные соединения с симметричной тетрагональной пирамидальной структурой.

3. Определены электронодонорные и электроноакцепторные центры комплексов с методом DFT. Максимумы ESP анализа в комплексе $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ приходятся на атомы Н хинолинового фрагмента (25.39 ккал/моль), а в комплексе $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ комплекса вблизи атомов Н молекул воды (60.27 ккал/моль). Минимум уровня ESP комплекса $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ расположен вокруг атома кислорода группы $\text{C}=\text{O}$ (-48.8 ккал/моль). В комплексе $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ минимум уровня ESP расположен вблизи атомов О группы $-\text{NO}_3$ (-44.03 ккал/моль). В результате в комплексе уксусной кислоты $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ и аниона NO_3^- образовалась область, богатая электронной плотностью.

4. Определены изменение диэлектрической абсорбции комплексных соединений $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, термодинамические параметры при сольватации (ΔH , ΔG и ΔS) учитывая влияние растворителей.

5. Проведен термический анализ полученных комплексных соединений. Установлено, что термостойкость комплексных соединений зависит от их кристаллической структуры. Также установлено, что константы устойчивости комплексов в растворе возрастают в порядке $\text{Ni}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ в условиях ряда Ирвинга-Вильямса.

6. Рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия в кристаллах полученных комплексов. Тот факт, что энергия взаимодействия (Е, кДж/моль) различна, зависит от состава и плотности комплексов, по данным анализа поверхности Хиршфельда основные доли в межмолекулярных взаимодействиях составляют Н...Н (17.0-60.4 %), Cl...Н/ Н...Cl (59.3%) и О...Н/О...Н (6.6-39.5%) наблюдались во взаимодействиях между атомами.

**ONE-TIME SCIENTIFIC ADVICE ON THE BASE
SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
PhD.03/30.04.2022.K.78.05 AT TERMEZ STATE UNIVERSITY**

TERMEZ STATE UNIVERSITY

NAZAROV YUSUFJON

**SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICOCHEMICAL
PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3d METALS
WITH NITROGEN, OXYGEN CONTAINING LIGANDS**

**02.00.01-Inorganic chemistry
02.00.04-Physical chemistry**

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

Termez-2024

The title of the dissertation of the Doctor of Philosophy (PhD) has been registered in the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan under the number B2024.1.PhD/K715.

The dissertation has been prepared at the Termez State University.
The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.tersu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyo.net.

Supervisors: **Turaev Khayit**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Ashurov Jamshid
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents: **Ruzimuradov Olim**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Razzakova Surayyo
Doctor of Philosophy of Science in Chemistry,
Associate Professor

Lead Organization: **Institute of General and Inorganic Chemistry**

The defense will take place on "05" 10 2024 at "14⁰⁰" at the meeting of the one-time Scientific Council for the Awarding of Sciences Degrees PhD.03/30.04.2022.K.78.05 at Termez State University at the address: 190111, Termez, district, pos. Barkamol Avlod, 43 tel: (+99876) 221-74-55; (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

The dissertation is registered at the Informational Resource Center of Termez State University for № 34, which can be found at the IRC (Address: 190111, Termez, 43 Barkamol Avlod St., tel: (+99876) 221-74-55; (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz

The abstract of the dissertation has been distributed on «19» 09 2024 year

Protocol at the register № 2 dated «19» 09 2024 year



Z.Yakhshiyeva
Chairman of the Scientific Council for the Awarding of Sciences Degrees, Professor

Y.Geldiyev
Secretary of the Scientific Council Awarding the Scientific Degrees,
Doctor of Philosophy in Chemical Sciences

O.Ro'zimuradov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for Awarding the Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy PhD dissertation)

The aim of the study synthesis of complex compounds of some 3d-metals with ligands containing nitrogen and oxygen, determination of their crystal structures, quantum-chemical parameters, intermolecular interaction energies and physico-chemical properties.

