

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY  
DARAJALAR BERUVCHI DSc. 03/30.12.2019.K.01.03**

**RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI  
UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**JABBOROVA XOLIDA ABDUSALOM QIZI**

**$\beta$ -DIKETON HOSILALARINING  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  BILAN KOMPLEKS  
BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI**

**02.00.01 - Noorganik kimyo**

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

**Тошкент - 2025**

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

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

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

**Jabborova Xolida Abdusalom qizi**

$\beta$ -diketon hosilalarining  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  bilan kompleks birikmalari sintezi,  
tuzilishi va xossalari. . . . . 3

**Жабборова Холида Абдусалом кизи**

Синтез, строение и свойства комплексных соединений  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  с  
производными  $\beta$ -дикетонов. . . . . 21

**Jabborova Xolida Abdusalom qizi**

Synthesis, structure and properties of complex compounds of  $\beta$ -diketone  
derivatives with  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ . . . . . 39

**E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati**

Список опубликованных работ  
List of published works. . . . . 43

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI HUZURIDAGI ILMIY  
DARAJALAR BERUVCHI DSc. 03/30.12.2019.K.01.03**

**RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI  
UMUMIY VA NOORGANIK KIMYO INSTITUTI**

**JABBOROVA XOLIDA ABDUSALOM QIZI**

**$\beta$ -DIKETON HOSILALARINING  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  BILAN KOMPLEKS  
BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI**

**02.00.01 - Noorganik kimyo**

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

**Тошкент - 2025**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.2.PhD/K748 raqam bilan ro‘yxatga olingan.**

Dissertatsiya O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo institutida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida ([www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz)) va “ZiyoNET” axborot ta’lim portalida ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Daminova Shahlo Sharipovna**

kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Umarov Baqo Bafoyevich**

kimyo fanlari doktori, professor

**Ibodulloyeva Mavjuda Ibodulloyevna**

kimyo fanlari nomzodi, dotsent

**Yetakchi tashkilot:**

Toshkent farmatsevtika instituti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2025-yil « 15 » mart soat « 11<sup>00</sup> » dagi majlisida bo‘lib o‘tadi (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (+99871)246-07-88, faks: (+99871) 246-02-24; e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№13 raqami bilan ro‘yxatga olingan). Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4 uy. Tel.: (+99871) 246-07-88; (+99871) 227-12-24.

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil « 20 » fevral kuni tarqatildi.

(2025-yil « 11 » fevral dagi 7-raqamli reyestr bayonnomasi).

**Z.A.Smanova**

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

**N.X.Qutlimurotova**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash ilmiy kotibi, k.f.d., professor

**Sh.A.Kadirova**

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

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

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Dunyoda yuqori texnologiyaga yo'naltirilgan sanoatning rivojlanishi turli xil ko'p funksiyali materiallarni yaratishni talab qiladi. Uranil ionlarining qator koordinatsion birikmalarining misli ko'rilmagan yadro yoqilg'isi sifatida ishlatilib kelinayotganligi, vanadil ionlarining esa yuqori farmatsevtik xususiyatlarining mavjudligi, ulardan zamonaviy fan va texnikaning turli sohalarida foydalanishga imkon beradi. Jumladan, uranil kompleks birikmalaridan yadro yoqilg'isi, yadroviy chiqindilarni qayta ishlash, yadro meditsinasi, rentgen nurlar yordamida tasvir olishga asoslangan tibbiy diagnostika apparatlari ishlab chiqarish, kataliz jarayoni, radiometriya va boshqa maqsadlarda qo'llash muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda  $\beta$ -diketon hosilalari va ularning uranil, vanadil ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining tadqiqoti, ularning tarkibi, tuzilishi, xossalarini o'rganish bo'yicha ko'plab izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada,  $\beta$ -diketon hosilalarining uranil, vanadil ionlari bilan yangi tuzilish va funksiyalarni o'zida namoyon etuvchi kompleks birikmalarini sintez qilishning qulay sharoitlarini ishlab chiqish, hosil bo'lgan kompleks birikmalar tuzilishining turli omillarga, jumladan, metall va ligand o'rinbosarlari tabiatiga bog'liqligini, shuningdek, markaziy ionga ligandning koordinatsiyalanishi, bog' tabiati hamda fizik-kimyoviy va biologik xossalarini aniqlash katta ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda jahon andozasi talablariga javob beraoladigan innovatsion texnologiyalarni tadbiq etish orqali sanoat korxonalarini yuritishning ilmiy asoslangan tizimi va atrof-muhitni muhofaza qilishning chora-tadbirlarini amalga oshirishga katta e'tibor berilmoqda. Jumladan, mamlakatimizda uranil, vanadil ionlarini aniqlash va ularni ajratishning yangi uslublarini yaratish bilan bir qatorda mavjud usullarni takomillashtirish orqali ularning sezgirligini oshirish yuzasidan qator ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. O'zbekiston Respublikasining 2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida<sup>1</sup> "ishlab chiqarishni sifat jihatidan yangi bosqichga ko'tarish, mahalliy xom ashyo resurslarini chuqur qayta ishlash borasida tayyor mahsulot ishlab chiqarishni intensivlashtirish" vazifalari belgilangan. Shunga ko'ra, uranil, vanadil ionlarining kompleks hosil qilish xususiyatlaridan foydalangan holda ularni aniqlash va ajratishning selektiv usullarini yaratish muhim ahamiyatga ega.

