

BUXORO DAVLAT UNIVERSTITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 RAQAMLI ILMIY KEJGASH

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

KADIROVA MUKARRAM XAMZAQULOVNA

**METILEN KO‘KNING *d*-METALLAR XLORIDLARI BILAN
SUPRAMOLEKULYAR KOMPLEKSLARIDAGI π - π VA BOSHQA
TURDAGI O‘ZARO ZAIF TA’SIRLAR STEREOKIMYOSI**

02.00.01 - Noorganik kimyo

Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi

AVTOREFERATI

Buxoro – 2025

UO‘K 541.49+547.447.461.484.574

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

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

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

Kadirova Mukarram Hamzaqulovna

Metilen ko‘kning *d*-metallar xloridlari bilan supramolekulyar komplekslaridagi π - π
va boshqa turdagi o‘zaro zaif ta’sirlar stereokimyosi.....3

Кадирова Мукаррам Хамзакуловна

Стереохимия π - π и других слабых взаимодействий в супрамолекулярных
комплексах метиленового синего с хлоридами *d*-металлов.....21

Kadirova Mukarram

Stereochemistry of π - π and other types of weak interactions in supramolekular
complexes of methylene blue with *d*-metal chlorides39

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ

List of published works.....42

**BUXORO DAVLAT UNIVERSTITETI
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 RAQAMLI ILMIY KEJGASH**

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

KADIROVA MUKARRAM XAMZAQULOVNA

**METILEN KO‘KNING *d*-METALLAR XLORIDLARI BILAN
SUPRAMOLEKULYAR KOMPLEKSLARIDAGI π - π VA BOSHQA
TURDAGI O‘ZARO ZAIF TA’SIRLAR STEREOKIMYOSI**

02.00.01 - Noorganik kimyo

Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi

AVTOREFERATI

Fan doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.2.PhD/K750 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya ishi Buxoro davlat universitetida bajarilgan.

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

Ilmiy rahbar:

Sabirov Vaxobjon Xusanovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Ibragimov Aziz Baxtiyorovich
kimyo fanlari doktori, professor

Xudoyberganov Oybek Ikromovich
kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD),
katta ilmiy xodim

Yetakchi tashkilot:

Namangan davlat universiteti

Dissertatsiya himoyasi Buxoro davlat universiteti huzuridagi PhD.03/30.12.2019.K.72.01 raqamli Ilmiy kengashning "17" fevral 2025-yil soat 14⁰⁰ daqi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 200117, Buxoro shahri, M. Iqbol ko'chasi, 11 uy. Tel.: +99865221-29-14; faks: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Dissertatsiya bilan Buxoro davlat universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№1337 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 200117, Buxoro shahri, M. Iqbol ko'chasi, 11 uy. Tel.: +99865 221-29-14; faks: +99865 221-26-12.

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil "05" 02 kuni tarqatildi.

(2025-yil "05" 02 daqi 1 -raqamli reyestr bayonnomasi).



B.B.Umarov

Ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash raisi,
k.f.d., professor

Q.G'.Avezov

Ilmiy darajalar beruvchi
Ilmiy kengash kotibi, PhD, dots.

M.R. Amonov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash
qoshidagi ilmiy seminar raisi,
t.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori(PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyati. Bugungi kunda dunyoda kimyo-farmatsevtika sanoatining jadal rivojlanishi natijasida samarali dorivor moddalar olishning oddiy usullariga ehtiyoj ortib bormoqda. Ayniqsa, biologik faol birikmalar bilan koordinatsion birikmalar bakteriyalar, viruslar va mikroblarga qarshi vositalar sintez nisbatan sodda va iqtisodiy jihatdan arzon usullarni ishlab chiqish alohida diqqatga sazovordir. Bugungi kunga kelib, *d*-metallar ionlarining kompleks birikmalari metabolizmining o'ziga xos xususiyatlari va inson organizmidagi ayrim mikroelementlarning yetishmasligi (yoki aksincha, ortiqchaligi) bilan bog'liq kasalliklarni davolashda qo'llaniladigan noorganik birikmalar sintezining eng maqbul usullarini ishlab chiqish hozirgi zamon kimyo fani, ayniqsa, noorganik biofaol moddalar kimyosining dolzarb muammolari hisoblanadi.

Hozirgi kunda jahonda kompleks birikmalarning sintezi, tuzilishi va xossalarini aniqlash bo'yicha ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada, biometall ionlar kompleks birikmalarini sintez qilishning oson va kamsarf usullarini yaratish, *d*-metallar ionlarining fenotiazin tarkibli biofaol organik moddalar bilan komplekslar hosil qilish va xossalarini o'rganish hozirgi kunda kimyogarlar oldida turgan muhim muammolardandir. Biologik faollik namoyon qiluvchi ligandlar asosida ko'p funksional farmakologik mahsulotlar ishlab chiqarishga alohida e'tibor qaratilmoqda.

Respublikamizda inson hayoti, o'simlik va hayvonot dunyosiga havf solib turgan turli kasalliklarga davo sifatida dori va turli biologik faol vositalar yaratish va innovatsion texnologiyalarni tadbqiq etish orqali sanoat obyektlarini yuritishning ilmiy asoslangan tizimi va atrof muhitni muhofaza qilishning chora-tadbirlarini amalga oshirishga katta e'tibor qaratilmoqda. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son "2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi farmonida¹ mavjud imkoniyatlarni to'liq ishga solgan holda mahalliy sanoat tarmoqlari eksport salohiyatini yanada rivojlantirishga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada turli metall ionlarining metilen ko'ki bilan kompleks birikmalarini sintez qilish, ular asosida dezinfeksiyalovchi vositalar yaratish muhim ahamiyatga ega hisoblanadi.

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, O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018-yil 25-oktabrdagi PQ-3983-son «O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora tadbirlari to'g'risida», 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-son «Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsion jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida»gi, 2020-yil 12-avgustdagi PQ-4805 son «Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish

¹ 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

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

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustivor yo'nalishlariga mosligi. Tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. "Kimyoviy texnologiyalar va nano-texnologiyalar" ustivor yo'nalishiga mos keladi.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Metilen ko'ki (MK) dastlab mato bo'yog'i sifatida ishlatilgan, lekin uning rangi quyosh nurida uzoq davom saqlanmasligi sababli, to'qimachilik sanoatida ko'p muddat qo'llanilmagan. MK ning sintezi va turli xossalarini nemis kimyogari H. Karo (Heinreich Caro), keyinchalik P. Guttman, P. Erlich, kristall tuzilishini H. Marr, kompleks hosil qilish xossasini S. Canossa, P. Spackman, T.U. da Silva, E.T. da Silva kabi olimlar tomonidan ishlab chiqilgan va hozirda davom ettirilmoqda. Rossiyalik olimlar koordinatsion birikmalar kimyosi va kristallografiya sohasining rivojiga katta hissa qo'shdilar. *d*-metallarning turli organik ligandlar bilan koordinatsion birikmalari M.A. Poray-Koshits, Yu.T. Struchkov, M.Yu. Antipin va boshqa ko'plab rus olimlari tomonidan rentgenostrukturaviy usulda o'rganilgan.

Respublikamizda organik ligandlar asosida komplekslar sintezi va tadqiqini atoqli olim akademik N.A. Parpiev boshlab berdi. Hozirda ularning shogirdlari: akademik B.T. Ibragimov, professorlar: T.A. Azizov, B.B. Umarov, H.X. To'raev, Sh.A. Qodirova, Z.Ch. Qodirovalar ushbu ilmiy maktab faoliyatini davom ettirmoqdalar.

Metilen ko'ki (MK)ning *d*-metallar ionlari bilan kompleks birikmalari hozirgacha batafsil va keng miqyosda o'rganilgan emas. Ushbu tadqiqotgacha metilen ko'king Hg(II), Ag(I) va Cu(I) ionlari bilan komplekslari sintez qilingan va o'rganilgan. Himoyaga tavsiya qilinayotgan ushbu ish metilen ko'king Cu(I,II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) va Fe(III) ionlari bilan supramolekulyar kompleks birikmalarni sintez qilishning yangi usullarini yaratish va sintez qilish dolzarb muammolari yechimiga bag'ishlangan.

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

Tadqiqotning maqsadi: metilen ko'king ayrim *d*-metallar ionlari bilan supramolekulyar koordinatsion birikmalarini sintezi, kristall tuzulishi, ulardagi molekularlararo ta'sirning stereokimyoviy jihatlari, biologik faolligini va qo'llash sohalarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Cu(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) va Fe(III) xloridlari bilan MK komplekslarini hosil qilishning mexanokimyoviy usulini ishlab chiqish;

MK ning Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) va Fe(III) xloridlari bilan supramolekulyar kompleks birikmalarini sintez qilish;

sintez qilingan supramolekulyar komplekslarning tarkibi, kristall tuzilishini Rentgen tuzilish tahlili (RTT) usuli bilan o'rganish;

MK ning *d*-metallar ionlari bilan supramolekulyar komplekslari kristallaridagi π - π ta'sirlashuv geometrik va energetik parametrlarini aniqlash;

MK ning *d*-metallar xloridlari bilan olingan supramolekulyar komplekslari kristall strukturasiidagi molekulararo π - π ta'sirlarning stereokimyoviy qonuniyatlarini aniqlash;

olingan natijalar asosida o'rganilgan moddalarning tibbiyot va farmatsevtikada qo'llanilishiga bog'liq aniq taklif-tavsiyalar ishlab chiqish.

Tadqiqotning ob'ekti sifatida 3,7-bis(dimetilamino)-fenazationium xlorid (metilen ko'ki xloridi), shuningdek ularning Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ va Fe³⁺ ionlarining kompleks birikmalari olingan.

Tadqiqot predmetini MK ning *d*-metallar (Cu(II), Mn(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) va Fe(III)) ionlari bilan yangi supramolekulyar kompleks birikmalarining sintezi, tarkibi, kristall tuzilishi, molekulararo π - π zaif ta'sirlashuvning geometrik va energetik parametrlari tashkil etgan.

Tadqiqotning usullari. Dissertatsiya ishida rentgen tuzilish tahlili (RTT), kvant-kimyoviy hisoblash (KKH) hamda Olex, Mercury, Platon, SHELX, SHELXL-97, CrystalExplorer17.5 dasturlaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiliklari quyidagilardan iborat:

ilk bor Metilen ko'king Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) va Fe(III) xloridlari bilan supramolekulyar komplekslari mexanokimyoviy usulda sintez qilingan;

olingan 10 ta supramolekulyar kompleks birikmalarning kristall tuzilishlari va kristallardagi metilen ko'king molekulararo π - π steking ta'sirlashuvining stereokimyosi aniqlangan;

molekulararo zaif bog'lanishlar Hirshfeld sirlari usuli bilan tahlil qilinib, molekulararo π - π steking ta'sirlashuv energiyasi CrystalExplorer17.5 dasturida hisoblangan;

ilk bor mis(II) xloridning Metilen ko'ki bilan reaksiyasi natijasida Cu(II) ning Cu(I) gacha qaytarilishi isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Metilen ko'king Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) va Fe(III) xloridlari bilan supramolekulyar komplekslarini olishning mexanokimyoviy usuli ishlab chiqilgan;

9 ta yangi kompleks birikma sintez qilinib, ularning rentgen tuzilishi tahlili uchun yaroqli bo'lgan monokristallar o'stirish texnologiyasi ishlab chiqilgan;

erkin molekula kristalida π - π steking geometriyasini aniqlashtirish uchun metilen ko'k pentagidratning kristall tuzilishi aniqlangan; 9 ta kompleks birikma birinchi marta sintez qilingan, ularning kristall tuzilishi RTT usuli bilan aniqlangan;

RTT usuli bilan kristallarning tuzilishlari va ulardagi molekulararo zaif π - π steking ta'sirlashuv energiyaviy xususiyatlari va qiymatlari aniqlangan;

sintez qilingan kompleks birikmalari orasida $(MK^+)_2[ZnCl_4]\cdot H_2O$ ning bakteritsid, fungitsidlik hamda dezinfeksiyalash xossalari namoyon qilishi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi. Rentgen difraktometrlari ("XtaLAB Synergy, HyPix3000") va hisoblash dasturlari (SHELXS, SHELXLS-97) va biologik tadqiqot usullari yordamida olingan natijalarning ishonchliligi va yuqori aniqlik darajasida tahlil qilinganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy-amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati metilen ko'king Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) va Fe(III) xloridlari bilan supramolekulyar kompleks birikmalarini olishning yangi mexanokimyoviy usuli ishlab chiqilganligi, bu usul $(MK^+)_2[MCl_4]\cdot H_2O$ va $(MK^+)_2[MCl_4]$ tarkibli MK ning boshqa metallar ionlari bilan komplekslarini sintez qilishda qo'llanilishi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati shundaki 9 ta kristall moddaning RTT usuli bilan olingan kristallografik ma'lumotlari Kembrij kristall strukturalar bankida qayd qilingan bo'lib, ulardan shunday soha mutaxassislari tomonidan molekulyar kristallar tuzilishini o'rganishlari uchun, kompleks birikmalardan turli antiseptik vositalarga qo'shimcha sifatida foydalanishlariga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. MK ning *d*-metallar bilan olingan yangi kompleks birikmalari kristall tuzilishi bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

9 ta yangi sintez qilingan komplekslarning kristall tuzulishini aniqlash natijalari Kembrij kristallografik ma'lumotlar markazi (CCDC: 2390018, 2390019, 2390020, 2390021, 2223590, 2223592, 2223595, 2257107, 2289985) da qayd qilingan. Natijada, bazaga kiritilgan kimyoviy birikmalar o'xshash birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflashda taqdim etilgan ma'lumotlardan foydalanish imkonini bergan;

$(MK^+)_2[ZnCl_4]\cdot H_2O$ tarkibli kompleks birikmaning suvdagi eritmasi O'zFA Mikrobiologiya tekshirish instituti va "NOVAFARM" O'zbekiston-Hindiston qo'shma korxonasi laboratoriyasida amaliyotga joriy etilgan ("NOVAFARM" MChJning 2024-yil 9-avgustdagi 33-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, grammusbat va grammanfiy bakteriyalarga qarshi dezinfeksiyalovchi vositalar ishlab chiqarishda qo'shimcha ingredientlar sifatida qo'llashga tavsiya etish imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur dissertatsiya natijalari 8 ta, jumladan 3 ta Xalqaro, 5 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarda ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

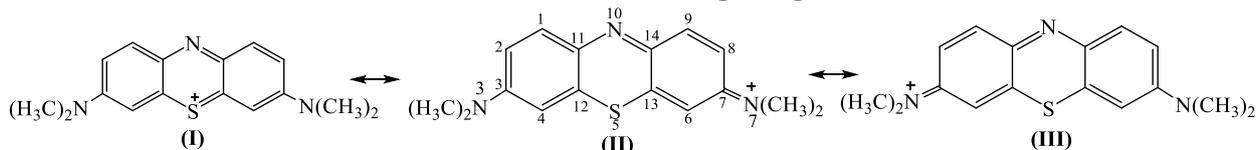
Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 14 ta ilmiy ish chop qilinib, jumladan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiyasi komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etishga tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta ilmiy maqola, jumladan 1 ta maqola Scopus, 4 tasi respublika va 1 ta maqola xorijiy jurnalda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, to‘rt bob, xulosa, 127 nomdagi adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 107 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiyaning **kirish** qismida ishning dolzarbligi va zarurati, maqsadi, vazifalari, ob‘ektlari va predmetlari tavsiflangan, O‘zbekiston Respublikasi fan va texnologiyasi taraqqiyotining ustivor yo‘nalishlariga mosligi, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari borasida xulosa qilingan, chop etilgan ilmiy ishlar va dissertatsiyaning tarkibi bo‘yicha ma‘lumotlar keltirilgan.