The object of the study are complex compounds of containing nitrogen and oxygen bioactive ligands with Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) ions.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time 8 new mixed-ligand complexes of metal ions Co(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Fe(III) with 8-oxyquinoline, ethylenediamine, diethanolamine, 2,6-pyridinedicarboxylic acids were synthesized and their single crystals were obtained;

the composition, structure, nature of the coordination of metal ions with donor atoms of ligands, as well as the formation of complexes in the form of an octahedron, tetrahedron and symmetrical tetragonal pyramid were determined by the X-ray diffraction method;

changes in the thermodynamic parameters of the complexes $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ and $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ under the influence of solvents were determined using the MPPM (model of a conductor-like polarizable medium) method;

The proportion of interactions H...H, H...C/CH...H, O...H/H...O in the synthesized complex compounds was determined by calculating the proportion of interactions H...H, H...C/CH...H, O...H/H...O as a result of the analysis of the Hirshfeld surface and the energy of intermolecular interaction in crystals.

Implementation of research results. Based on the results of the synthesis of complex compounds of nitrogen-containing and oxygen-containing ligands with some 3d-metals and the determination of their crystal structures: $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $[\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2]\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4)(\text{Cl})_3]\text{C}_9\text{H}_8\text{NO}(\text{H}_2\text{O})_2$, $[(\text{C}_9\text{H}_8\text{NO})_2][\text{C}_{10}\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})_4$, $[(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2][\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]$, The results of X-ray structural analysis of complex compounds are included in the Cambridge Crystallographic Database (CCDC deposit numbers 2232766, 2256725, 2307011, 2307012, 2256736, 2256744). As a result, it became possible to use the provided information on chemical compounds included in the database to synthesize similar compounds and describe their structure;

a 0,04% solution of 8-hydroxyquinoline with an ion-preserving complex compound Cu(II) with a mixed ligand was introduced into the production of disinfectants at the Uzbek-Indian joint venture NOVA PHARM LLC (NOVA PHARM LLC). dated April 17, 2024 (certificate No. 20 dated April 17, 2024 of the Uzbek-Indian joint venture NOVA PHARM LLC). As a result, it was possible to obtain highly effective disinfectants.

The size and structure of the dissertation. The composition of the dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of used literature and appendices. The volume of the dissertation is 114 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I bo'lim (часть; part I)

1. Nazarov Y.E., Turaev Kh.Kh., Alimnazarov B.Kh., Suyunov J.R., Umirova G.A., Ibragimov B.T., Ashurov J.M. Bis(8-hydroxyquinolinium) naphthalene-1,5-disulfonate tetrahydrate IUCR Data (International Union of Crystallography) (2024). ISSN 2414-3146 doi.org/10.1107/S2414314624005704 . №3. **SCOPUS**. CiteScore – 0.3. 2023. SJR-0.173.
2. Suyunov J.R., Turaev Kh.Kh., Alimnazarov B.Kh., Nazarov Y.E., Mengnorov I.J., Ibragimov B.T., Ashurov J.M. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of diaquabis(o-phenylenediamine-k²N,N)- nickel(II) naphthalene-1,5-disulfonate Crystallographic communication. Acta Cryst. E79 25.10.2023. 1083-1087-b doi.org/10.1107/S2056989023009350 №3. **SCOPUS**. CiteScore - 1,9. 2023. SJR-0.246.
3. Назаров Ю.Э., Тураев Х.Х., Ашуров Ж.М., Касимов Ш.А. Синтез и исследование [2, 2'-(азанедиил) бис (этан-1-олато)] бис (хинолин-8-олато)-гидрата никеля (II) //Universum: химия и биология. – 2024. – Т. 2. – №. 6 (120). – С. 10-16. (02.00.00; №2).
4. Назаров Ю.Э., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Жалилов А.Т Синтез и исследование 5-бром и 5,7 –дибром 8-оксихинолина Universum: химия и биология 7(97) Москва 2022 с-12-16 (02.00.00; №2).
5. Nazarov Y.E., Turayev Kh.Kh., Ashurov J.M., Eshimbetov A.G., Djalilov A.T. Synthesis and study of the bis-(quolin-8-olato)dinitrato-di-aqua nickel(II) complex //Uzbek chemical journal Ташкент – 2023 № 4 / 2023 с -3-9 (02.00.00; №12).
6. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A., Jalilov A.T. 8-oksixinolinning kobalt(II) atsetati bilan kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti // NamDU ilmiy axborotnomasi 2023-yil 5-son 31-37-b (02.00.00.№18).
7. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Ashurov J.M., Yeshimbetov A.G. 8-oksixinolinning nikel(II) xlorid va dietanolamin bilan aralash ligandli kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti //QarDU xabarlaril-Ilmiy –nazariy, uslubiy jurnal 2023-yil 4/1(59) 67-72-b. OAK Rayosatining - 2022 yil 31-martdagi 314/9.2 - son qarori. <https://oak.uz/pages/480>.
8. Nazarov Y. E., Turayev X. X., Kasimov Sh.A., Umbarov I.A., Jalilov A.T 8-oksixinolinning Ni²⁺ bilan aralash ligandli kompleksi sintezi va tadqiqoti // O'zbekiston milliy universiteti xabarlaril, 2022, [3/2/1] 395-397-b. (02.00.00; №12).
9. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Kasimov Sh.A., Jalilov A.T 8-oksixinolinning ayrim 3d- metallari bilan kompleks birikmalari sintezi va tadqiqoti // Kompozitsion materiallar Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali №4 /2022 14-16- b. (02.00.00. №1).