Ushbu dissertatsiya ishi O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi "2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-sonli Farmoni, 2019-yil 30-oktyabrdagi "2030-yilgacha bo'lgan davrda O'zbekiston Respublikasining atrof-muhitni muhofaza qilish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-5863-sonli Farmoni, 2019-yil 3-apreldagi "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va investitsion jozibadorligini oshirish to'g'risida"gi PQ-4265-son hamda 2020-yil 12-avgustdagi "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish

---

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

chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4805-sonli Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishi ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. "Kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalari" ustuvor yo'nalishiga muvofiq ravishda bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Dunyoning yetakchi ilmiy markazlarida  $\beta$ -diketon va uning hosilalarining uranil, vanadil ionlari bilan komplekslarini sintez qilish, fazoviy tuzilishi hamda biologik faolligini aniqlash bo'yicha tadqiqot ishlari amalga oshirilgan. Ushbu yo'nalishda Pettinari, Belford, Dang, Haider, Hernandez, Okeya, Zou, Zhang, Yang, Xing, Hon, Lennartson, Chen, Jung, Cvrtila, Perdih, Doring, Ainscough, Al-Anber, Aliabadi, Smith, Ishaque Khan, Wutkowski, Tyrselova, Roman, Wang, Chang, Li, Takao va Ikedalarning ilmiy tadqiqot ishlarida  $\beta$ -diketon hamda uning hosilalarining mono- va poliyadroli metallokomplekslari sintez qilingan, kristall tuzilishi aniqlangan. Shuningdek, qator olimlar, jumladan Wang hamda Zhanglar tomonidan 30 yillik salmoqli ilmiy tadqiqot ishi natijasida uranil birikmalarining turli xil organik ligandlar bilan hosil qilgan komplekslarining sintezi, tuzilishi, tarkibi va xossalarini o'rganish bo'yicha qator ishlar amalga oshirilgan.

Mamlakatimizda koordinatsion birikmalarning sintezi, tuzilishi va xossalarining tadqiqoti borasida akademiklar N.A.Parpiyev va B.T.Ibragimov, professorlar: X.T.Sharipov, B.B.Umarov, A.A.Shabilolov, T.A.Azizov, Sh.A.Kadirova, Z.Ch.Kadirova, J.M.Ashurov, A.B.Ibragimovlar rahbarligidagi olimlar tomonidan tadqiqotlar amalga oshirilgan.

Shu bilan birga, adabiyot manbalari tahlilining ko'rsatishicha,  $\beta$ -diketon hosilalarining uranil, vanadil ionlari bilan kompleks birikmalarini tahlil qilish bo'yicha keng miqyosda tajriba natijalari bo'lishiga qaramasdan, ushbu ionlarning  $\beta$ -diketon va uning hosilalari bilan mono hamda aralash ligandli komplekslari yetarli darajada o'rganilmagan. Shu sababli,  $\beta$ -diketon va uning hosilalari asosida kompleks birikmalar sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolligini aniqlash alohida ahamiyat kasb etadi.

**Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti ilmiy tadqiqot ishlari rejasiga muvofiq "Xalq xo'jaligida ahamiyatga ega yangi avlod kompleks metalloorganik birikmalarini texnologiyalarini yaratish uchun noorganik va fizik kimyo sohalarida nazariy asoslarni rivojlantirish" (2020-2024-yy.) mavzusidagi ilmiy tadqiqot yo'nalishi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi**  $\beta$ -diketon hosilalari asosida uranil hamda vanadil ionlarining koordinatsion birikmalarini sintezi, ularning tarkibi va tuzilish xususiyatlarini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:**

uranil hamda vanadil ionlarining 2,4-pentandion (acac) va 1-phenyl-1,3-butanedion (BNA) bilan mono- hamda aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintez qilish;

oligan komplekslar tarkibi, tuzilishidagi xususiyatlarni, kimyoviy bog‘ tabiatini va “tarkib-struktura-xossa” orasidagi fundamental bog‘liqlikni zamonaviy fizik-kimyoviy usullarda aniqlash;

$UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  ionlarining BNA va AcAc asosidagi kompleks birikmalarining elektron tuzilishi, energetik va geometrik parametrlarini, shuningdek, reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblash;

metall ionlarini aniqlashning miqdoriy tahlil qilish usullarini ishlab chiqish va sanoat sharoitida laboratoriya sinovidan o‘tkazish.

**Tadqiqotning obyekti**  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  ionlari, 2,4-pentandion (acac) va 1-phenyl-1,3-butanedion (BNA), 2-amino-1-metilbenzimidazol (MAB), 2-aminobenzotiazol (ABT), 2-aminobenzimidazol (ABI), 2-(2-aminofenil)-1H-benzimidazol (AFBI), 2-(fenilmetil)-1H-benzimidazol (FBI).