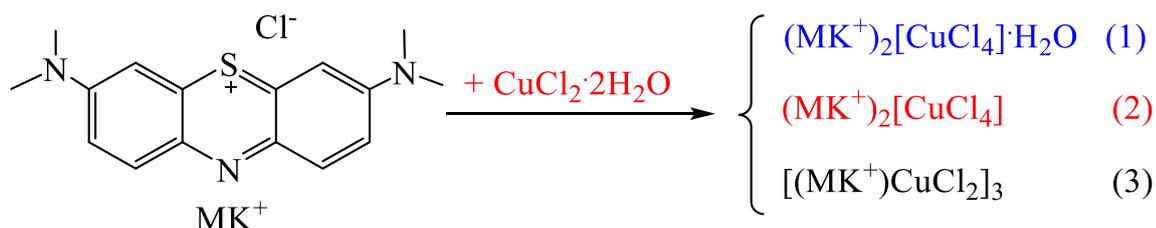
Dissertatsiyani “**Ayrim d-metallarning metilen ko‘ki bilan kompleks birikmalari kristall tuzilishi**” nomli birinchi (adabiyotlar tahlili) bobida ushbu mavzudagi xorijiy va mahalliy adabiyotlar ma‘lumotlari umumlashtirilgan va olingan natijalar asosida muhim ilmiy xulosalar chiqarilgan. Olingan tahlil natijasida ishning maqsadi, vazifalari va dolzarbligi asoslangan. Metilen ko‘ki kationining elektron tuzilishi va 3 xil rezonans shakllari o‘rganilgan (1-sxema).



1-sxema.

MK ning fizik-kimyoviy, biologik, terapevtik xossalari, MK komplekslaridagi turli zaif bog‘lanishlar va o‘zaro ta’sirlashuvlar mavjudligi, ularning geometriyasi CrystalExplorer 17.5-Hirshfeld sirti usuli bilan o‘rganish natijalari asosida muhim ilmiy xulosalar chiqarilgan. Ularni tahlil qilish natijasida ishning maqsadi va vazifalari, dolzarbligi asoslangan.

Dissertatsiyaning “**Ayrim d-metallar xloridlarining metilen ko‘ki bilan komplekslari sintez sharoitlari va uslublari (tajribalar qismi)**” nomli ikkinchi bobida Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) va Fe(III) xloridlarining Metilen ko‘k bilan komplekslarini olishning mexanokimyoviy metodi, reagentlarning kimyoviy xossalari, rentgenostrukturaviy tadqiqot uchun yaroqli kristallar olish usullari hamda Rentgen difraksiya natijalarini qayta ishlaydigan kompyuter dasturlari bayon qilingan. Cu(II) ioni ishtirokida olib borilgan sintez jarayonida 3 xil kompleks birikma hosil bo‘lishi izohlangan (2-sxema).



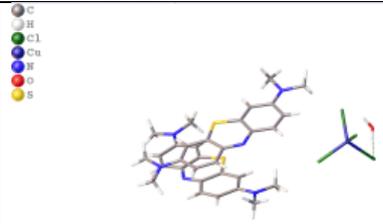
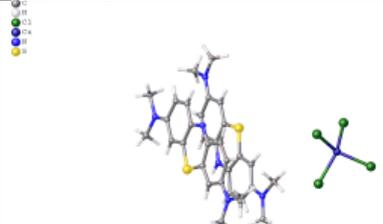
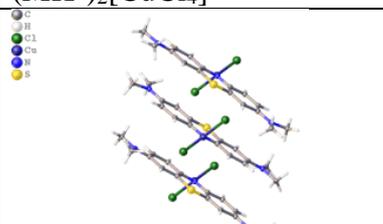
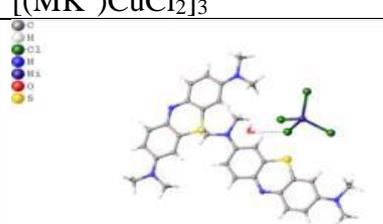
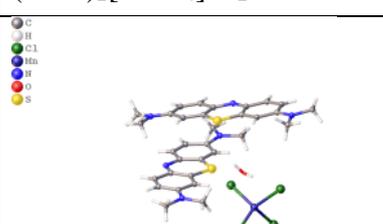
2-sxema.

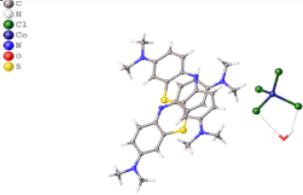
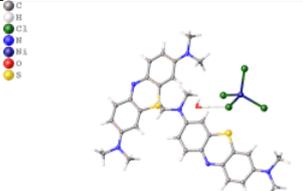
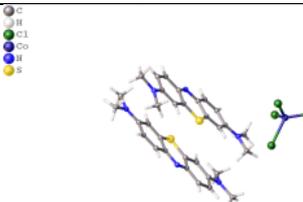
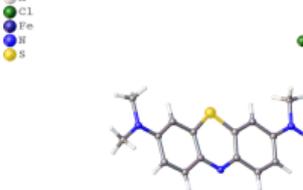
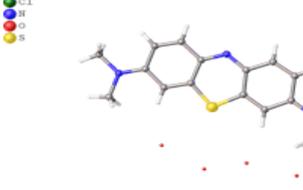
Dissertatsiyaning “MK va ayrim *d*-metallar ionlari supramolekulyar kompleks birikmalarining tuzilishini o‘rganish”, deb nomlangan uchinchi bobida olingan birikmalarning kimyoviy tarkibi va kristallografik parametrlari keltirilgan (1-jadval).

Gidratlangan kompleks birikmalar kristall tuzilishi. $[\text{MK}^+]_2[\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{MK}^+]_2[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{MK}^+]_2[\text{MnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (5), $[\text{MK}^+]_2[\text{CoCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (6), $[\text{MK}^+]_2[\text{NiCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (7) kompleks birikmalar izostrukturaviy bo‘lganligi uchun $[\text{MK}^+]_2[\text{MCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tarkibli umumiy formula bilan ifodaladik.

1-jadval

Olingan birikmalarning kimyoviy tarkibi va kristallografik parametrlari

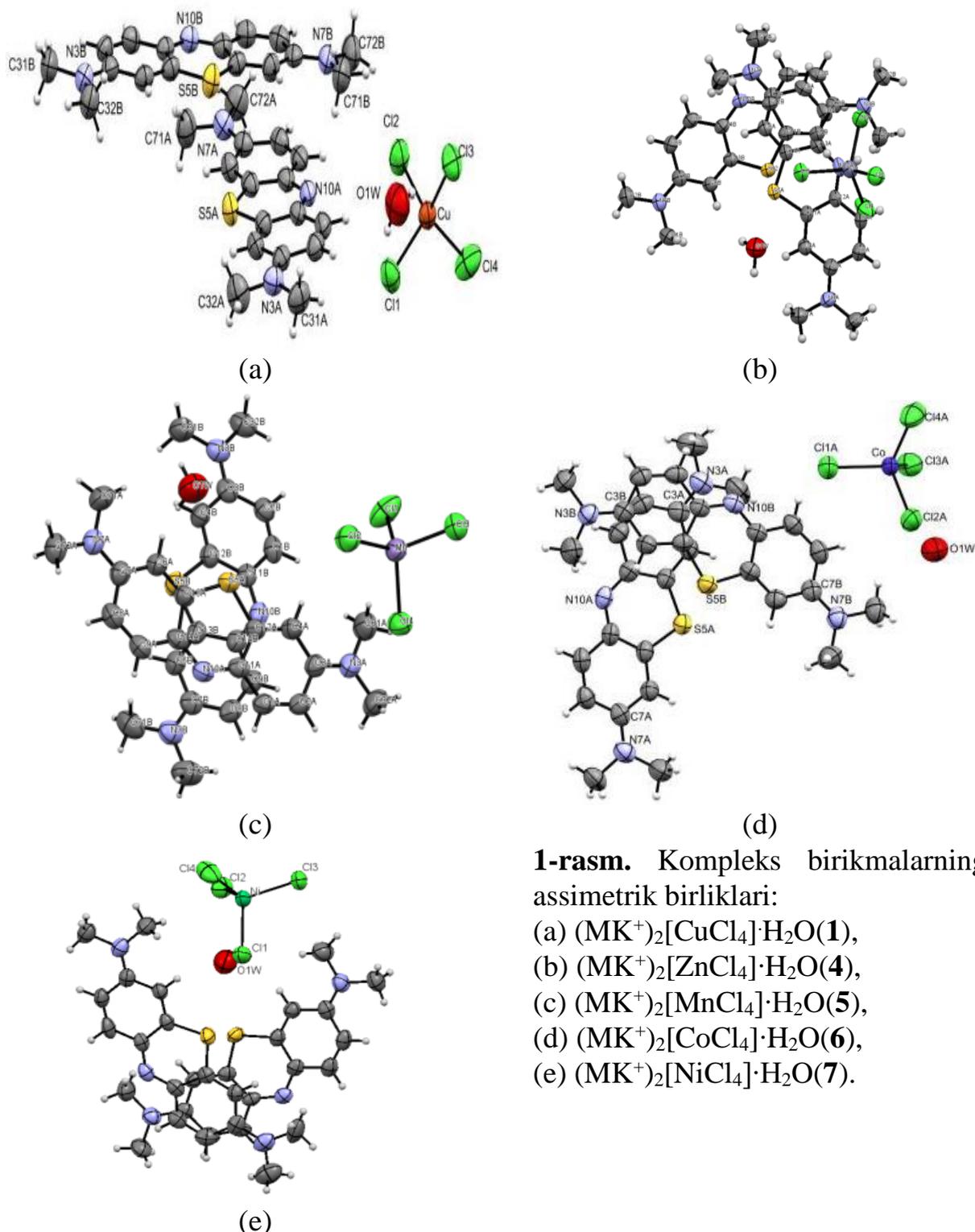
№	Kristall birikmalarning tarkibi va tuzilishi	Fazoviy guruhi	Z	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$ (\AA^3)	Depozit raqami va refkodi
1	 $(\text{MK}^+)_2[\text{CuCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$	2	$a = 9.7720(2),$ $b = 11.5298(3),$ $c = 16.6718(4),$ $\alpha = 107.971(2),$ $\beta = 100.115(2),$ $\gamma = 92.073(19)^\circ,$ $V = 1750.77(8)$	2223590 BEQXUU
2	 $(\text{MK}^+)_2[\text{CuCl}_4]$	$P2_1/n$	4	$a = 15.1327(5),$ $b = 14.9456(3),$ $c = 16.5175(5)$ $\beta = 115.236(4)^\circ,$ $V = 3379.2(2)$	2223592 BEQYEF
3	 $[(\text{MK}^+)\text{CuCl}_2]_3$	$P\bar{1}$	2	$a = 11.3285(6),$ $b = 11.6306(4),$ $c = 19.9723(7)$ $\alpha = 86.245(3),$ $\beta = 73.679(4),$ $\gamma = 81.216(3)^\circ,$ $V = 2495.13(19)$	2223595 BEQYIJ
4	 $(\text{MK}^+)_2[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$.	2	$a = 9.7734(2),$ $b = 11.5185(2),$ $c = 16.6554(3)$ $\alpha = 108.015(2),$ $\beta = 100.222(2),$ $\gamma = 92.090(2)^\circ,$ $V = 1746.37(6)$	2390018
5	 $(\text{MK}^+)_2[\text{MnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$P\bar{1}$.	2	$a = 9.8064(4),$ $b = 11.5586(4),$ $c = 16.734(5)$ $\alpha = 107.868(3)^\circ,$ $\beta = 100.270(3)^\circ,$ $\gamma = 91.964(3)^\circ,$ $V = 1768.90(11)$	2390019

6	 $(MK^+)_2[CoCl_4] \cdot H_2O$	$P\bar{1}$	1	$a=9.7916(3)$, $b=11.5323(3)$, $c=16.6478(5)$, $\alpha=107.868(3)^\circ$, $\beta=100.374(3)^\circ$, $\gamma=92.146(2)^\circ$, $V=1749.07(9)$	2257107 BIMPIA
7	 $(MK^+)_2[NiCl_4] \cdot H_2O$	$P\bar{1}$	2	$a=9.7929(9)$ $b=11.5331(11)$ $c=16.7095(1)$ $\alpha=107.933(8)^\circ$ $\beta=100.275(7)^\circ$ $\gamma=92.022(8)^\circ$ $V=1758.5(3)$	2390020
8	 $(MK^+)_2[CoCl_4]$	$P2_1/n$	4	$a=15.1315(8)$, $b=14.9413(6)$, $c=16.511(9)$, $\beta=115.26^\circ$, $V=3376.0(3)$	2390021
9	 $(MK^+)[FeCl_4]$	$P2_1/c$	4	$a=9.7916(3)$, $b=11.5323(3)$, $c=16.6478(5)$ $\alpha=108.077(3)^\circ$, $\beta=100.374(3)^\circ$, $\gamma=92.146(2)^\circ$, $V=1749.07(10)$	2289985 CIQCOY
10	 $MKCl \cdot 5H_2O$	$P2_1/c$	4	$a=9.6444(13)$ $b=31.157(3)$ $c=6.9945(7)$ $\beta=96.622(13)$ $V=2087.7(4)$	

Gidratlangan kompleks birikmalarda kristallning assimetrik birligi $[MCl_4]^{2-}$ tetraedrik anion va 2 ta simmetriyaviy mustaqil MK^+ (A) va MK^+ (B) kationlari bilan bir molekula kristallizatsiya suvidan tashkil topgan (1-rasm). Kristall triklinnik tuzilishga ega bo'lib, mustaqil $MK(A)^+$ va $MK(B)^+$ kationlari bir-biri bilan antiparallel joylashgan, kationlar orasidagi burchak 85° - 88° ga burilgan.

1 va 4-7 komplekslar kristallaridagi $MK^+(B)$ kationida $C_{7B}-N_{7B}$ bog'lanish uzunligi $1.336(9)$ - $1.347(6)\text{\AA}$ oralig'ida bo'lib, uning o'rtacha qiymati 1.343\AA ga teng. $N_{10B}-C_{14B}$ bog'lanish uzunliklari $1.326(6)$ - $1.336(5)\text{\AA}$ ga teng bo'lib, o'rtacha qiymati 1.330\AA ni tashkil etadi (2-jadval). Ularning kimyoviy bog' parametrlari o'zaro yaqin va qo'shni bog'lanishlarga nisbatan qisqaroq, $S_{5B}-C_{12B}$ masofaga esa $1.719(5)$ - $1.729(5)\text{\AA}$ oralig'ida bo'lib, o'rtacha qiymati 1.725\AA ga teng, va $S_{5B}-C_{13B}$ bog'lanishi $1.724(6)$ - $1.742(4)\text{\AA}$ ga teng bo'lib, u 1.729\AA o'rtacha qiymatga ega va

uzunligi deyarli o‘zaro teng. Shunday qilib, 1-rasmda keltirilgan shakllar ushbu kationning (II) rezonans shakliga mos kelishi to‘g‘risida xulosa qilishga asos bo‘ladi.