II bo‘lim (II часть; part II)

10. Nazarov Y.E, Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A. $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3]\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ kompleksining Hirshfeld sirt tahlili “Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: bugungi holati, muammolari va istiqbollari” respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to‘plami” Termiz 2023- yil 28-29- aprel 96-97-b.

11. Nazarov Y.E, Turayev X.X., Ashurov J.M. 8-oksixinolin komplekslarining antimikrob faolligi “Oziq-ovqat xavfsizligi : global va milliy muammolar” V xalqaro miqyosdagi ilmiy-amaliy anjuman ilmiy ishlari to‘plami. (13-14-oktabr, 2023-yil, Samarqand)

12. Nazarov Y.E, Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A. Synthesis of crystal complex bis-(8-hydroxyquinoline) zinc(II) dihydrate, Hirshfeld surface and IR- spectral analysis “ Sanoat va mashinasozlik mahsulotlari ishlab chiqarishda sifat ko‘rsatkichlari” mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy konfirensiya materiallari to‘plami I qism. Namangan -2023 y 83-87-b.

13. Nazarov Y.E, Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A. 8-oksixinolin-nikel(II) xlorid va DEA bilan aralash ligandli kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti “Neft va gaz sohasidagi zamonaviy innovatsion texnologiyalar” mavzusidagi respublika miqyosi dagi ilmiy-texnik anjumani 12 may Toshkent-2023 y. 262-265 –b.

14. Nazarov Y.E., Turaev Kh.Kh., Ashurov J.M. Synthesis of the 8-oxyquinoline complex with cobalt(II) acetate, TGA and DTA analysis // “Materials of the international scientific and practical conference” innovative technologies and current problems of higher education in the context of globalization". Tashkent "Methodist Publishing" 2023 469-471-b.

15. Nazarov Y.E, Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A 8 – oksixinolinning kobalt (II) atsetati bilan kompleks birikmasi sintezi va IQ-spektri tahlili “Kimyo va kimyoviy texnologiyaning dolzarb muammolari va yechimlari” Ilmiy-amaliy konferensiya Navoiy davlat pedagogika instituti 2023 yil 246-248-b.

16. Nazarov Y.E, Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A. 8-oksixinolinning kobalt (II) atsetati bilan kompleks birikmasi sintezi va DFT tahlili “Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: bugungi holati, muammolari va istiqbollari” respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to‘plami” respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to‘plami Termiz 2023- yil 28-29 aprel 95-96 b.