**Tadqiqotning predmeti**  $\beta$ -diketon hosilalari va ularning  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  ionlari bilan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarini aniqlash hisoblanadi.

**Tadqiqotning usullari.** Dissertatsiya ishida element, rentgenflyuoresent (XRF), rentgenfazaviy (RFA), differensial-termik (TG, DTA, DSK), rentgen strukturaviy tahlillar (RST), energo-dispersion analizli skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM-EDX), IQ-, Raman-, fluoressent spektroskopiya, zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

ilk bor  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  larning  $\beta$ -diketon hosilalari hamda tarkibida N, S saqlagan organik ligandlar ishtirokida 19 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilingan;

kvant-kimyoviy usullar yordamida ligand va sintez qilingan kompleks birikmalarning geometrik hamda energetik parametrlari, atomlardagi zaryadlarning taqsimoti, geometriyasi hamda reaksiya qobiliyati aniqlanganda uranil kompleksi uchun  $\Delta E = -1.73$ , vanadil komplekslari uchun  $\Delta E$  qiymat  $-4.32$ ,  $-4.37$  va  $-4.46$  eV ga tengligi aniqlangan;

monoligandli komplekslar uchun  $M:L=1:2$ , geteroligandli komplekslar uchun  $M:L_1:L_2=1:2:1$  nisbatda sintez qilingan yangi kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari va metall ionlarining ligand donor atomlari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlari element, RST, DTA, spektroskopik analiz usullari yordamida asoslangan;

sintez qilingan yangi komplekslarning termik xossalarining metall va ligand tabiatiga bog‘liqligi aniqlanib, kompleks birikmalarda termik barqarorlik ligandlar  $ABI < MAB < ABT < MBT < FBI < AFBI$  va metallar  $VO^{2+} < UO_2^{2+}$  qatorida ortib borishi isbotlangan;

ilk bor tarkibi  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[UO_2(BNA)_2ABT]$  bo‘lgan komplekslarning beshburchakli bipiramida,  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  polimer kompleksining tetraedr va  $[VO(AcAc)_2ABT]$  kompleksining esa kvadrat piramida geometriyaga

ega bo'lgan kristall tuzilishlari rentgen strukturaviy analiz usuli yordamida dalillangan;

Hirshfeld sirt tahlilida  $H\cdots H$ ,  $O\cdots H/H\cdots O$  va  $C\cdots C$  ta'sirlari ko'proq kuzatilgan hamda molekulararo ta'sirlashish energiyalari aniqlangan;

sintez qilingan kristallarning elektron zichligi yuzasi va elektron zichligini xaritalashga asoslanib, molekulaning sirt maydonlari va bo'shliqlar hajmi 10 %dan ortiq emasligi aniqlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

$UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  ionlarining AcAc, BNA asosidagi mono va aralash ligandli kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlari aniqlangan;

$[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ ,  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  va  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$ larning fazoviy tuzilishi hamda barcha kristallografik kattaliklari isbotlangan va Cambridge Crystallographic Data Center xalqaro ma'lumotlar bazasiga shunga o'xshash birikmalarni sintez qilishda foydalanish uchun joylashtirilgan;

BNA, AcAc va tarkibida N atomi saqlagan geterohalqali ligandlar qo'llagan holda sanoat oqova suvlari tarkibidan uranil ionlarini aniqlash va ularni kompleks birikmalar holida cho'ktirish orqali miqdoriy tahlil qilish usuli ishlab chiqilgan hamda Navoiy KMK suv muammolari tadqiqoti laboratoriyasi sharoitida texnologik suvlar analizida qo'llanilgan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchligi** sintez qilingan birikmalarning tarkibi va tuzilishi element, SEM-EDX, rentgenflyuoesent, rentgenfazaviy, rentgenstrukturaviy, termik, IQ-, Raman spektroskopiya, kvant-kimyoviy hisoblashlar kabi zamonaviy tadqiqot usullari yordamida eksperimental natijalar olinganligi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati BNA va Acac ligandlarining uranil, vanadil ionlari bilan yangi kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlari aniqlangani, yangi kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari asoslanganligi hamda xulosalarni zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari natijalari tahlili asosida qilingani va koordinatsion birikmalar kimyosini nazariy jihatdan boyitgani bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ ,  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  va  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$  tarkibli kompleks birikmalarining kristallografik ma'lumotlari Cambridge Crystallographic Data Center (Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasi)ga kiritilganligi hamda sanoat oqova suvlari tarkibidan uran ionlarini aniqlash va ularni kompleks birikmalar holida cho'ktirish orqali miqdoriy tahlil qilish usulining sanoat texnologik suvlari analizida qo'llanilishi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** BNA, AcAc asosida  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  larning mono va aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintezi, ularning tarkibi va tuzilish xususiyatlarini aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

$[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[(V_2O_6)(ABI)_2]$  va  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$  tarkibli kompleks birikmalarning rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembridj kristallografik

ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievhg.html> CCDC depozit raqami 2291372, 2291369, 2413359). Natijada, o'xshash yangi kimyoviy birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflash imkonini bergan;

sanoat oqova suvlari tarkibidan uran ionlarini aniqlash va ularni kompleks birikmalar holda cho'ktirish orqali miqdoriy tahlil qilish usuli "Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJ texnologik eritmalarida sinab ko'rilgan ("Navoiy kon-metallurgiya kombinati" Ajning 2024-yil 6-sentyabrdagi 23/01-01-07/523-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, mazkur usul yordamida texnologik eritmaları hamda chiqindi suvlaridagi uranil ionlarini aniqlash mumkin bo'ldi;

sintez qilingan kompleks birikmalardan FZ-20200929348-raqamli "Fenol kislotalari asosidagi supramolekular komplekslarning tuzilishi bilan ularning o'simliklarni abiotik va biotik salbiy ta'sirlardan himoya qilish xususiyatlari o'rtasidagi bog'liqlikni tadqiq qilish" mavzusidagi fundamental loyihada metallo-kompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tuzilishi va xossalarini aniqlashda foydalanilgan (O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasining 2024-yil 14-avgustdagi № 4/1255-1814-sonli ma'lumotnomasi). Natijada  $\beta$ -diketon asosida olingan metallokompleks birikmalarining sintez metodikasi, faol biologik xususiyatlari, ularning struktura tuzilishi, markaziy atom qurshovi va ligandlar tabiatiga bog'liqligi bo'yicha olingan fundamental qonuniyatlardan foydalangan holda fenol kislotalari asosidagi supramolekular komplekslarning sintezida yuqori natijalarga erishilgan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 18 ta, jumladan, 10 ta xalqaro va 8 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan hamda muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 23 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta ilmiy maqola, jumladan, 3 ta respublika va 2 ta xorijiy (Scopus) jurnallarda nashr etilgan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 118 betni tashkil etadi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

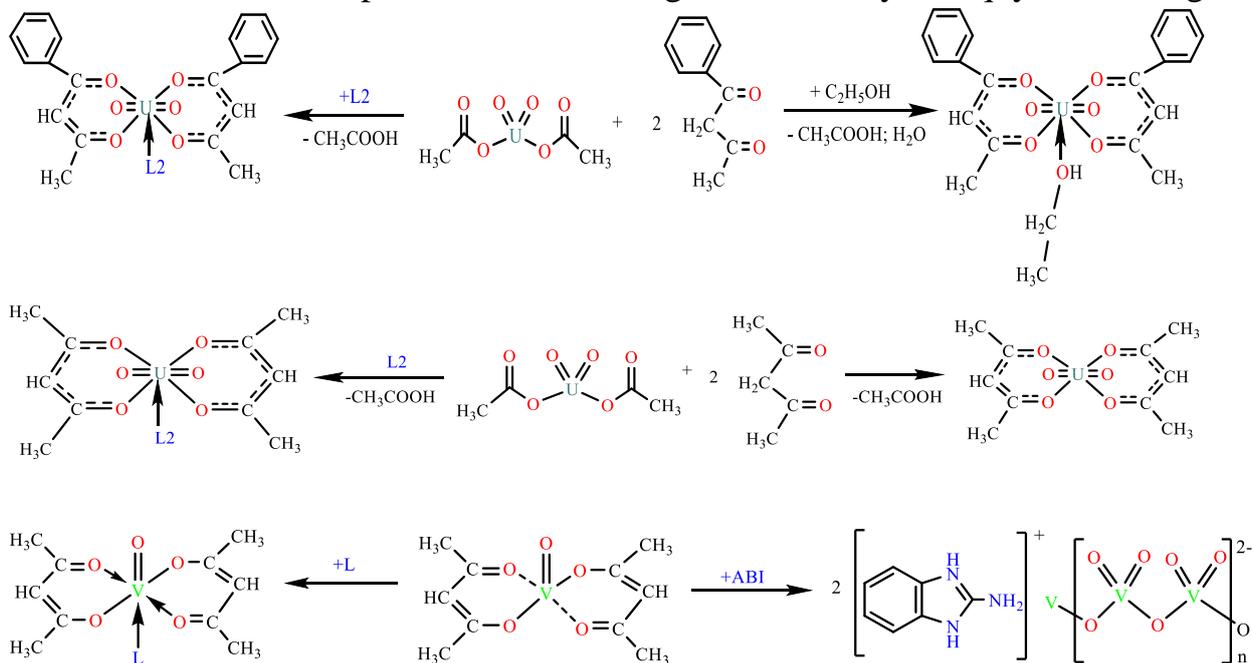
**Kirish** qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi asoslangan, maqsad va vazifalar, tadqiqot obyektlari va predmetlari berilgan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari bo'yicha xulosa qilingan hamda chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning " **$\beta$ -diketon hosilalarining koordinatsion birikmalari**" deb

nomlangan **birinchi bobida**  $\beta$ -diketon hosilalari va ular ishtirokidagi kompleks birikmalari sintezi, fizik-kimyoviy xossalari, tuzilishi, biologik faolligi va qo‘llanish sohalari bo‘yicha adabiyot manbalari tahlil qilingan. 1-phenyl-1,3-butanedion va 2,4-pentandionning organik ligand sifatida metallokompleks birikmalarni hosil qilishi hamda tibbiyot, farmatsevtika va boshqa sohalarda istiqbolli ekanligi ko‘rsatib berilgan. Adabiyotlardagi ma‘lumotlarni tanqidiy tahlil qilish asosida dissertatsiyaning maqsadi va vazifalari aniqlangan.