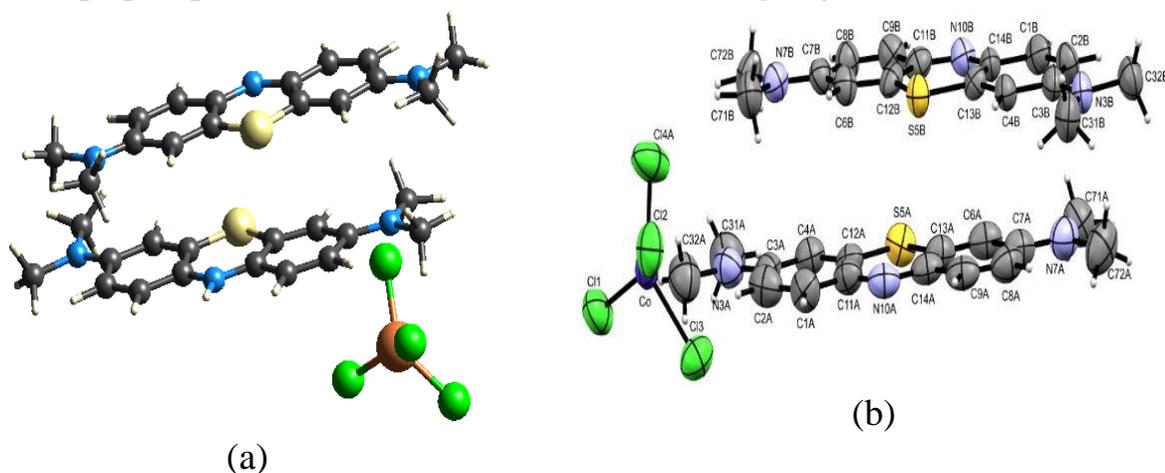
1-rasm. Kompleks birikmalarning assimetrik birliklari:

- (a) $(MK^+)_2[CuCl_4] \cdot H_2O$ (1),
- (b) $(MK^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ (4),
- (c) $(MK^+)_2[MnCl_4] \cdot H_2O$ (5),
- (d) $(MK^+)_2[CoCl_4] \cdot H_2O$ (6),
- (e) $(MK^+)_2[NiCl_4] \cdot H_2O$ (7).

Gidratlanmagan kompleks birikmalar – $(MK^+)_2[CuCl_4]$ (2) va $(MK^+)_2[CoCl_4]$ (8) kompleks birikmalaridan iborat. Co^{2+} va Cu^{2+} kationlari o‘zaro yaqin ion radiuslariga ega ($r_{Co^{2+}} = 0.78 \text{ \AA}$, $r_{Cu^{2+}} = 0.82 \text{ \AA}$), shuning uchun ular $MKCl \cdot 5H_2O$ bilan tetraedrik komplekslar hosil qilgan (2-rasm).

Ikkala kristallning rentgenografik parametrlari bir xil ekanligi 1-jadvaldan ko‘rinib turibdi. **8**-kompleks **2**-kompleks bilan izostrukturaviy bo‘lib, 2-rasmda ko‘rsatilganidek, suvsiz kompleks birikmalar kristallari $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ va $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ anioni va ikkita nosimmetrik $\text{MK}^+(\text{A})$, $\text{MK}^+(\text{B})$ kationlaridan tashkil topgan. Koordinatsion qurshov ideal tetraedrda farq qiladi. Bu anionda koordinatsion sferadagi atomlararo bog‘lanish uzunligi va bog‘lanishlar orasidagi burchaklar nisbatan buzilgan: Co–Cl bog‘lar uzunliklari 2.242(4)-2.265(3) Å oralig‘ida va Cl–Co–Cl bog‘lanish burchaklari juda katta intervalda 96,26(12) dan 139,65(14)° gacha o‘zgaradi. $(\text{MK}^+)_2[\text{CuCl}_4]$ va $(\text{MK}^+)_2[\text{CoCl}_4]$ kristallarida M–Cl bog‘lanish uzunliklari va bog‘lanishlararo burchaklar qiymatlari bir-biriga yaqin.

$\text{MK}^+(\text{A})$ kationida $\text{C}_{3\text{A}}-\text{N}_{3\text{A}}$ (1,329(6) Å), $\text{N}_{10\text{A}}-\text{C}_{14\text{A}}$ (1,325(6) Å), $\text{S}_{5\text{A}}-\text{C}_{13\text{A}}$ (1,737(4) Å) bog‘lanishlar shunga o‘xshash bog‘lanishlarga va qo‘shni bog‘larga nisbatan qisqaroq. $\text{MK}^+(\text{A})$ kationi (**I**) rezonans shakliga ega.



2-rasm. (a)- $(\text{MK}^+)_2[\text{CuCl}_4]$ (**2**), (b)- $(\text{MK}^+)_2[\text{CoCl}_4]$ (**8**) kristallarining assimetrik birliklari.

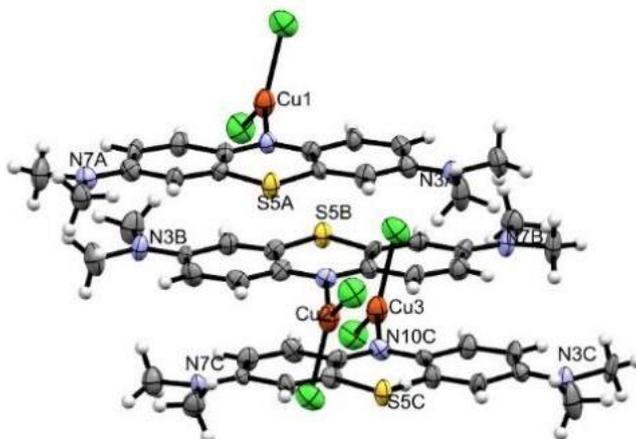
2-jadval

$(\text{MK}^+)_2[\text{MCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallaridan hosil bo‘lgan supramolekulyar tuzilmadagi asosiy bog‘lanishlar uzunliklari

Bog‘lar	(Zn) <i>d</i> , Å	(Mn) <i>d</i> , Å	(Co) <i>d</i> , Å	(Ni) <i>d</i> , Å
$\text{S}_{5\text{A}}-\text{C}_{12\text{A}}$	1.725(4)	1.728(6)	1.723(3)	1.719(5)
$\text{S}_{5\text{A}}-\text{C}_{13\text{A}}$	1.724(4)	1.744(6)	1.730(3)	1.727(6)
$\text{S}_{5\text{B}}-\text{C}_{12\text{B}}$	1.729(5)	1.727(6)	1.727(5)	1.719(5)
$\text{S}_{5\text{B}}-\text{C}_{13\text{B}}$	1.742(4)	1.724(6)	1.733(3)	1.738(5)
$\text{N}_{3\text{A}}-\text{C}_{3\text{A}}$	1.339(6)	1.353(9)	1.339(8)	1.332(8)
$\text{N}_{3\text{B}}-\text{C}_{3\text{B}}$	1.346(6)	1.340(9)	1.334(5)	1.333(8)
$\text{N}_{3\text{A}}-\text{C}_{31\text{A}}$	1.468(7)	1.471(1)	1.444(9)	1.448(7)
$\text{N}_{3\text{B}}-\text{C}_{31\text{B}}$	1.457(7)	1.468(1)	1.474(9)	1.464(9)
$\text{N}_{7\text{A}}-\text{C}_{7\text{A}}$	1.342(6)	1.348(9)	1.336(6)	1.340(8)
$\text{N}_{7\text{B}}-\text{C}_{7\text{B}}$	1.344(6)	1.336(9)	1.347(6)	1.346(7)
$\text{N}_{10\text{A}}-\text{C}_{11\text{A}}$	1.330(6)	1.335(8)	1.342(7)	1.338(7)
$\text{N}_{10\text{B}}-\text{C}_{11\text{B}}$	1.342(6)	1.328(8)	1.334(7)	1.352(7)
$\text{N}_{10\text{A}}-\text{C}_{14\text{A}}$	1.328(6)	1.341(8)	1.317(5)	1.326(7)
$\text{N}_{10\text{B}}-\text{C}_{14\text{B}}$	1.326(6)	1.336(8)	1.334(7)	1.346(7)

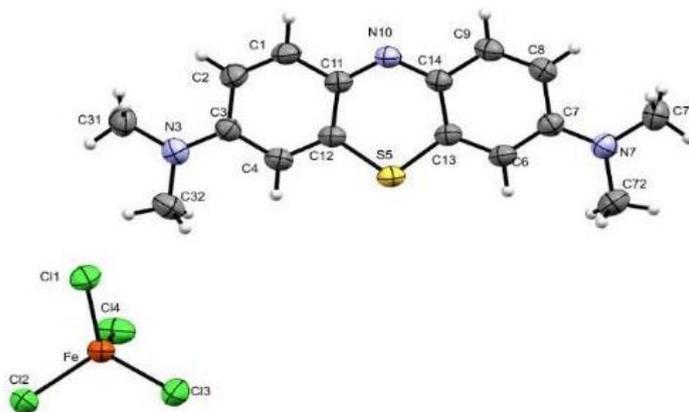
MK⁺(B) kationida C_{7B}-N_{7B} (1.332(6) Å) va N_{10B}-C_{14B} (1.333(5) Å) bogʻlanishlari uzunligi oʻxshash yoki qoʻshni bogʻlanishlarga nisbatan qisqaroq, S_{5B}-C_{12B} bogʻlanish (1,722(4) Å) va S_{5B}-C_{13B} (1,728(4) Å) bogʻlari uzunliklari oʻzaro yaqin. Shunday qilib, ushbu kationning rezonans shakli 1-sxemada koʻrsatilgan (II) rezonans shakli bilan bir xil ekanligini koʻrsatdi.

[(MK)⁺(CuCl₂)⁻]₃ tarkibli 3-kristall 1- va 2-kristallar bilan bir reaksiya natijasida olingan. Ushbu kompleks birikmada Cu atomi 1-va 2-komplekslardan farqli +1 oksidlanish darajasiga ega. Kristall struktura bir-biridan ayrim geometrik parametrlari bilan farq qiladigan 3 ta [(MK⁺)(CuCl₂)] fragmentdan iborat. Ushbu trimerdagi Cu atomlari ikki xlor ioni va MK⁺ markaziy halqasidagi N atomi bilan yassi trigonal shaklda koordinatsiyalangan boʻlib, Cu-Cl bogʻlar uzunligi 2.216(4)–2.245(4) Å oraligʻida, Cu₁-N_A, Cu₂-N_B va Cu₃-N_C bogʻlanishlar uzunligi mos ravishda deyarli oʻzaro teng: 2,016(9), 2,013(8) va 2,014(9) Å. Kompleks molekular kristalda oʻzaro antiparallel shaklda boʻlib, [CuCl₂]⁻ gruppalar halqalarning turli tomonida joylashgan (3-rasm). Kristaldagi MK⁺ lar parallel tekisliklarda joylashgan va ular oʻzaro C-H...Cl vodород bogʻlar orqali bogʻlangan.



3-rasm. [(MK)⁺(CuCl₂)⁻]₃ (3) kristall strukturaning asimmetrik birligi. Alohida molekular A, B, va C harflari bilan belgilangan.

FeCl₃ ning MK⁺ bilan kompleksi RTT bilan aniqlangan kristall strukturasi MK⁺ kationi va [FeCl₄]⁻ anionidan tashkil topgan. Kompleks tarkibi (MK⁺)[FeCl₄]⁻ (9) formulasi bilan ifodalanadi (4-rasm).



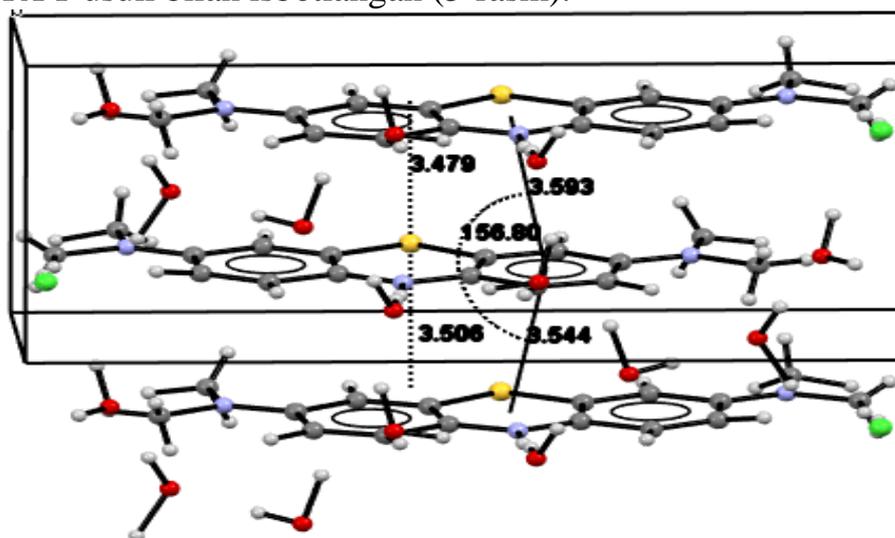
4-rasm. (MK⁺)[FeCl₄]⁻ kompleksining molekulyar tuzilishi.

Muntazam tetraedr $[\text{FeCl}_4]^-$ anionida Fe atomi 4 xlor ioni bilan qurshab olingan. Fe–Cl bog‘lari uzunliklari 2,1812(19) – 2,2029(15) Å oralig‘ida, Cl–Fe–Cl bog‘lar burchaklari 108.53(1) $^\circ$ -110,22(1) $^\circ$ ni tashkil etadi. MK^+ kationlari monoklinik tuzulishli bo‘lib, burilish burchaklari ($\text{C}_{32}\text{--N}_3\text{--C}_3\text{--C}_4$ va $\text{C}_{72}\text{--N}_7\text{--C}_7\text{--C}_6$) mos ravishda 0 va 2 $^\circ$ ga teng.

MK^+ dagi markaziy halqada har ikki S–C bog‘lanish uzunliklari o‘zaro yaqin (1,728 (5) va 1,729 (5) Å), $\text{N}_{10}\text{--C}_{11}$ va $\text{N}_{10}\text{--C}_{14}$ bog‘lanishlar bir xil uzunlikga ega (1,331(5) va 1,333 (6) Å). $\text{N}_3\text{--C}_3$ va $\text{N}_7\text{--C}_7$ yon bog‘lari uzunligi har xil bo‘lib, mos ravishda 1,354 (6) va 1,367 (6) Å ni tashkil etadi. MK^+ kationining bu geometrik parametrlari MK ning (II) va (III) rezonans shakllariga (1-sxema) mos keladi.

Kompleks birikma (9) tuzilishida MK^+ kationlarining o‘zaro antiparallelligi aniqlandi. $(\text{MK})\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10) kristall strukturasi qo‘shni MK kationlari o‘zaro parallel tarzda taxlangan. Aromatik halqalar tekisliklari orasidagi masofa va markazdan-markazgacha masofalar ular orasida $\pi\text{--}\pi$ steking ta’sirlashuvi borligini ko‘rsatadi.

Bu kristall struktura dastlab oddiy rentgen-difraksiya usuli bilan o‘rganilganligi sababli MK^+ karkaslarining parallel joylashuvini to‘liq aniqlash uchun ushbu kristall tuzilishi qayta RTT usuli bilan isbotlangan (5-rasm).



5-rasm. $\pi\text{--}\pi$ steking energiyasini xarakterlovchi geometrik parametrlar.