17. Назаров Ю.Э., Тураев Х.Х., Ашуров Ж.М. Синтез кристаллического комплекса бис-(8-гидроксихинолин) дигидрат цинка(II), поверхность Хиршфельда и ИК спектральный анализ // International conference on multidisciplinary science, Indiya. 25.08.2023.C-56-59.

18. Nazarov Y.E., Turayev Kh.Kh., Ashurov J.M. Crystal synthesis of the 8-oxyquinoline complex in the presence of Fe(II) and hydrochloric acid and Hirshfeld surface analysis Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan Institute of Bioorganic Chemistry named after Academician A.S. SADYKOV Collection of works of the international scientific conference "Actual problems of

development of bioorganic chemistry": conference materials (November 13-14, 2023). - Tashkent, 2023. - 129-131 p.

19. Назаров Ю. Э., Тураев Х.Х., Ашуров Ж.М. Синтез комплекса бис(хинолин-8-олато)динитрато-диакваникеля(II) и анализ поверхности Хиршфельда. Академия наук республики Узбекистан институт Биоорганической химии им. Академика А.С. САДЫКОВА Сборник трудов международной научной конференции «Актуальные проблемы развития биоорганической химии»: материалы конференции (13–14 ноября 2023 г.). - Ташкент, 2023. - 126-128 с.

20. Nazarov Y. E., Turayev X. X., Ashurov J.M. 8-oksixinolinning etilendiamin bilan molekulyar kompleksi sintezi va Hirsheld sirti tahlili "Farmasevtika sohasining bugungi holati: muammolar va istiqbollari" IV xalqaro ilmiy-amaliy anjumani materiallari Toshkent – 2023,151-b.

21. Nazarov Y.E, Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A 8 – oksixinolinning kobalt (II) atsetat bilan kompleks birikmasi sintezi va IQ-spektri tahlili "Kimyo va kimyoviy texnologiyaning dolzarb muammolari va yechimlari" Ilmiy-amaliy konferensiya Navoiy 2023- yil 246-248-b.

22. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov Sh.A. 8 – oksixinolinning kobalt (II) atsetati bilan kompleks birikmasi TGA va DTA tahlili "Kimyo va kimyoviy texnologiyaning dolzarb muammolari va yechimlari" ilmiy-amaliy konferensiya Navoiy davlat pedagogika instituti Navoiy- 2023- yil 248-250 b.

23. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Kasimov Sh.A., Jalilov A. T. 8-oksixinolinning ayrim 3d- metallari bilan kompleks birikmalari sintezi va IQ-spektri tahlili "Kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlari" mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani Toshkent-2022-yil 22-23-sentabr 213-214-b.

24. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Kasimov Sh.A., Jalilov A.T. 8-oksixinolinning Cu(II), Co(II), Ni(II) bilan kompleks birikmalari sintezi va tadqiqoti Kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani 2022 yil 22-23-sentabr 211-212-b.

25. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Kasimov Sh.A., Jalilov A.T. 8-oksixinolinning Ni²⁺ bilan aralash ligandli kompleksi sintezi, TGA va DTA tahlili " Tabiiy polimerlar asosida biologik aktiv moddalar kimyosi va texnologiyasining dolzarb muammolari" Toshkent -2022 28-29- sentabr 51-53-b.

26. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Ashurov J.M. 8-oksixinolinning etilendiamin bilan [(C₉H₆NO)₂C₂H₁₀N₂] kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti Supramolekulyar kimyo yutuqlari va istiqbollariga bag'ishlangan Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to'plami Toshkent - 2024- yil 15- may, 206-208- b.

Avtoreferat «Surxondaryo ilm va fan» jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.

Bosishga ruxsat etildi: 18.09.2024 yil.
Ofset bosma qog‘ozi. Qog‘oz bichimi 60×84 1/16.
“Times New Roman” garniturasini. Ofset bosma usuli.
Shartli b.t. 2,8. Adadi 60 nusxa. Buyurtma № 135.

Termiz davlat universiteti nashr-matbaa markazida chop etildi.
Manzil: Termiz shahri, Barkamol avlod ko‘chasi, 43-uy.