Dissertatsiyaning “ **$\beta$ -diketon hosilalarining  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  bilan kompleks birikmalari sintezi va tadqiqot usullari**” deb nomlangan **ikkinchi bobida** dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalanilgan asbob-uskunalar va reaktivlar tavsifi, maqsadli birikmalarni sintez usullarini tanlashga yondashuv,  $\beta$ -diketon hosilalari ishtirokidagi uranil va vanadil kompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning fizik-kimyoviy xossalarni aniqlash usullari bayon qilingan. Shuningdek, element analiz, rentgenoflyuoressent, IQ-, Raman-, flyuoressent spektroskopiya, RFA, RST, DTA, ICP-OS, SEM-EDX va boshqa tuzilishni aniqlash usullari tavsifi keltirilgan.

Asosiy ligandlar 1-phenyl-1,3-butanedion (BNA) va 2,4-pentandion (AcAc) larning  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  ionlari bilan monoligandli kompleks birikmalarni sintez qilish uchun  $MO_x^{2+}:L1=1:2$  mol nisbatda, aralash ligandli kompleks birikmalarni sintez qilish uchun esa  $MO_x^{2+}:L1:L2=1:2:1$  mol nisbatda olingan. Erituvchi sifatida tegishli suv yoki 96 %li etanol ishlatilgan. Uranil va vanadil ionining BNA hamda AcAc bilan kompleks birikmalarining sintez reaksiyalari quyida keltirilgan:

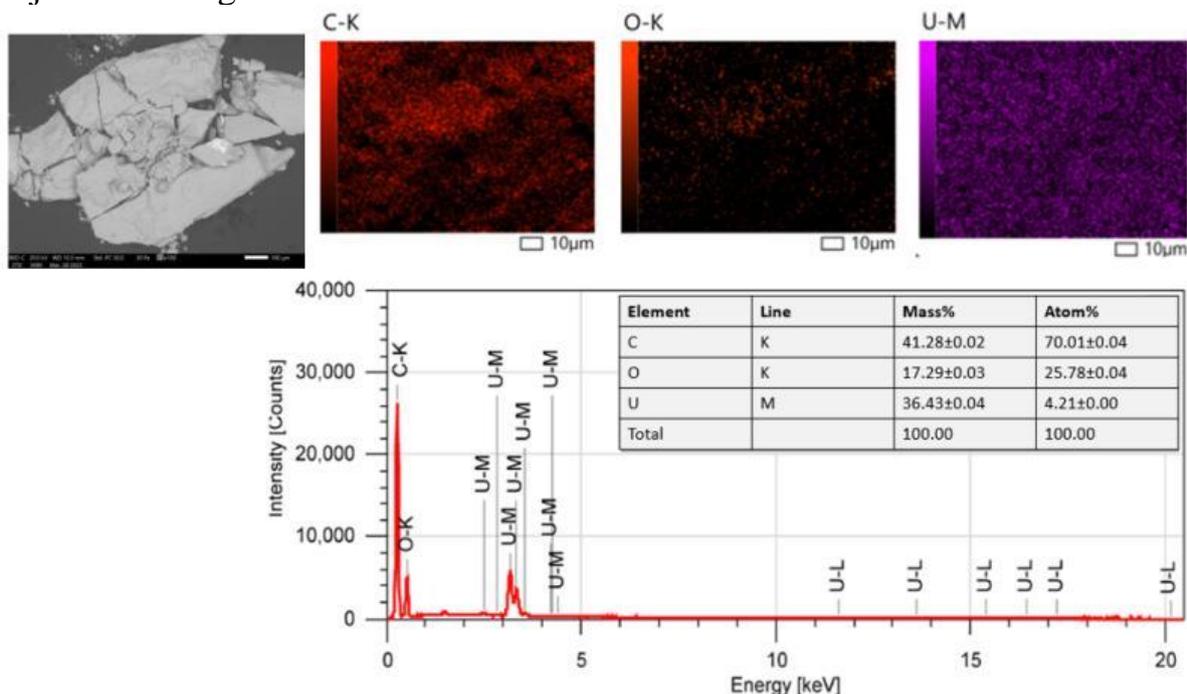


Bu yerda: L2= MAB, MBT, ABT, ABI, FBI, AFBI; L= MBT, ABT, FBI, AFBI.