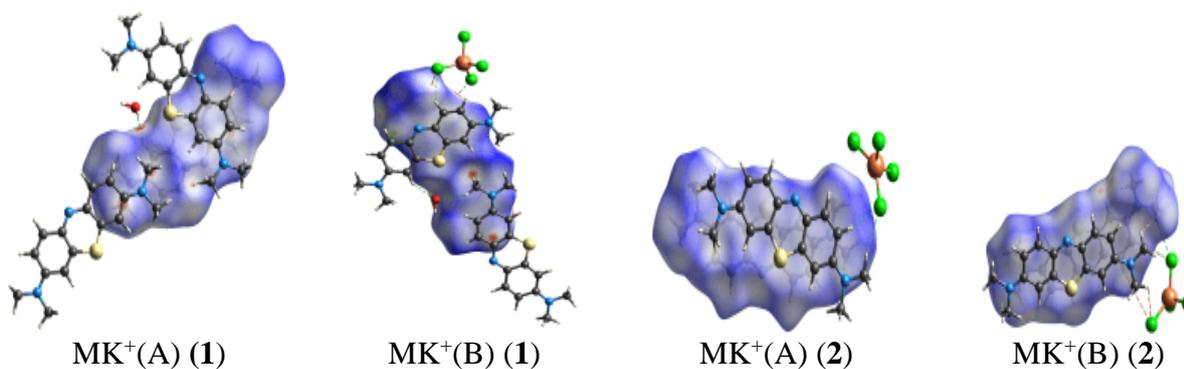
Dissertatsiyaning “Ayrim *d*-metallarning $(\text{MK})\text{Cl}$ bilan hosil qilgan komplekslari kristallaridagi qisqa tutashuvlarning Hirshfeld sirti usuli bilan o‘rganish va $\pi\text{--}\pi$ steking ta’siri energiyalarini hisoblash”(Natijalar va muhokamalar) deb nomlangan to‘rtinchi bobida vodorod, zaif va $\pi\text{--}\pi$ steking ta’sirlari Hirshfeld sirti usuli bilan aniqlangan. Hirshfeld sirti usuli kristalldagi qisqa tutashuvlarni vizual ko‘rish imkonini beradi. Komplekslarning d_{norm} xaritasida agar tutashuvlar Van-der-Vaals radiuslari yig‘indisidan qisqaroq bo‘lsa Hirshfeld sirtining tegishli qismi qizil rang bilan belgilanadi. Agar bu atomlar orasidagi masofa Van-der-Vaals radiuslari yig‘indisidan katta bo‘lsa ko‘k rangda belgilanadi. 6-rasmda 1- va 2-kristallari uchun d_{norm} xaritasiga chizilgan Hirshfeld sirti tasvirlangan. Turli o‘zaro ta’sir energiyalarining molekulyar o‘rashga ta’sirini

o'rganish uchun - Hirshfeld sirti va 2D barmoq izlari chizmalari tahlil qilindi. Bundan tashqari, π - π steking MK^+ kation juftlari o'rtasidagi o'zaro ta'sir energiyalari CrystallExplorer tarkibiga kiritilgan HF modeli bilan HF/3-21G nazariy darajasidan foydalangan holda barcha kristallar uchun hisoblab chiqilgan (3-jadval).

3-jadval

MK^+ kristallari supramolekularidagi kationlari juftlarining geometrik kattaliklari va π - π steking energiyalari qiymatlari(kJ/mol).

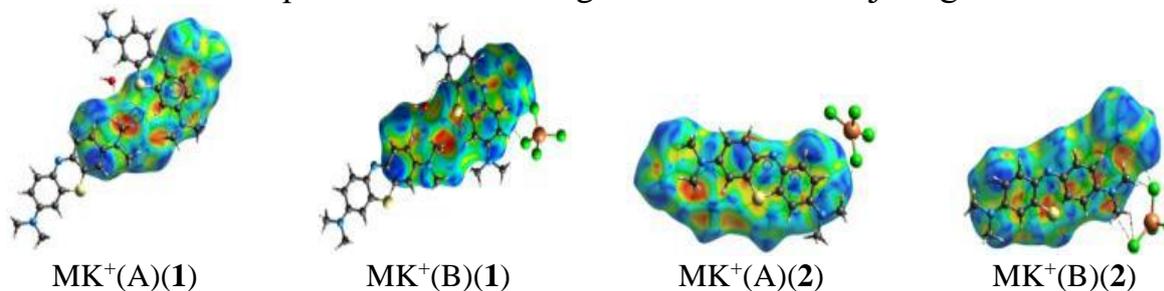
MKCl·5H₂O										
Kationlar juftligi	$d_{p-p}, \text{Å}$	$d_{s-s}, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\omega, ^\circ$	E_{ele}	E_{pol}	E_{disp}	E_{rep}	E_{tot}
$[MK^+(A)]_2$	3,473	3,940	1.86	30,4	0	4.1	-10.8	-108.9	60.5	-51.9
1. $(MK^+)_2[CuCl_4] \cdot H_2O$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.467	4.634	3,07	41,5	7.52	-1.85	-5,21	-61,27	32,03	-36.2
$[MK^+(A)]_2$	3.328	4.183	2,53	37,3	0	7.5	-5,73	-76,9	34.0	-41.1
$[MK^+(B)]_2$	3.284	4.182	2,59	38,2	0	8.86	-6,3	-82,98	35,36	-45.0
4. $(MK^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.578	4.607	2.81	37.7	7.38	5.7	-6.12	-62.44	33.9	-29.0
$[MK^+(A)]_2$	3.408	3.954	2,15	33,2	0	2.65	-8.98	-85.69	37.74	-54.5
$[MK^+(B)]_2$	3.324	4.074	2,51	36,9	0	7.3	-5,7	-78,2	34,0	-41.1
5. $(MK^+)_2[MnCl_4] \cdot H_2O$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.473	4.644	2.83	37.7	7.06	-1.02	-5,0	-59,7	28,46	-37.4
$[MK^+(A)]_2$	3.321	4.079	2,52	37,0	0	8,05	-5,47	-75,05	33,0	-39.4
$[MK^+(B)]_2$	3.321	4.078	2,02	32,5	0	9.48	-6,12	-81.45	33,98	-44.1
6. $(MK^+)_2[CoCl_4] \cdot H_2O$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.679	4.619	2.80	37.4	7.36	-1.94	-5,3	-60,37	32,03	-36.2
$[MK^+(A)]_2$	3.409	3.954	2,15	33,2	0	7.54	-5.72	-76.94	34.06	-41.1
$[MK^+(B)]_2$	3.321	4.033	2,53	37,1	0	8.96	-5.92	-77.67	35.03	39.6
7. $(MK^+)_2[NiCl_4] \cdot H_2O$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.475	4.623	3,05	41,2	6.95	-0.71	-5.08	-59.9	27.2	-37.4
$[MK^+(A)]_2$	3.405	3.952	2,00	30,5	0	8.45	-6.12	-82.35	33.8	-46.2
$[MK^+(B)]_2$	3.320	4.068	2,51	38,1	0	8.15	-5.7	-76.3	36.98	-36.8
8. $(MK^+)_2[CoCl_4]$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.485	3.961	1,88	28,4	0	2.3	-6.7	-90.3	45.8	-48.8
$[MK^+(A)]_2$	3.321	4.079	2,37	35,8	0	1.6	-5.7	-79.5	34.5	-49.0
$[MK^+(B)]_2$	3.408	3.955	2,01	30,5	0	8.56	-5.34	-73.2	28.5	-41.5
2. $(MK^+)_2[CuCl_4]$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.395	3.940	1,99	30,5	0	8.36	-8.46	-91.0	47.85	-43.3
$[MK^+(A)]_2$	3.328	4.183	2,53	37,3	0	-1.7	-5.8	-80.64	39.9	-48.3
$[MK^+(B)]_2$	3.304	3.887	2,05	31,77	0	-1.43	-8.14	-77.03	31.95	-54.7
3. $[(MK^+)CuCl_2]_3$										
$[MK^+(A)]:[MK^+(B)]$	3.394	3.959	2.04	31.1	0	-59.3	-29.9	-124.4	83.8	-124.0
$[MK^+(B)]:[MK^+(C)]$	3.469	3.859	1.65	25.2	0	-98.9	-56.4	-135.3	111.0	-169.6
9. $(MK^+)[FeCl_4]$										
$[MK^+(A)]_2$	3.620	4.041	1.80	26.3	0	6.2	-8.4	-84.3	41.3	-41.6



6-rasm. 1- va 2-supramolekulalar komplekslarida $MK^+(A)$, $MK^+(B)$ kationlari uchun d_{norm} xaritasida chizilgan Hirshfeld sirtlari.

Aniqlangan moddalar uchun keltirilgan d_{norm} sirtlari asosan qizil rangli yuzada qisqa tutashuvlar belgilangan (6-rasm), bunda qo'shni atomlar orasidagi masofa ularning Van-der-Vaals radiuslarining yig'indisidan kam. Xirshfeld yuzasidagi ko'k ranglar Van-der-Vaals radiuslarining yig'indisidan ortiq bo'lgan bog'lanishlarni bildiradi. Rasmdagi d_{norm} yuzalari asosan ko'k rangga bo'yalgan. Ushbu holat shuni ko'rsatadiki, MK^+ kationi qisqa ta'sirlarga nisbatan kamroq moyil.

1- va 2-komplekslarning shakl indeksi bo'yicha qavariq ko'k sohalari vodorod donorlaridir, botiq qizil sohalari esa zaif ta'sirlashuvlarda vodorod akseptorlari hisoblanadi. Quyidagi 7-rasmdan ko'rinib turibdiki, aromatik halqa ichida ko'k va qizil rangli uchburchak joylashgan bo'lib, uning har uchiga qizil rangli uchburchaklar uchi tutashib turibdi. Ushbu tasvir aynan MK^+ aromatik halqasini qo'shni MK^+ kationi aromatik halqasi bilan $\pi-\pi$ steking o'zaro ta'siri mavjudligini bildiradi.

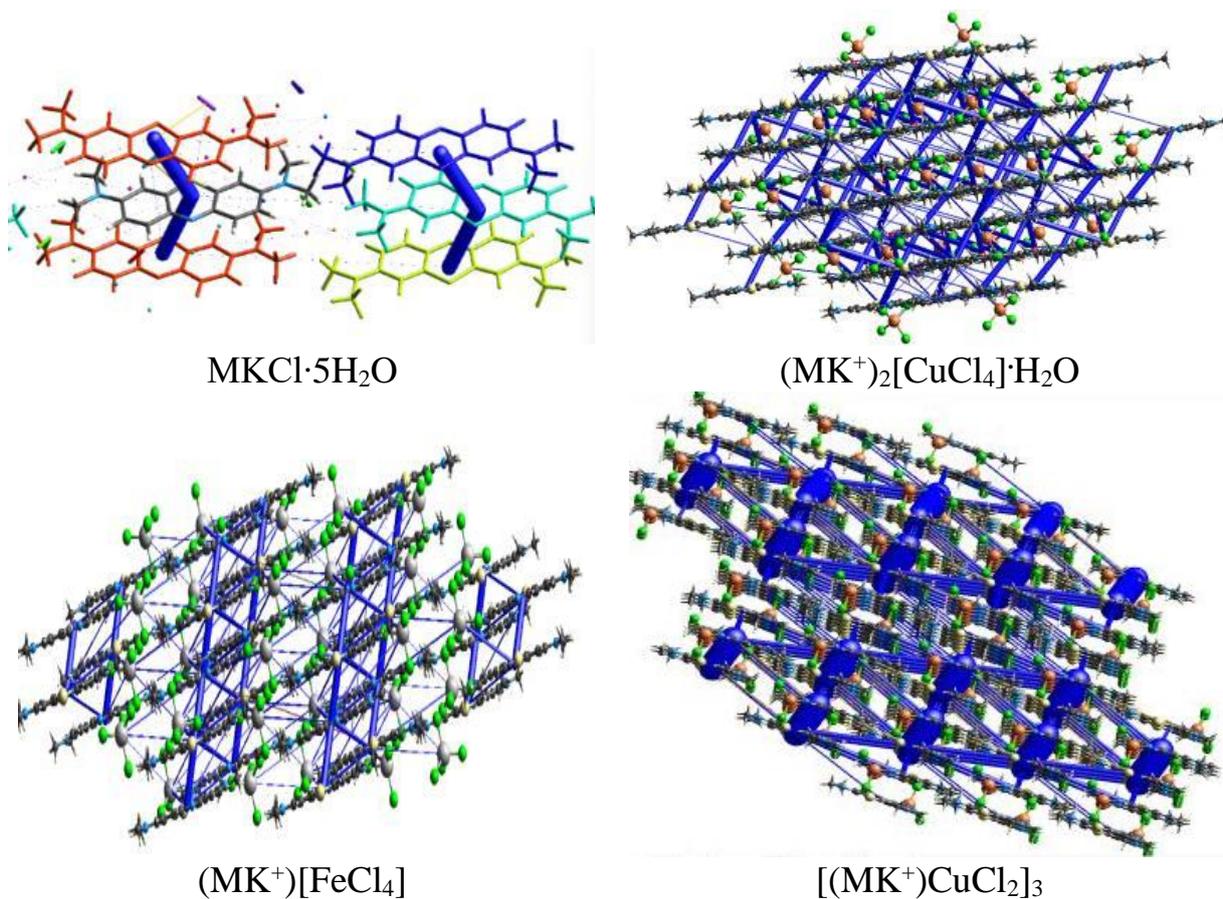


7-rasm. 1-2 supramolekulalar komplekslari $MK^+(A)$, $MK^+(B)$ kationlari uchun shartli birliklarida shakl indeksini ifodalovchi Hirshfeld sirtlari.

MK^+ kationlarining o'zaro ta'sir energiyalari umumiy molekulararo $E_{to'liq}$ energiyaga bog'liq bo'lib, ularning: 1) elektrostatik, 2) qutblanish, 3) dispersion va 4) o'zaro itarishish ta'sirlari energiyalari CrystalExplorer 17.5 dasturida Hartree-Fock usuli bilan nazariy HF/3-21G darajasida hisoblandi. Umumiy energiya miqdori (yig'indisi) har bir energiya turi qiymatini aniq hisoblash koeffitsientlaridan foydalanib, quyidagi formula yordamida topildi:

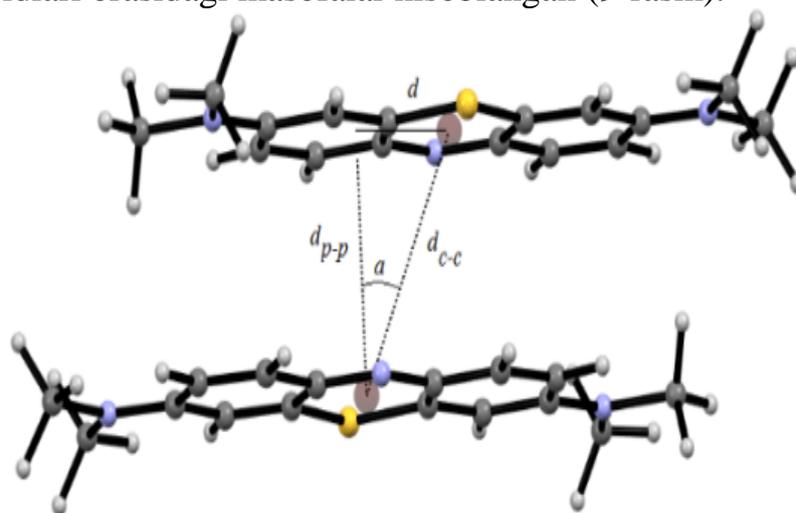
$$E_{to'liq} = k_{ele} \cdot E_{ele} + k_{pol} \cdot E_{pol} + k_{disp} \cdot E_{disp} + k_{rep} \cdot E_{rep}$$

Energiya qiymatlarini aniq hisoblashda foydalanilgan koeffitsientlar: $k_{ele} = 1.019$, $k_{pol} = 0.651$, $k_{disp} = 0.901$, $k_{rep} = 0.811$ dastur orqali topilgan qiymatlarga ko'paytirilib, hisoblab topildi. Natijada, umumiy energiyaga E_{disp} energiyasi eng ko'p hissa qo'shganligi sababli uning E_{disp} energiya chegaraviy qiymatlari olindi (8-rasm).



8-rasm. 1, 3, 9, 10-kristallardagi o‘zaro molekulararo ta’sir energiyalaridagi dispers energiya ifodalangan energetik karkaslar.

$E_{\text{to‘liq}}$ energiyaning 1-10-kristallardagi qiymati -29.0 dan -54.7 kJ/mol oralig‘ida yotadi. π - π steking ta’sirining qo‘shni molekular o‘zaro joylashuviga bog‘liqligini o‘rganish uchun qo‘shni MK^+ kationlari tekisliklari orasidagi masofa va markaziy halqalar sentroidlari orasidagi masofalar hisoblangan (9-rasm).



9-rasm. $(\text{MK}^+)_2[\text{MCl}_4]$ tarkibli komplekslar kristallaridagi $\text{MK}^+(\text{A})$ va $\text{MK}^+(\text{B})$ kationlari orasidagi π - π steking o‘zaro ta’siri stereokimyoviy parametrlari.

MK ning Cu(II), Zn(II), Co(II) ionlari bilan kompleks birikmalarining biofaolligi

Sintez qilingan kompleks birikmalar biologik faolligi *Staphulacoccus aures* bakteriyasiga qarshi tekshirilganda $(MK^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ kompleks birikmasi eng yuqori biologik faollikka egaligi aniqlandi. Ushbu kompleks birikmaning *Staphulacoccus aures* bakteriyasiga nisbatan faolligi 11.5 mm ingibirlash sohasiga mos kelgan bo'lsa, namuna – $MKCl \cdot 5H_2O$ tuzining ingibirlash sohasi 3.5 mm ni tashkil etdi.

O'zFA Mikrobiologiya institutida o'tkazilgan tadqiqot natijalariga ko'ra, $(MK^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ kompleks birikma patogen va shartli patogen bakteriyalarga qarshi antiseptik vositalar, tamponlar, speylarga qo'shimcha sifatida tavsiya etildi.

“NOVAPHARM” MChJ O'zbekiston-Hindiston qo'shma korxonasi laboratoriyasida sinovdan o'tkazilgan $(MK^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ kompleks birikmasi dezinfeksiyalash vositalariga qo'shimcha modda sifatida foydalanishga tavsiya qilindi.

XULOSALAR

1. Ilk bor Cu(I)digalogenid anioni, Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III) tetragalogenid anionlarining $MKCl \cdot 5H_2O$ bilan 9 ta yangi monokristallari olinib, ularning kristall tuzilishi aniqlandi.

2. MK^+ ning *d*-metall ionlari:

a) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} bilan $(MK^+)_2[MCl_4]$;

b) Fe^{3+} ionlari bilan $(MK^+)[MCl_4]$;

c) Cu^+ ionlari bilan $[(MK^+)(CuCl_2)]_3$ tarkibli kompleks birikmalari sintez qilindi.

Kompleks birikmalarining kristall tuzilishi RTT usulida CrystalExplorer17.5 dasturi yordamida isbotlandi.

3. $MKCl \cdot 5H_2O$ kristall strukturasi stereokimyoviy jihatlari qaytadan aniqlashtirildi, $[CuCl_4]^{2-}$ anioni MK^+ kationlari bilan uch xil: $(MK^+)_2[CuCl_4] \cdot H_2O$ (1), $(MK^+)_2[CuCl_4]$ (2), $[(MK^+)CuCl_2]_3$ (3) molekulyar komplekslar kristallaridan iborat supramolekulyar tuzilmalar hosil qilishi, $(MK^+)_2[MCl_4] \cdot H_2O$ (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) tarkibli barcha kristallarning supramolekulyar tuzilmalarida $MK^+(A)$ va $MK^+(B)$ kation juftliklari mavjud bo'lib, ular o'zaro antiparallel joylashib, $\pi-\pi$ stekinglar hosil bo'lishida ishtirok etishlari isbotlandi.

4. $(MK^+)_2[MCl_4]$, $(MK^+)[FeCl_4]$ va $[(MK^+)CuCl_2]_3$ tarkibli kristallar supramolekulyar tuzilishlarini hosil qiluvchi atomlar va molekulalararo ta'sirlar hamda qisqa tutashuvlari Hirshfeld sirti usulida hisoblangan. Natijada ikki o'lchamli barmoq izi xaritalari tuzilib, atomlararo qisqa ta'sir turlari, kristallar tarkibi, ulardagi kationlar turiga bog'liq holda supramolekulyar tuzilishlardagi $\pi-\pi$ stekinglar yuzaga kelishiga $H \cdots H$ (33,8÷47,7), $H \cdots Cl$ (28,9÷30,1) va $C \cdots H$ (10,6÷14,8 %) bog'lari hissa qo'shganligi hisoblandi.

5. CrystalExplorer17.5 dasturi HF/3-21G modeli asosida $MKCl \cdot 5H_2O$ va uning 9 ta kompleks birikmalardagi MK^+ kationi juftliklari orasidagi $\pi-\pi$ steking energiyalari hisoblanib, -29.0 dan -54.7 kJ/mol oralig'ida bo'lishi isbotlangan. E_{tot}

to'liq energiyaga asosiy ulushni E_{disp} energiyasi qo'shishi, E_{ele} va E_{pol} ta'sirlar nisbatan kam hissa qo'shishi isbotlanib, $(\text{MK}^+)_2[\text{MCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ va $(\text{MK}^+)_2[\text{MCl}_4]$ tarkibli komplekslari energetik karkaslarining o'zaro farqi va o'xshashliklari aniqlandi.

6. Supramolekulyar tuzilishlardagi π - π steking o'zaro umumiy ta'sir energiyasi (E_{total}) ning komplekslar tarkibidagi metall ionlari tabiatiga bog'liq holda quyidagi qatorlarda kamayib borishi isbotlandi:

a) gidratlangan komplekslarda – $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

b) gidratlanmagan komplekslarda – $\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{1+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

7. Kompleks birikmalarning bakteriyalarga qarshi faolligi o'rganilishi natijasida supramolekulyar $(\text{MK}^+)_2[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ning samarali antibakterial xossani namoyon qilishi aniqlanib, undan antibakterial, antiseptik dezinfeksiyalovchi vositalar, tamponlar va speylar ishlab chiqarishda ingrediyentlar sifatida foydalanishga tavsiya etilgan.

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

БУХАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАДИРОВА МУКАРРАМ ХАМЗАКУЛОВНА

**СТЕРЕОХИМИЯ π - π И ДРУГИХ СЛАБЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ МЕТИЛЕНОВОГО
СИНЕГО С ХЛОРИДАМИ d -МЕТАЛЛОВ**

02.00.01 - Неорганическая химия

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

Бухара – 2025

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2024.2.PhD/K750.

Диссертация выполнена в Бухарском государственном университете.

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

Научный руководитель

Сабилов Вахобжон Хусанович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Ибрагимов Азиз Бахтиярович
доктор химических наук, профессор

Худойбергенов Ойбек Икромович
доктора философии (PhD) по химическим наукам,
старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Наманганский государственный университет

Защита диссертации состоится «17» 02 2025 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, Бухара, ул. М. Икбол 11, БухГУ, Тел.: +99865 221-29-14, факс: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в информационно-ресурсном центре Бухарского государственного университета за № 1837с которой можно ознакомиться в ИРЦ (200117, Бухара, Библиотека БухГУ Тел.: +99865 221-29-14).

Автореферат диссертации разослан «05» 02 2025 г.

(реестр протокола рассылки № 1 от «05» 02 2025 г.)



Б.Б. Умаров

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

К.Г. Авезов

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

М.Р. Амонов

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире, вследствие стремительного развития химико-фармацевтической промышленности, возрастает потребность в простых методах получения эффективных лекарственных веществ. Особенно важно разработать относительно простые и экономически доступные методы синтеза координационных соединений с биологически активными соединениями, обладающих антибактериальными, противовирусными и антимикробными свойствами. На сегодняшний день актуальной задачей современной химии, в частности, химии неорганических биоактивных веществ, является разработка наиболее оптимальных методов синтеза неорганических соединений, применяемых для лечения заболеваний, связанных с особенностями метаболизма комплексных соединений d-металлов и дефицитом (или, наоборот, избытком) некоторых микроэлементов в организме человека.

В настоящее время в мире проводятся научные исследования по синтезу, изучению структуры и свойств комплексных соединений. В этом направлении одной из актуальных задач, стоящих перед химиками, является разработка простых и малозатратных методов синтеза комплексных соединений биометаллических ионов, а также изучение свойств комплексов ионов d-металлов с биологически активными органическими веществами, содержащими фенотиазиновый фрагмент. Особое внимание уделяется созданию многофункциональных фармакологических препаратов на основе лигандов, проявляющих биологическую активность.

В нашей республике уделяется большое внимание созданию лекарственных средств и различных биологически активных препаратов для лечения различных заболеваний, представляющих угрозу для жизни человека, растительного и животного мира, а также внедрению инновационных технологий для управления промышленными объектами на научно обоснованной основе и реализации мер по охране окружающей среды. В Указе Президента Республики Узбекистан № PF-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы»¹ определены важные задачи, направленные на дальнейшее развитие экспортного потенциала отечественных промышленных отраслей с полным использованием имеющихся возможностей. В этом направлении особое значение имеет синтез комплексных соединений различных ионов биоактивных металлов с метиленовым синим, а также создание на их основе антибактериальных средств.

Данное диссертационное исследование в определённой степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан № PF-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022–2026 годы», Постановлением Президента Республики Узбекистан № PQ-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

развитию химической промышленности в Республике Узбекистан», Постановлением № PQ-4265 от 3 апреля 2019 года «О дальнейших реформах химической промышленности и мерах по повышению её инвестиционной привлекательности», Постановлением № PQ-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и эффективности научных исследований в области химии и биологии», а также другими нормативно-правовыми актами, регулирующими данную сферу.

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

Степень изученности проблемы. Метиленовый синий (МС) изначально использовался как тканевый краситель, однако его цвет не сохранялся долго под солнечным светом, поэтому он долгое время не применялся в текстильной промышленности. Синтез МС и его различные свойства были разработаны немецким химиком Г. Каро (Гейнрайх Каро), затем П. Гуттманом, П. Эрлихом, кристаллическую структуру – Х. Марром, а способность к образованию комплексов исследовали такие ученые, как С. Каносса, П. Спэкман, Т.У. да Силва, Э.Т. да Силва, и эта работа продолжается по сей день. Российские ученые внесли значительный вклад в развитие химии координационных соединений и кристаллографий. Координационные соединения *d*-металлов с различными органическими лигандами изучали рентгеноструктурным методом М.А. Порай-Кошиц, Ю.Т. Стручков, М.Ю. Антипин и многие другие российские учёные.

В нашей республике синтез и исследование комплексов на основе органических лигандов было начато известным ученым, академиком Н.А. Парпиевым. В настоящее время его ученики: академик Б.Т. Ибрагимов, профессора: Т.А. Азизов, Б.Б. Умаров, Х.Х. Тураев, Ш.А. Кадилова, З.Ч. Кадилова продолжают деятельность этой научной школы.

Комплексные соединения метиленового синего (МС) с ионами *d*-металлов детально и масштабно не изучены. До настоящего исследования были синтезированы и изучены комплексы метиленового синего с ионами ртути, серебра и меди(I). Рекомендуемая к защите работа посвящена разработке и синтезу новых методов получения супрамолекулярных комплексных соединений метиленового синего с ионами Cu(I,II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) и Fe(III), а также решению актуальных проблем их синтеза.

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

Цель исследования синтез супрамолекулярных координационных комплексов метиленового синего с некоторыми ионами *d*-металлов, изучение их кристаллической структуры, стереохимических аспектов межмолекулярных взаимодействий, биологической активности и определение областей применения.

Задачи исследования:

разработка механохимического метода образования комплексов МС с хлоридами ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) и Fe(III);

синтез супрамолекулярных комплексных соединений МС с хлоридами ионов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II) и Fe(III);

установление состава и кристаллической структуры синтезированных супрамолекулярных комплексов методом РСА;

определение геометрических и энергетических параметров π - π взаимодействия в кристаллах супрамолекулярных комплексов МС с ионами *d*-металлов;

определение стереохимических закономерностей межмолекулярных π - π -взаимодействий в кристаллической структуре супрамолекулярных комплексов МС с хлоридами *d*-металлов;

на основе полученных результатов разработка конкретных рекомендаций, связанных с использованием изучаемых веществ в медицине и фармацевтике.

Объектами исследования является 3,7-bis(dimetilamino)-fenazationium хлорид (метилен синий хлорид), а также их комплексные соединения ионов Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Fe³⁺.

Предметом исследования является синтез, определение состава, установление кристаллической структуры вновь полученных супрамолекулярных комплексных соединений МС с *d*-металлами (Cu(I, II), Mn(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) и Fe(III)), геометрические и энергетические параметры межмолекулярного слабого π - π взаимодействия.

Методами исследования В диссертационной работе использованы рентгеноструктурный анализ (РСА), квантово-химические расчёты (КХР), а также программные пакеты Olex, Mercury, Platon, SHELX, SHELXL-97, CrystalExplorer17.5.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые механохимическим методом синтезированы супрамолекулярные комплексы метиленового синего с хлоридами ионов Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) и Fe(III);

определены кристаллические структуры полученных 10 супрамолекулярных комплексных соединений и установлена стереохимия межмолекулярных эффектов π - π -стэкинга МС⁺ катиона в изученных кристаллах;

методом поверхности Хиршфельда, анализированы слабые межмолекулярные связи, рассчитана энергия межмолекулярного стэкинг-взаимодействия по программе CRYSTALEXPLORER17.5;

впервые в реакции хлорида меди(II) с метиленовым синим доказано

восстановление Cu(II) до Cu(I).

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработка механохимического метода получения супрамолекулярных комплексов метиленового синего с хлоридами Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) и Ni(II) и Fe(III);

синтезированы 9 новые комплексные соединения и разработана технология выращивания монокристаллов, пригодных для их рентгеноструктурного анализа;

уточнена кристаллическая структура пентагидрата метиленового синего с целью выяснения геометрии π - π стекинга в кристалле свободной молекулы; впервые синтезированы 9 комплексов и установлены методом РСА их кристаллическая структура;

методом РСА определены структура кристаллов, энергетические свойства и величины слабых межмолекулярных π - π стэкинг-взаимодействий;

среди синтезированных комплексных соединений выявлено антибактерицидные, фунгицидные и дезинфицирующие свойства комплекса $(MK^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$.

Достоверность результатов исследования объясняется высоким уровнем точности анализа, проведённого с использованием рентгеновских дифрактометров («XtaLAB Synergy, HyPix3000»), вычислительных программ (SHELXS, SHELXL-97) и методов биологических исследований.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость: разработка нового механохимического метода получения супрамолекулярных комплексных соединений метиленового синего с хлоридами Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II) и Fe(III). Это объясняется тем, что данный метод будет использован в синтезе комплексов MS , $(MC^+)_2[MC_4] \cdot H_2O$ и $(MC^+)_2[MC_4]$ с ионами других металлов.

Практическое значение результатов исследования заключается в том, что данные, полученных методом РСА, 9 кристаллических веществ зарегистрированы в Кембриджской базе данных кристаллических структур, и они могут быть использованы специалистами в данной области для изучения структуры молекулярных кристаллов, а также для применения в качестве ингредиента в производстве антибактериальных средств.

Внедрение результатов исследований. На основе научных результатов, полученных при исследовании кристаллической структуры новых комплексных соединений МК с d-металлами:

В Кембриджском кристаллографическом центре данных (CCDC: 2390018, 2390019, 2390020, 2390021, 2223590, 2223592, 2223595, 2257107, 2289985) зарегистрированы результаты установления кристаллической структуры 9 новых синтезированных комплексов. Внесение структурных данных этих соединений в базу данных позволило использовать представленные сведения для синтеза и характеристики аналогичных соединений;

Водный раствор комплексного соединения $(MK^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ внедрён в практику в Институте микробиологических исследований АН РУз и лаборатории Узбекско-Индийского совместного предприятия «NOVAFARM» (справка №33 ООО «NOVAFARM» от 9 августа 2024 г.). В результате установлена возможность его применения в качестве добавок к дезинфицирующим средствам, эффективным против грамположительных и грамотрицательных бактерий.