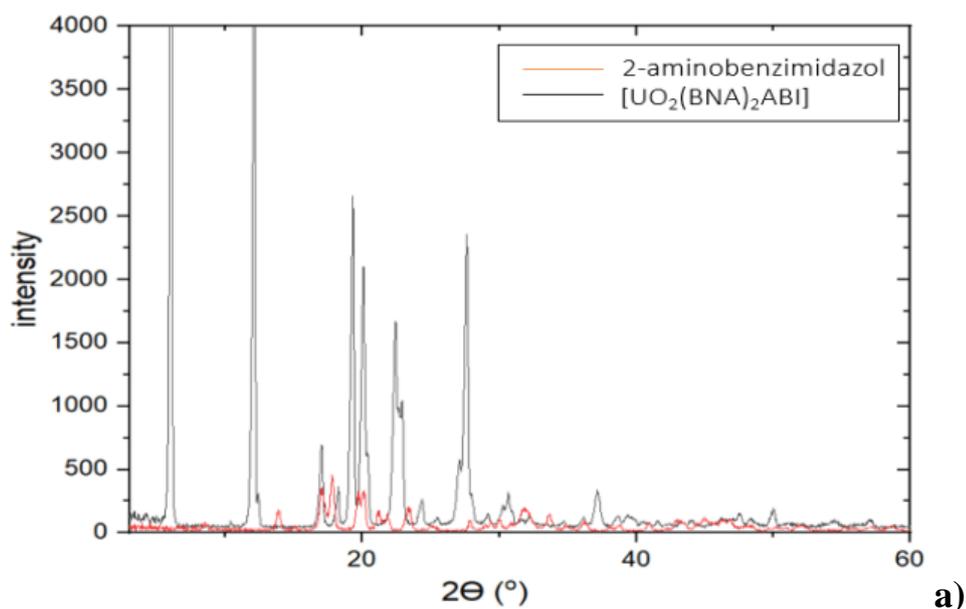
Sintez qilingan kompleks birikmalar suvda, etanolda erimaydi, atsetonda ozroq, DMSO, DMFA,  $CCl_4$  va benzolda yaxshi eriydi. Olingan kompleks birikmalarning tarkibi element, rentgenfluoressent hamda SEM-EDX usullarda aniqlandi. SEM-EDX natijalari organik ligandlarning metall ionlari bilan kompleks hosil qilishini, ligandlarning mikro tuzilishidagi o‘zgarishlar bilan bir qatorda metall

ionlariga xos bo'lgan ko'p sonli cho'qqilari mavjudligini ko'rsatdi (1-rasm). Birikmalarning individualligi RFA usuli yordamida isbotlandi, bunda komplekslar individual kristall panjaraga ega bo'lib, tekisliklararo masofasiga ko'ra, dastlabki moddalardan farq qilishi aniqlandi (2-rasm).

**“ $UO_2^{2+}$ ,  $VO_2^{2+}$  larining  $\beta$ -diketon hosilalari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining tuzilishi va xossalari”** deb nomlangan **uchinchi bobda** sintez qilingan kompleks birikmalarning tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish natijalari keltirilgan.



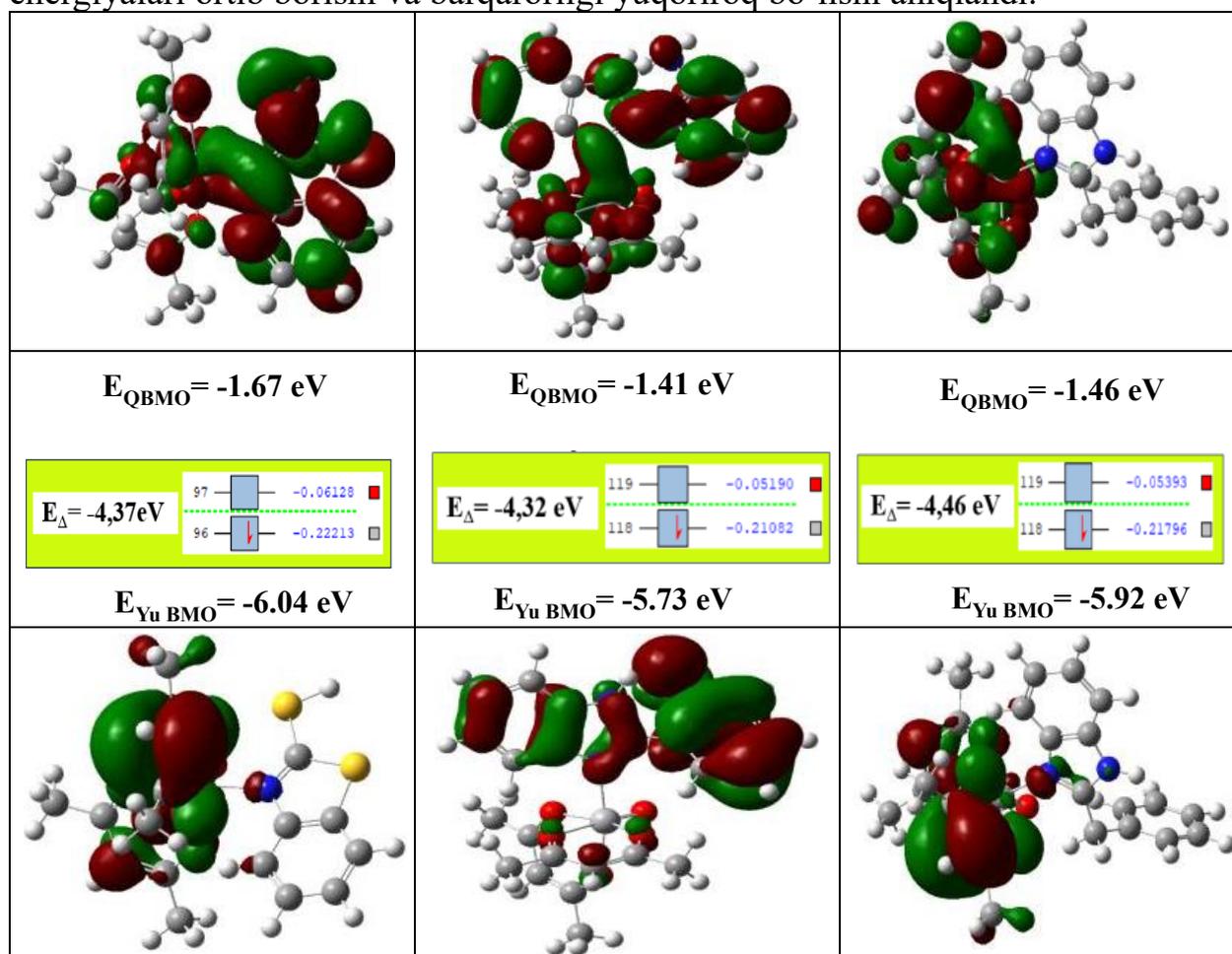
**1-rasm. Kompleks  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ning mikrostrukturasi, xaritalash va element tahlil natijalari.**