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

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 6 научных статей в журналах, рекомендованных ВАК Республики Узбекистан для публикации основных результатов диссертации доктора философии (PhD) в том числе 1 статья в журнале Scopus, 1 в зарубежной и 4 в республиканских журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы из 127 наименований и приложений. Объем диссертации составляет 107 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **вводной** части обосновывается актуальность и необходимость работы, описываются цель и основные задачи исследования, совместимость с приоритетными направлениями развития науки и техники Республики Узбекистан, научная новизна и практическая значимость. Описываются результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, результаты исследования применяются на практике, приводятся выводы о перспективах внедрения, опубликованные научные работы и сведения о структуре диссертации.

Первая глава диссертации под названием «**Кристаллическая структура комплексных соединений некоторых *d*-металлов с метиленовым синим**» (анализ данных научной литературы) посвящена анализу литературы, на основе полученных результатов обобщена информация зарубежной и местной литературы по данной теме и сделаны важные научные выводы. В результате их анализа обосновываются цель, задачи и актуальность работы. в этой части изучено электронное строение катиона метиленового синего и 3 различных резонансных форм (схема- 1).

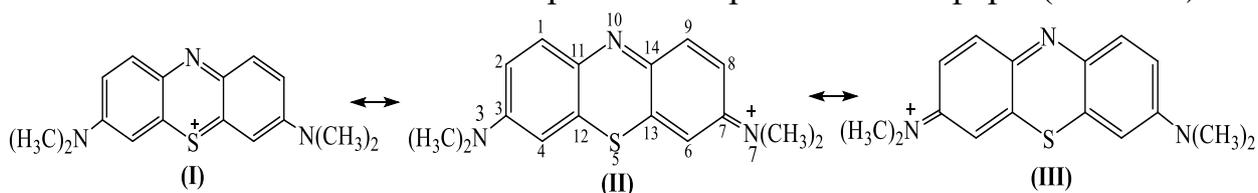
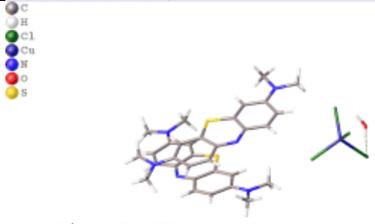
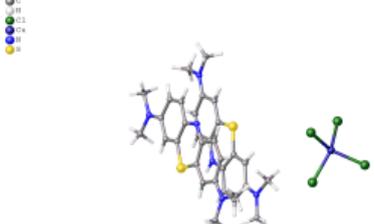
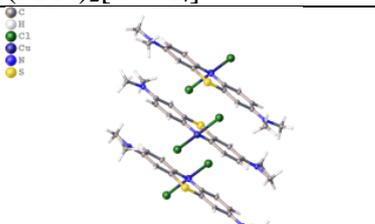
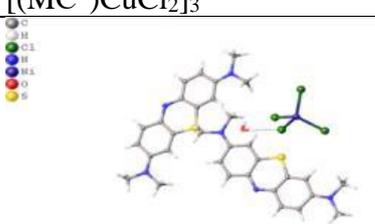
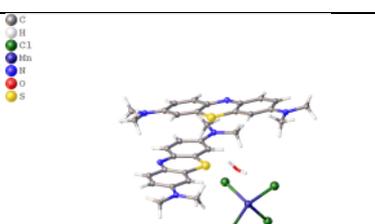
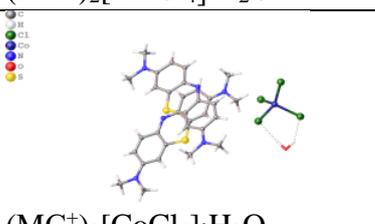


Схема 1.

Важные научные выводы сделаны по результатам изучения физико-химических, биологических, терапевтических свойств МС, наличия

Таблица 1.

Химический состав и кристаллографические параметры полученных соединений

№	Состав и структура кристаллических соединений	Фазовая группа	Z	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, V$ (\AA^3)	Номер депозита и рефкода
1	 $(MC^+)_2[CuCl_4] \cdot H_2O$	$P\bar{1}$	2	$a = 9.7720(2),$ $b = 11.5298(3),$ $c = 16.6718(4),$ $\alpha = 107.971(2),$ $\beta = 100.115(2),$ $\gamma = 92.073(19)^\circ,$ $V = 1750.77(8)$	2223590 BEQXUU
2	 $(MC^+)_2[CuCl_4]$	$P2_1/n$	4	$a = 15.1327(5),$ $b = 14.9456(3),$ $c = 16.5175(5)$ $\beta = 115.236(4)^\circ,$ $V = 3379.2(2)$	2223592 BEQYEF
3	 $[(MC^+)CuCl_2]_3$	$P\bar{1}$	2	$a = 11.3285(6),$ $b = 11.6306(4),$ $c = 19.9723(7)$ $\alpha = 86.245(3),$ $\beta = 73.679(4),$ $\gamma = 81.216(3)^\circ,$ $V = 2495.13(19)$	2223595 BEQYIJ
4	 $(MC^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$	$P\bar{1}$.	2	$a = 9.7734(2),$ $b = 11.5185(2),$ $c = 16.6554(3)$ $\alpha = 108.015(2),$ $\beta = 100.222(2),$ $\gamma = 92.090(2)^\circ,$ $V = 1746.37(6)$	2390018
5	 $(MC^+)_2[MnCl_4] \cdot H_2O$	$P\bar{1}$.	2	$a = 9.8064(4),$ $b = 11.5586(4),$ $c = 16.734(5)$ $\alpha = 107.868(3)^\circ,$ $\beta = 100.270(3)^\circ,$ $\gamma = 91.964(3)^\circ,$ $V = 1768.90(11)$	2390019
6	 $(MC^+)_2[CoCl_4] \cdot H_2O$	$P\bar{1}$.	1	$a = 9.7916(3),$ $b = 11.5323(3),$ $c = 16.6478(5),$ $\alpha = 107.868(3)^\circ,$ $\beta = 100.374(3)^\circ,$ $\gamma = 92.146(2)^\circ,$ $V = 1749.07(9)$	2257107 BIMPIA

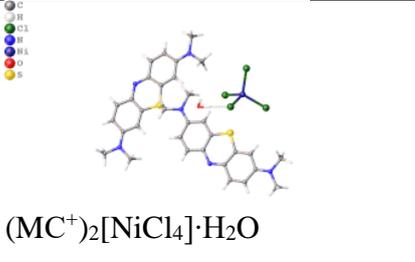
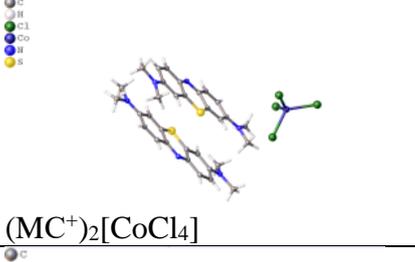
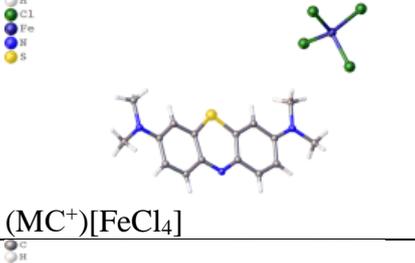
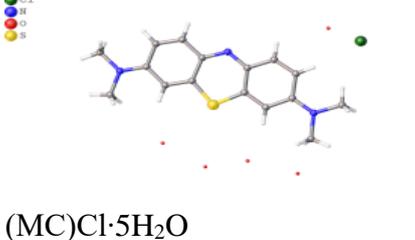
7	 <p>(MC⁺)₂[NiCl₄]·H₂O</p>	<i>P</i> $\bar{1}$	2	$a=9.7929(9)$ $b=11.5331(11)$ $c=16.7095(1)$ $\alpha=107.933(8)^\circ$ $\beta=100.275(7)^\circ$ $\gamma=92.022(8)^\circ$ $V=1758.5(3)$	2390020
8	 <p>(MC⁺)₂[CoCl₄]</p>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	4	$a=15.1315(8)$, $b=14.9413(6)$, $c=16.511(9)$, $\beta=115.26^\circ$, $V=3376.0(3)$	2390021
9	 <p>(MC⁺)[FeCl₄]</p>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	$a=9.7916(3)$, $b=11.5323(3)$, $c=16.6478(5)$ $\alpha=108.077(3)^\circ$, $\beta=100.374(3)^\circ$, $\gamma=92.146(2)^\circ$, $V=1749.07(10)$	2289985 CIQCOY
10	 <p>(MC)Cl·5H₂O</p>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	4	$a=9.6444(13)$ $b=31.157(3)$ $c=6.9945(7)$ $\beta=96.622(13)$ $V=2087.7(4)$	

Таблица 2.

Длины основных связей в супрамолекулярной структуре, образованной из кристаллов (MC⁺)₂[MCl₄]·H₂O

СВЯЗИ	(Zn) <i>d</i> , Å	(Mn) <i>d</i> , Å	(Co) <i>d</i> , Å	(Ni) <i>d</i> , Å
S _{5A} —C _{12A}	1.725(4)	1.728(6)	1.723(3)	1.719(5)
S _{5A} —C _{13A}	1.724(4)	1.744(6)	1.730(3)	1.727(6)
S _{5B} —C _{12B}	1.729(5)	1.727(6)	1.727(5)	1.719(5)
S _{5B} —C _{13B}	1.742(4)	1.724(6)	1.733(3)	1.738(5)
N _{3A} —C _{3A}	1.339(6)	1.353(9)	1.339(8)	1.332(8)
N _{3B} —C _{3B}	1.346(6)	1.340(9)	1.334(5)	1.333(8)
N _{3A} —C _{31A}	1.468(7)	1.471(1)	1.444(9)	1.448(7)
N _{3B} —C _{31B}	1.457(7)	1.468(1)	1.474(9)	1.464(9)
N _{7A} —C _{7A}	1.342(6)	1.348(9)	1.336(6)	1.340(8)
N _{7B} —C _{7B}	1.344(6)	1.336(9)	1.347(6)	1.346(7)
N _{10A} —C _{11A}	1.330(6)	1.335(8)	1.342(7)	1.338(7)
N _{10B} —C _{11B}	1.342(6)	1.328(8)	1.334(7)	1.352(7)
N _{10A} —C _{14A}	1.328(6)	1.341(8)	1.317(5)	1.326(7)
N _{10B} —C _{14B}	1.326(6)	1.336(8)	1.334(7)	1.346(7)

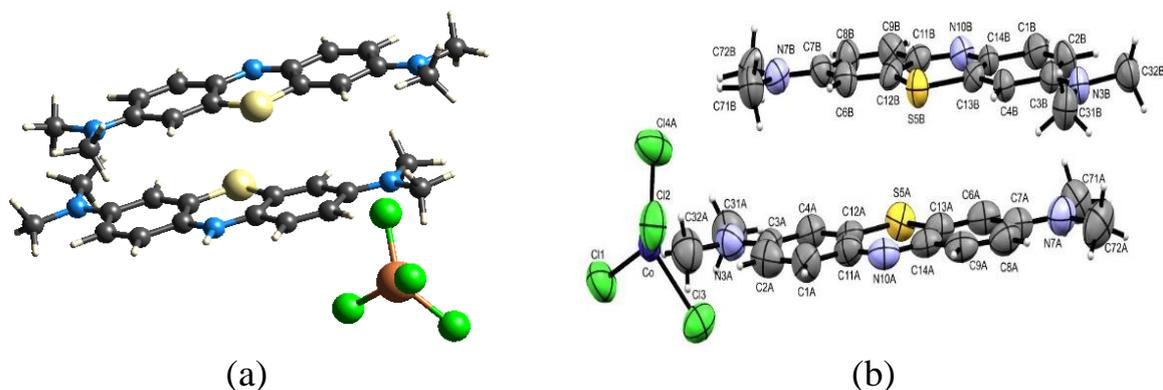


Рис. 2. Асимметричные единицы кристаллов (а) $(MC^+)_2[CuCl_4]$ (**2**) и (б) $(MC^+)_2[CoCl_4]$ (**8**).

В катионе $MC^+(A)$ связи $C_{3A}-N_{3A}$ (1,329(6) Å), $N_{10A}-C_{14A}$ (1,325(6) Å), $S_{5A}-C_{13A}$ (1,737(4) Å) по сравнению с аналогичными связями и соседними связями. Катион $MC^+(B)$ имеет резонансную форму (**I**), в которой связи $C_{7B}-N_{7B}$ (1,332(6) Å) и $N_{10B}-C_{14B}$ (1,333(5) Å) аналогичны или короче соседних связей $S_{5B}-C_{12B}$. Длины связей $S_{5B}-C_{13B}$ (1,722(4) Å) и $S_{5B}-C_{13B}$ (1,728(4) Å) близки друг к другу. Таким образом, резонансная форма этого катиона одинакова с резонансной формой (**II**) (схема 1.).

Кристалл $[(MC^+)CuCl_2]_3$ (**3**) получен в результате одной реакции с кристаллами (**1**) и (**2**). В этом комплексе в отличие от комплексов (**1**) и (**2**) атом Cu имеет степень окисления +1. Кристаллическая структура состоит из трёх фрагментов $[(MC^+)(CuCl_2)]$ с геометрическими параметрами, отличающимися друг от друга. Атомы Cu в этом тримере координированы с двумя хлор-ионами и атомом N центрального кольца MC^+ в плоско-тригональной форме, а длина связей Cu–Cl 2,216(4)-2,245(4) Å, а длины связей Cu_1-N_A , Cu_2-N_B и Cu_3-N_C практически равны: 2,016(9), 2,013(8) и 2,014(9) Å, соответственно. Молекулы комплекса в кристалле расположены антипараллельно друг другу, а группа $[CuCl_2]$ – в разные стороны колца (рис. 3). В кристалле катионы MC^+ расположены в параллельных плоскостях и связаны между собой водородными связями $C-H\cdots Cl$ в слоях и плоскостях.

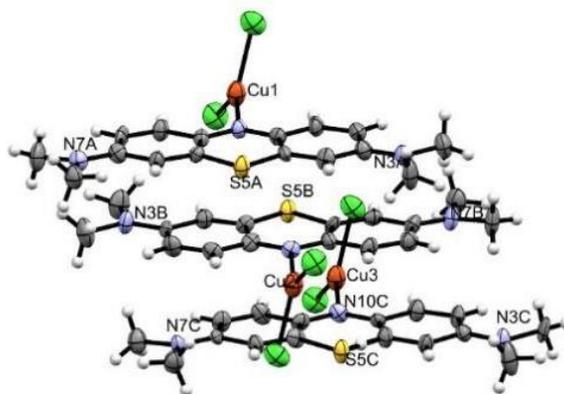


Рис. 3. Асимметричная единица кристаллической структуры $[(MC^+)(CuCl_2)]_3$. Отдельные молекулы обозначены буквами А, В и С.

Кристаллическая структура комплекса $FeCl_3$ с MC изученный методом РСА, состоит из $[FeCl_4]^-$ и MC^+ ионов. Состав комплекса представлен формулой $(MC^+)[FeCl_4]$ (**9**) (рис. 4).