**2-rasm.  $[UO_2(BNA)_2ABI]$  kompleksning dastlabki ligand bilan taqqoslangan rentgenogrammasi.**

Polifunksional ligandlarning elektron, geometrik tuzilishi va ularning  $UO_2^{2+}$ ,

VO<sup>2+</sup> ionlari bilan koordinatsiyalanish uchun afzal elektron donor markazlari aniqlangan (Orca 5.03 va Gaussian View09). Aralash ligandli komplekslar uchun kvant-kimyoviy hisoblash natijalarini taqqoslash BNA, AcAc ning akseptorlik hamda AFBI, FBI, MBT larning donor tabiatini asosli aniqlash imkonini beradi. Aralash ligandli komplekslarga taqsimlanmagan azot elektron juftlarining markaziy atomning erkin orbitalariga o'tishi tufayli endosiklik azot atomining zaryadi kamayadi. Vanadil kationining AcAc asosidagi aralash ligandli kompleks birikmalarining barqarorligini nazariy hisoblash maqsadida, Gaussian 09W va Gauss View 6.0 dasturlari yordamida amalga oshirilgan hisoblash natijalaridan YuBMO hamda QBMO energiyalari topildi. Kompleks birikmalarining qozg'algan holatga o'tish energiyalari (3-rasm) solishtirib ko'rilganda, [VO(AcAc)<sub>2</sub>FBI] < [VO(AcAc)<sub>2</sub>MBT] < [VO(AcAc)<sub>2</sub>AFBI] qatorda kompleks birikmalarining energiyalari ortib borishi va barqarorligi yuqoriroq bo'lishi aniqlandi.



**3-rasm. [VO(AcAc)<sub>2</sub>MBT], [VO(AcAc)<sub>2</sub>AFBI] va [VO(AcAc)<sub>2</sub>FBI] komplekslarining molekulyar orbital energiyalarini hisoblash natijalari**

Ligand BNA va [UO<sub>2</sub>(BNA)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH] kompleksning tarkibi va tuzilishlarini hozirgi kunda keng qo'llaniladigan kvant-kimyoviy ko'rsatkichlar B3LYP/def2-TZVP usulida gaz fazada hamda ayrim erituvchilar ta'sirini inobatga olgan holda hisoblendi. Gaz fazada hisoblangan kvant-kimyoviy ko'rsatkichlar, ya'ni yuqori band va quyi bo'sh MO lar energiyalari va ular asosida aniqlangan ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta E$ ,  $\chi$  va  $\omega$ ) kabi ko'rsatkichlar 1-jadvalda keltirilgan.

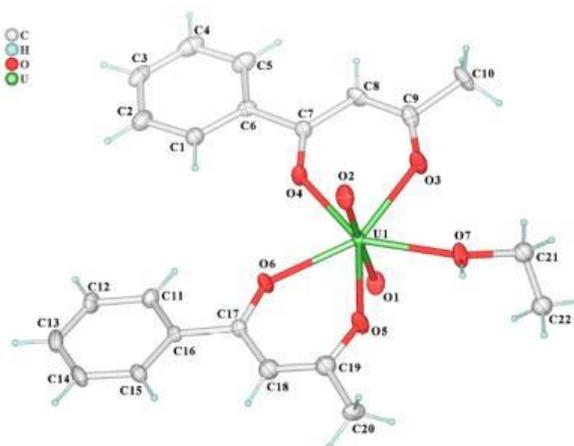
Ilk bor N-protonlangan 2-aminobenzimidazoliy kationlari va metavanadat anionlarini o‘z ichiga olgan tarkibi  $[(V_2O_6)(ABI)_2]$  bo‘lgan, shuningdek,  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ ,  $[VO(AcAc)_2ABT]$  komplekslarning kristall strukturasi aniqlangan.