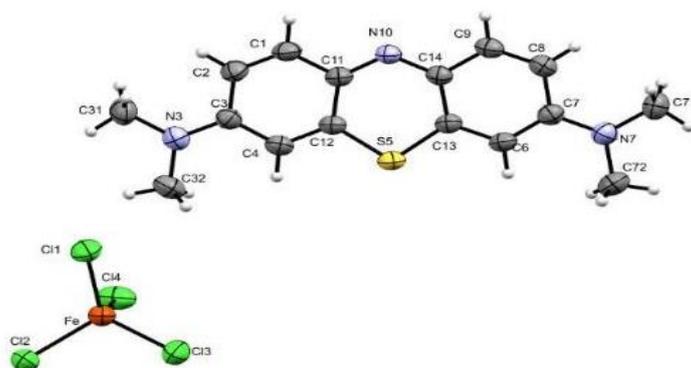


Рис. 4. Молекулярное строение комплекса $(MC^+)[FeCl_4]$.

В тетраэдре аниона $[FeCl_4]^-$ атом Fe окружен 4 ионами хлора. Длины связей Fe–Cl находятся в диапазоне 2,1812(19)-2,2029(15) Å, валентные углы Cl–Fe–Cl составляют 108,53°(1)-110,22°(1). Катионы MC^+ имеют плоское строение, торсионные углы ($C_{32}-N_3-C_3-C_4$ и $C_{72}-N_7-C_7-C_6$) соответственно равны 0 и 2°.

Длины обеих связей S–C в центральном кольце MC^+ близки друг к другу (1,728(5) и 1,729(5) Å). Связи $N_{10}-C_{11}$ и $N_{10}-C_{14}$ имеют одинаковую длину (1,331(5) и 1,333(6) Å). Длины боковых связей N_3-C_3 и N_7-C_7 различны и составляют 1,354(6) и 1,367(6) Å. Эти геометрические параметры катиона MC^+ соответствуют резонансным формам (II) и (III) (схема 1.).

В структуре комплексного соединения (9) наблюдается антипараллельность MC^+ -ионов. В кристаллической структуре $(MC)Cl \cdot 5H_2O$ (10) соседние катионы MC^+ расположены параллельно друг другу. Расстояние между плоскостями ароматических колец и расстояния между центрами показывают, существования взаимодействие π - π -стэкинга.

Поскольку эта кристаллическая структура была первоначально определена с использованием обычного метода рентгеновской дифракции, для уточнения параллельного расположения каркасов MC^+ данная кристаллическая структура была повторно исследована методом РСА (рис.5).

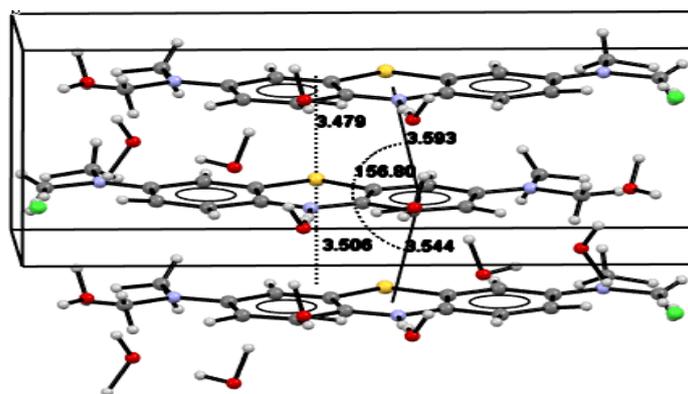


Рис. 5. Геометрические параметры, характеризующие энергию π - π упаковки.

В четвёртой главе диссертации, названной «Изучение коротких взаимодействий в кристаллах комплексов некоторых *d*-металлов с $(MC)Cl$ методом поверхности Хиршфельда и расчёт энергий π - π -стэкинг взаимодействий», были рассмотрены водородный, слабый и π - π эффекты упаковки определялись методом поверхности Хиршфельда. Метод

поверхности Хиршфельда позволяет визуально наблюдать короткие примыкания в кристалле. На карте d_{norm} комплексов если межмолекулярное расстояние короче суммы радиусов Ван-дер-Ваальса, соответствующая часть поверхности Хиршфельда отмечается красным цветом. Если расстояние между этими атомами больше суммы радиусов Ван-дер-Ваальса, оно отмечается синим цветом. На рис.6 показана поверхность Хиршфельда с d_{norm} -картой для кристаллов **1** и **2**. Поверхность Хиршфельда и двумерные графики отпечатков пальцев были проанализированы для изучения влияния различных энергий взаимодействия на молекулярную упаковку. Кроме того, для всех кристаллов с использованием энергетической модели HF/3-21G, включенной в CrystallExplorer, были рассчитаны энергии взаимодействия между π - π упаковывающими катионными парами MC^+ (табл. 3).

Таблица 3.

(MC)Cl · 5H₂O										
Пара катионов	$d_{p-p}, \text{Å}$	$d_{s-s}, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\omega, ^\circ$	E_{ele}	E_{pol}	E_{disp}	E_{rep}	E_{tot}
$[MC^+(A)]_2$	3,473	3,940	1.86	30,4	0	4.1	-10.8	-108.9	60.5	-51.9
1. (MC⁺)₂[CuCl₄]·H₂O										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.467	4.634	3,07	41,5	7.52	-1.85	-5,21	-61,27	32,03	-36.2
$[MC^+(A)]_2$	3.328	4.183	2,53	37,3	0	7.5	-5,73	-76,9	34.0	-41.1
$[MC^+(B)]_2$	3.284	4.182	2,59	38,2	0	8.86	-6,3	-82,98	35,36	-45.0
4. (MC⁺)₂[ZnCl₄]·H₂O										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.578	4.607	2.81	37.7	7.38	5.7	-6.12	-62.44	33.9	-29.0
$[MC^+(A)]_2$	3.408	3.954	2,15	33,2	0	2.65	-8.98	-85.69	37.74	-54.5
$[MC^+(B)]_2$	3.324	4.074	2,51	36,9	0	7.3	-5,7	-78,2	34,0	-41.1
5. (MC⁺)₂[MnCl₄]·H₂O										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.473	4.644	2.83	37.7	7.06	-1.02	-5,0	-59,7	28,46	-37.4
$[MC^+(A)]_2$	3.321	4.079	2,52	37,0	0	8,05	-5,47	-75,05	33,0	-39.4
$[MC^+(B)]_2$	3.321	4.078	2,02	32,5	0	9.48	-6,12	-81.45	33,98	-44.1
6. (MC⁺)₂[CoCl₄]·H₂O										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.679	4.619	2.80	37.4	7.36	-1.94	-5,3	-60,37	32,03	-36.2
$[MC^+(A)]_2$	3.409	3.954	2,15	33,2	0	7.54	-5.72	-76.94	34.06	-41.1
$[MC^+(B)]_2$	3.321	4.033	2,53	37,1	0	8.96	-5.92	-77.67	35.03	39.6
7. (MC⁺)₂[NiCl₄]·H₂O										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.475	4.623	3,05	41,2	6.95	-0.71	-5.08	-59.9	27.2	-37.4
$[MC^+(A)]_2$	3.405	3.952	2,00	30,5	0	8.45	-6.12	-82.35	33.8	-46.2
$[MC^+(B)]_2$	3.320	4.068	2,51	38,1	0	8.15	-5.7	-76.3	36.98	-36.8
8. (MC⁺)₂[CoCl₄]										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.485	3.961	1,88	28,4	0	2.3	-6.7	-90.3	45.8	-48.8
$[MC^+(A)]_2$	3.321	4.079	2.37	35.8	0	1.6	-5.7	-79.5	34.5	-49.0
$[MC^+(B)]_2$	3.408	3.955	2,01	30,5	0	8.56	-5.34	-73.2	28.5	-41.5
2. (MC⁺)₂[CuCl₄]										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.395	3.940	1,99	30,5	0	8.36	-8.46	-91.0	47.85	-43.3
$[MC^+(A)]_2$	3.328	4.183	2,53	37,3	0	-1.7	-5.8	-80.64	39.9	-48.3
$[MC^+(B)]_2$	3.304	3.887	2,05	31,77	0	-1.43	-8.14	-77.03	31.95	-54.7
3. [(MC⁺)CuCl₂]₃										
$[MC^+(A)]:[MC^+(B)]$	3.394	3.959	2.04	31.1	0	-59.3	-29.9	-124.4	83.8	-124.0
$[MC^+(B)]:[MC^+(C)]$	3.469	3.859	1.65	25.2	0	-98.9	-56.4	-135.3	111.0	-169.6
9. (MC⁺)[FeCl₄]										
$[MC^+(A)]_2$	3.620	4.041	1.80	26.3	0	6.2	-8.4	-84.3	41.3	-41.6

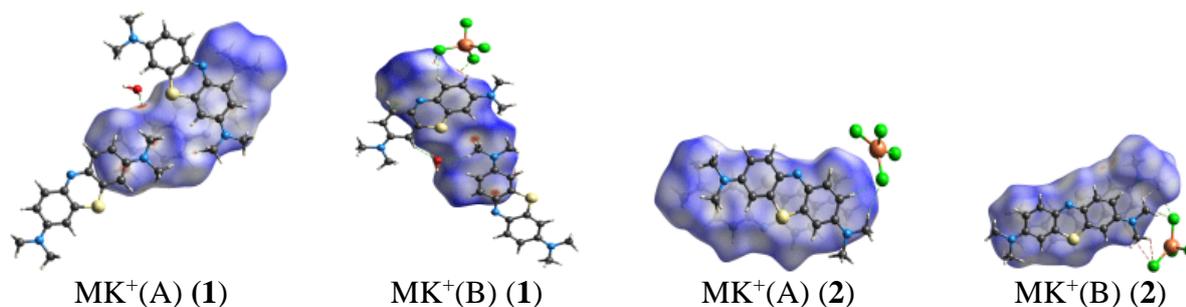


Рис. 6. Поверхности Хиршфельда на картах d_{norm} катионов $(\text{MC}^+)\text{A}$, $(\text{MC}^+)\text{B}$ в комплексах **1** и **2** супрамолекул.

На картах d_{norm} рис. 6 красным цветом на поверхности отмечены короткие контакты, в которых расстояние между соседними атомами меньше суммы их Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Синие цвета на поверхности Хиршфельда обозначают связи, превышающие сумму радиусов Ван-дер-Ваальса. Поверхности d_{norm} окрашены преимущественно в синий цвет. Этот факт указывает на то, что катион MC^+ менее несклонен к коротким контактам.

Выпуклые синие области в индексе формы комплексов **1** и **2** являются донорами водорода. Группы и вогнуто-красные области являются акцепторами водорода в слабых взаимодействиях. Как видно из рисунка 7, внутри ароматического кольца находится синий треугольник, а к концу каждого из них присоединены красные треугольники. Это картина показывает, что ароматическое кольцо данного MC^+ имеет стэкинг-взаимодействие с соседним ароматическим кольцом другого катиона MC^+ .

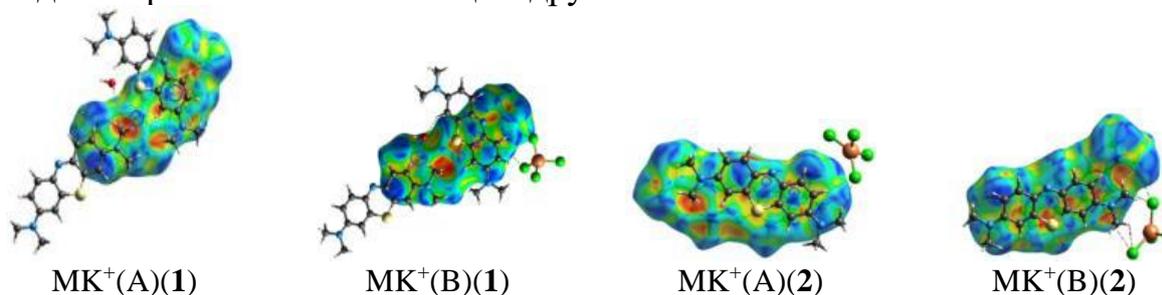


Рис.7. Поверхности Хиршфельда, представляющие индекс формы и кривизну в условных единицах комплексов MC^+ .

Энергии взаимодействия катионов MC^+ зависят от полной энергии межмолекулярной связи, рассчитанной как суммы энергий: 1) электростатического, 2) поляризованного, 3) дисперсионного взаимодействия и 4) отталкивания применением CrystalExplorer 17.5 HF/3-21G на теоретическом уровне с помощью модели HF. Точный расчет общего количества энергии (сумма) произведен с использованием коэффициентов каждого вида энергии по следующей формуле:

$$E_{\text{полн.}} = k_{\text{ele}} \cdot E_{\text{ele}} + k_{\text{pol}} \cdot E_{\text{pol}} + k_{\text{disp}} \cdot E_{\text{disp}} + k_{\text{rep}} \cdot E_{\text{rep}}$$

Коэффициенты, использованные при точном расчете значений энергии: $k_{\text{ele}} = 1,019$, $k_{\text{pol}} = 0,651$, $k_{\text{disp}} = 0,901$, $k_{\text{rep}} = 0,811$, были умножены на значения, найденные программой и граничные значения (рис. 8).

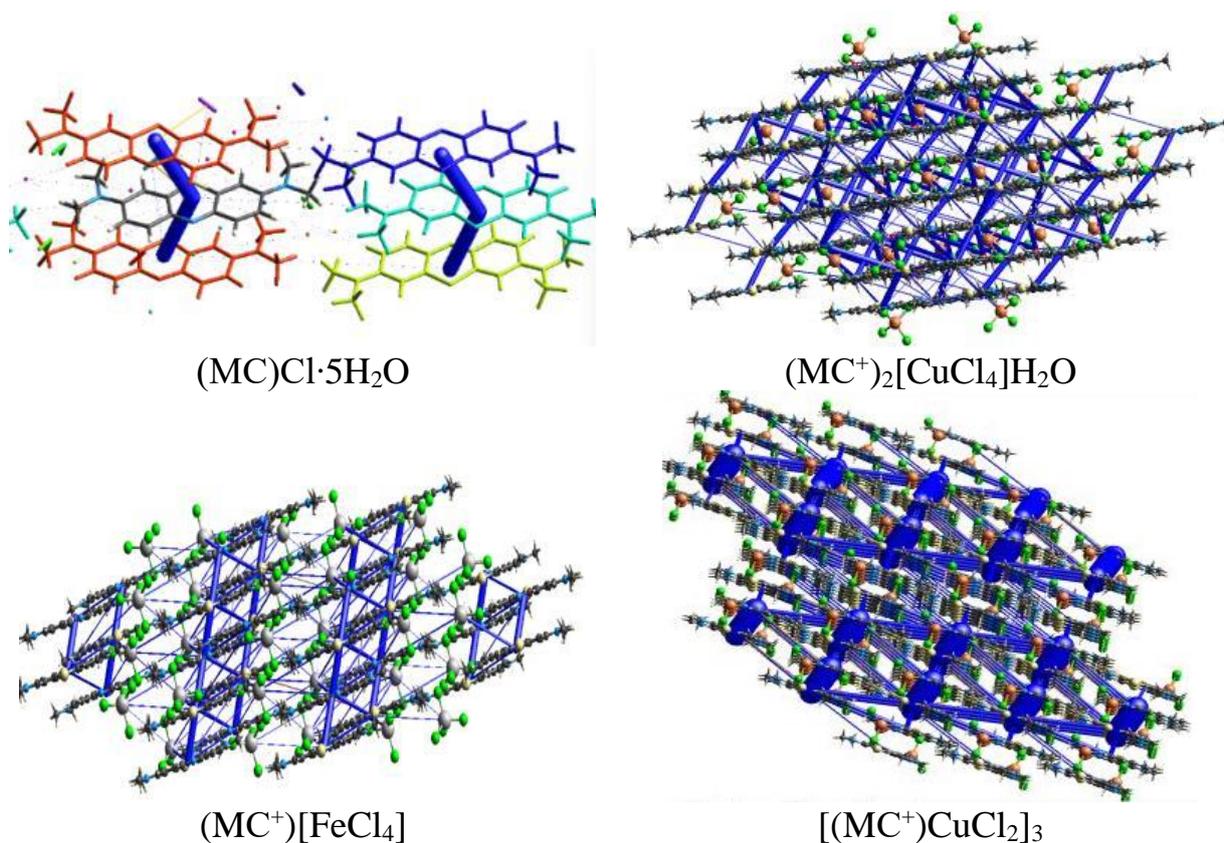


Рис. 8. Энергетические каркасы, представляющие энергию дисперсионного взаимодействия молекул в кристаллах (1, 3, 9, 10).

Величина полной энергии в кристаллах 1-10 колеблется от -29,0 до -54,7 кДж/моль. Для изучения зависимости эффекта стэкинга π - π от взаимного расположения соседних молекул были рассчитаны расстояния между плоскостями соседних катионов MC^+ и расстояния между центроидами центральных колец (рис. 9).

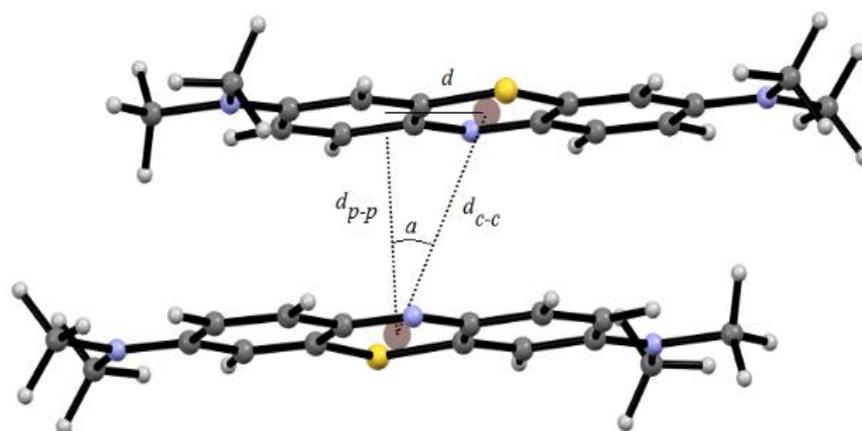


Рис. 9. Stereoхимические параметры π - π стэкинг-взаимодействия между $MC^+(A)$ и $MC^+(B)$ в кристаллах комплексов $(MC^+)_2[MC_4]$.

Биоактивность комплексных соединений МС с ионами Mn(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

При испытании биологической активности полученных комплексных соединений в против бактерий *Staphulacoccus aureus* наибольшая биологическая активность обнаружена для комплексного соединения $(MC^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$. Активность этого комплексного соединения в отношении бактерии *Staphulacoccus aureus* составляла зоны ингибирования 11,5 мм, а зона ингибирования образца соли $(MC)Cl \cdot 5H_2O$ 3,5 мм.

Согласно заключительные результаты исследования проведенных в институте Микробиологии УзФА, данное комплексное соединение рекомендовано в качестве ингредиента к антисептическим средствам, тампонам, спреям против патогенных и условно-патогенных бактерий.

Совместное узбекско-индийского предприятия ООО «НОВАФАРМ» рекомендует использованию комплексного соединения $(MC^+)_2[ZnCl_4] \cdot H_2O$ в качестве ингредиента в производстве дезинфицирующих средств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые на основе $(MC)Cl \cdot 5H_2O$ получены 9 новых монокристаллов тетрагалогенид-анионов Cu(I), Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(III). и установлены их кристаллические структуры.

2. Получены кристаллы комплексов катиона MC^+ :

а) с ионов *d*-металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) состава $(MC^+)_2[MC_4]$;

б) с ионом Fe^{3+} состава $(MC^+)[FeCl_4]$;

с) с ионом Cu^+ состава $[(MC^+)CuCl_2]_3$.

Установлены структуры кристаллов методом РСА с использованием программы CrystalExplorer17.5.

3. Установлены стереохимические аспекты кристаллической структуры $(MC)Cl \cdot 5H_2O$, аниона $[CuCl_4]^{2-}$ с катионами MC^+ трех типов $(MC^+)_2[CuCl_4] \cdot H_2O$ (1), $(MC^+)_2[MC_4]$ (2), $[(MC^+)CuCl_2]_3$ (3) образующие супрамолекулярных структур, содержаные кристаллов молекулярных комплексов $MC^+(A)$ и $MC^+(B)$ в супрамолекулярных структурах всех кристаллов, содержащих $(MC^+)_2[MC_4] \cdot H_2O$ (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) существония пары катионов, расположенные антипараллельно друг другу с образованием π - π -стэкинг упаковки.

4. Методом поверхности Хиршфельда рассчитаны межмолекулярные взаимодействия, образующие супрамолекулярные структуры кристаллов комплексов $(MC^+)_2[MeCl_4]$, $(MC^+)[FeCl_4]$ и $[(MC^+)CuCl_2]_3$. В результате создаются двумерные дактилоскопические карты, в зависимости от типов межатомных контакты, состава кристаллов и типа катионов в кторых вносят вклад Н...Н (33,8÷47,7), Н...Сl (28,9÷30,1) и С...Н (10,6÷14,8 %), в образовании π - π -стэкинга в супрамолекулярных структурах.

5. Энергия упаковки $(MC)Cl \cdot 5H_2O$ и π - π рассчитана на основе модели HF/3-21G с использованием программы CrystalExplorer17.5 и оказалась в

диапазоне от -29,0 до -54,7 кДж/моль. Энергия E_{disp} составляет основную долю в общей энергии, а эффекты E_{ele} и E_{pol} , как было показано, вносят относительно небольшой вклад. Установлены различия и сходство энергетических каркасов комплексов $(\text{M}^+)_2[\text{MCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{M}^+)_2[\text{MCl}_4]$.

6. Доказано, что в зависимости от природы ионов металлов в комплексах полная энергия взаимодействия (E_{total}) π - π -стэкинга в супрамолекулярных структурах уменьшается в следующем порядке:

а) в гидратных комплексах – $\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$.

б) в гидратированных комплексах – $\text{M}^{n+} = \text{Cu}^{1+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$.

7. Изучением противобактериальной активности комплексных соединений относительно патогенных и условно-патогенных бактерий, установлено проявление антибактериальной эффективности $(\text{M}^+)_2[\text{ZnCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и рекомендовано использование в качестве ингредиентов в производстве антисептических, дезинфицирующих средств, тампонов, спреев.

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

BUKHARA STATE UNIVERSITY

KADIROVA MUKARRAM

**STEREOCHEMISTRY OF π - π AND OTHER TYPES OF WEAK
INTERACTIONS IN SUPRAMOLEKULAR COMPLEXES OF
METHYLENE BLUE WITH *d*-METAL CHLORIDES**

02.00.01 - Inorganic chemistry

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

Bukhara – 2025

The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher education, science and innovations of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2024.2.PhD/K750

The dissertation has been prepared at the Bukhara State University.

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

Scientific supervisor:

Sabirov Vaxobjon

Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Ibragimov Aziz

Doctor of chemical sciences, professor

Xudoyberganov Oybek

Doctor of philosophy (PhD) on chemical sciences, senior researcher

Leading organization:

Namangan State University

The defense of the dissertation will take place on «17» 02 2025 in «14⁰⁰» at the meeting of Scientific council PhD.03/30.12.2019.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12, e-mail: bsu_info@edu.uz).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of Bukhara State University under № 1837 (Address: 200117, Bukhara city, M.Ikbal street 11. Ph.: +99865 221-29-14, Fax: +99865 221-26-12; e-mail: bsu_info@edu.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on «05» 02 2025.

Protocol at the register № 1 dated «05» 02 2025.



Umarov Bako

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

Avezov Kuvondik

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

Amonov Muxtar

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

INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

The aim of the research work is to synthesize supramolecular coordination compounds of Methylene Blue with selected d-metal ions, determine their crystal structures, investigate the stereochemical aspects of intermolecular interactions, evaluate their biological activity, and identify potential application areas.

The objects of the research work are 3,7-bis(dimethylamino)-phenazathionium chloride (methylene blue chloride) and its complex compounds with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , and Fe^{3+} ions were obtained.

Scientific novelty of the research work:

For the first time, supramolecular complexes of Methylene Blue (MB) with Cu(I), Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), and Fe(III) chlorides were synthesized using the mechanochemical method.

The crystal structures of 10 supramolecular complex compounds were determined, along with the stereochemistry of intermolecular π - π stacking interactions of Methylene Blue in the crystals.

Intermolecular weak interactions were analyzed using the Hirshfeld surface method, and the energy of intermolecular π - π stacking interactions was calculated using the CrystalExplorer17.5 software.

For the first time, the reduction of Cu(II) to Cu(I) in the reaction of copper(II) chloride with Methylene Blue was demonstrated.

Implementation of research results. Based on the scientific results obtained in the study of the crystal structure of new complex compounds of MB with d-metals:

The results of determining the crystal structure of 9 newly synthesized complexes have been registered in the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC: 2390018, 2390019, 2390020, 2390021, 2223590, 2223592, 2223595, 2257107, 2289985). The inclusion of these compounds in the database has made it possible to use the provided data for the synthesis and characterization of similar compounds;

The aqueous solution of the complex compound $(\text{MB}^+)_2[\text{ZnCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ has been implemented in practice at the Institute of Microbiological Research of the Academy of Sciences of Uzbekistan and the laboratory of the Uzbekistan-India joint venture "NOVAFARM" (reference No. 33 of LLC "NOVAFARM" dated August 9, 2024). As a result, it has been recommended as a disinfectant against Gram-positive and Gram-negative bacteria.

Structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation was 107 pages.

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

I bo'lim (I часть; I part)

1. Sabirov V.Kh., Kadirova M.X. Crystal structure of three chloridocuprate(I, II) complexes with methylene blue (MB) counterions // De Gruyter(Chemical sciences. Zeitschrift FUR Naturforschung B.Germaniya).- 2023.- V.78.- № 5. P. 267-272. (02.00.00, №1, WOS, №2, JIF, №3, Scopus, IF=0.8)

2. Sabirov V.Kh., Kadirova M.X. Molekular and crystal structure of Methylene Blue Tetrachloridocobaltate(II) and intermolekular π - π stacking interactions Energy // Chemistry Research Journal, (Indiya).- 2023.- V.8.- № 4, P. 1-12. – (02.00.00, №23, SJIF. IF=5,88)

3. Yunusxodjayev A.N., Iskandarova Sh. F., Kadirova M. X., Sobirov V. X. Cobalt(II) ning altsgeymerga qarshi potensial vosita-metilen ko'ki kompleksini kristall strukturasi // Farmatsiya va farmakologiya.- 2023.- №1.- 5-8 betlar. (02.00.00. OAK Rayosati qarori (28.02.2023. №333/5)

4. Yunusxodjayev A.N., Umridinova V.G., Kadirova M. X., Sobirov V. X. Tetraxlorokobaltit(II)ning metilen ko'ki bilan kompleksining kristall tuzilishi, hirshfeld sirti va energetik ta'sirlashuvining tahlili // Farmatsiya va farmakologiya, - 2023.- №2(4).- 19-31 betlar (02.00.00. OAK Rayosati qarori (28.02.2023. №333/5)

5. Kadirova M. X., Sobirov V. X. Results of mechanochemical synthesis of methylene blue complex with d-metals // Scentifil and Technical Journal Namangan Institute of Engneering and Technology. - 2024.- №2.- P. 135-142. (02.00.00. OAK Rayosatining 2021 yil 31 martdagi 295/6-son qarori)

6. Kadirova M. X., Sobirov V. X. Kobalt(II) xloridni metilen ko'ki bilan kompleksini mexanokimyoviy sintezi natijalari // Research focus xalqaro ilmiy jurnali.- 2024 yil. 2-son.- 8-13 betlar(02.00.00., №12, Index Copernicus).

II bo'lim (II часть; II part)

7. Yunusxodjayev A.N., Iskandarova Sh.F., Kadirova M.X., Sabirov V.X., Mis(I,II)ning metilen ko'ki bilan mexanokimyoviy usulda olingan yangi komplekslarining sintezi va ularning kristall strukturasi rentgenostrukturaviy o'rganish // "Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari"xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari.- Buxoro.- 2022-yil 21-23-dekabr.- 499-503-betlar.

8. Yunuskhodjayev A.N., Sabirov V. Kh, M. X. Kadirova. Preparation and structural studying of the tetrachloridozincate (II) complex with methylene blue - a potential antiviral and antimicrobial agent // International scientific journal science and innovation issue dedicated to the 80th anniversary of the academy of sciences of the republic of Uzbekistan. - 2023. -P. 881-887. ISSN:21813337(scientists.uz)/ <https://doi.org/10.5281//zenodo.8368239>.

9. Yunusxodjayev A.N., Iskandarova Sh. F., Kadirova M. X., Sobirov V. X. Ftir spektropic study of the tetrachlorido-ferrate(II) complex with methylene blue

counterions // “Zamonaviy farmatsevtika sohasini rivojlantirishning dolzarb masalalari va tendensiyalari” 1-Respublika ilmiy amaliy anjuman materiallari. - 2023yil. 25-26 aprel.- 39-41betlar.

10. Kadirova M. X., Sobirov V. X. Metilen ko‘king d-metallar bilan komplekslarining kristall tuzilishi // “Zamonaviy farmatsevtika sohasini rivojlantirishning dolzarb masalalari va tendensiyalari” 1-Respublika ilmiy amaliy anjuman materiallari.-Toshkent. - 2023yil 25-26 aprel.- 35-38-betlar.

11. Kadirova M.X.Mamanazarov M.M.Salohiddinov S.S.//Metilen ko‘king marganes (II) va rux (II) bilan yangi komplekslarining sintezi “Zamonaviy farmatsevtika sohasini rivojlantirishning dolzarb masalalari va tendensiyalari” 1-Respublika ilmiy amaliy anjuman materiallari.- Toshkent.- 2023y. 25-26 aprel.- 38-39-betlar.

12. Kadirova M. X., Sobirov V. X. Synthesis and study of stereochemistry of nine new supramolekular compounds of methylene blue // «Інноваційні напрями розвитку хімії - 2024» Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова.- 2024. 9-11 сентября – P. 35.

13. Kadirova M. X., Sobirov V. X. Of π - π stacking energies in the supramolekularcomplex of methylene blue with manganese (II) chloride // Zamonaviy farmatsevtika sohasini rivojlantirishning dolzarb masalalari va tendensiyalari” 2-Respublika ilmiy amaliy anjuman materiallari.-Toshkent. – 2024 yil 18-19 oktyabr.- 86-88-betlar.

14. Kadirova M. X., Sobirov V. X. Tetraxloromarganes(II)ning metilem ko‘ki bilan supramolekulyar kompleksining hirshfeld sirti taxlili // “Zamonaviy farmatsevtika sohasini rivojlantirishning dolzarb masalalari va tendensiyalari” 2-Respublika ilmiy amaliy anjuman materiallari. -Toshkent. – 2024 yil 18-19 oktyabr.- 88-91-betlar.



Avtoreferat “Durdona” nashriyotida tahrirdan o‘tkazildi hamda o‘zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlarning mosligi tekshirildi.



Bosishga ruxsat etildi: 29.01.2025 yil. Bichimi 60x84 1/16 , «Times New Roman» garniturada raqamli bosma usulida bosildi.
Shartli bosma tabog‘i 3,0 Adadi: 100 nusxa. Buyurtma №77.

Guvohnoma AI №178. 08.12.2010.
“Sadriddin Salim Buxoriy” MChJ bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahri, M.Iqbol ko‘chasi, 11-uy. Tel.: 65 221-26-45