$[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$  tarkibli kompleks birikma monoklinik singoniyaga ega bo‘lib, fazoviy guruhi  $P2_1/n$ , elementar yacheyka ( $Z=4$ ) parametrlari quyidagicha:  $a= 8.55214 (16) \text{ \AA}$ ,  $b=26.0026 (4) \text{ \AA}$ ,  $c=10.3057 (2) \text{ \AA}$ ,  $\beta= 102.8291 (19)^\circ$ ,  $V= 2234.56 (7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $T=293$ . Kompleks birikmaning struktur tuzilishida U atomini yettita donor kislorod atomlari qurshab turadi, shu sababdan yettita koordinatsiyali tuzilishga ega (4-rasm).

1-jadval

BNA va  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ning kvant- kimyoviy parametrlari

| Kvant-kimyoviy parametrlar                                    | BNA        |             | $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ |
|---------------------------------------------------------------|------------|-------------|-------------------------|
|                                                               | Keto holat | Yenol holat |                         |
| $E_{Y_uBMO}$ , eV (HOMO)                                      | -5.808     | -5.784      | -5.468                  |
| $E_{QBMO}$ , eV (LUMO)                                        | -2.892     | -2.740      | -3.730                  |
| $ \Delta E  = E_{Y_uBMO} - E_{QBMO}$ (eV)                     | -2.916     | -3.044      | -1.738                  |
| Ionlanish potentsiali, $I = -Y_{uBMO}$ , (eV)                 | 5.808      | 5.784       | 5.468                   |
| Elektronga moyillik, $A = -Q_{BMO}$ , (eV)                    | 2.892      | 2.740       | 3.730                   |
| Elektromanfiylik, $\chi = (I + A)/2$ (eV)                     | 4.35       | 4.262       | 4.599                   |
| Kimyoviy qattiqlik, $\eta = (I - A)/2$ (eV)                   | 1.458      | 1.522       | 0.869                   |
| Kimyoviy potentsial, $\mu_p = -(I + A)/2$ (eV)                | -4.35      | -4.262      | -4.599                  |
| Kimyoviy yumshoqlik, $\sigma = 1/(2\eta)$ (eV <sup>-1</sup> ) | 0.343      | 0.328       | 0.575                   |
| Elektrofillik indeksi, $\omega = \mu_p^2/\eta$ (eV)           | 12.978     | 11.934      | 24.339                  |

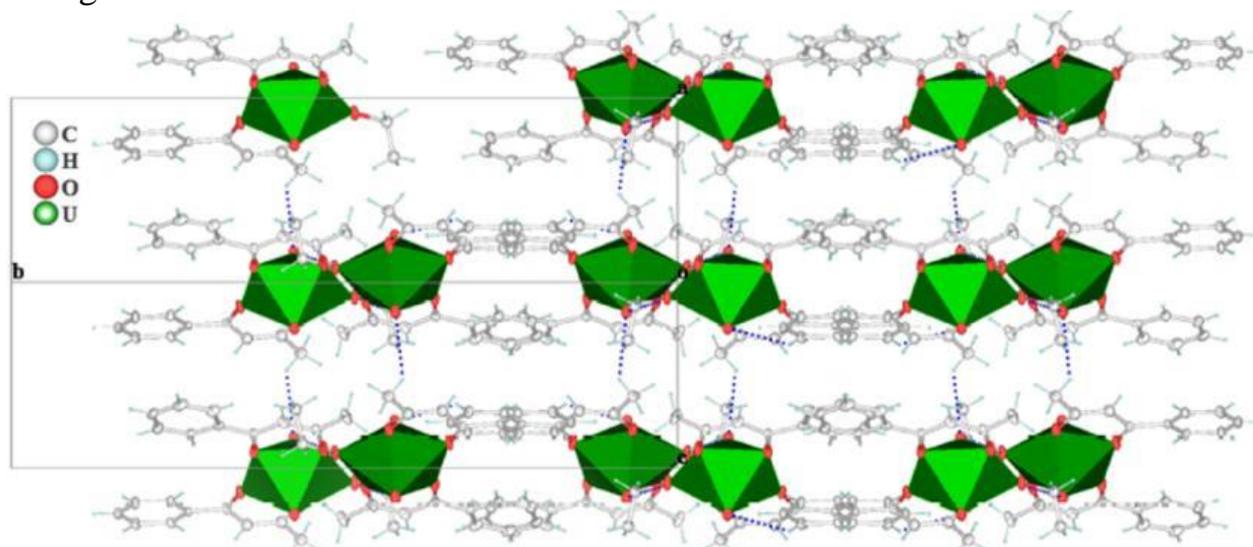


4-rasm.  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$  ning molekulyar tuzilishi.

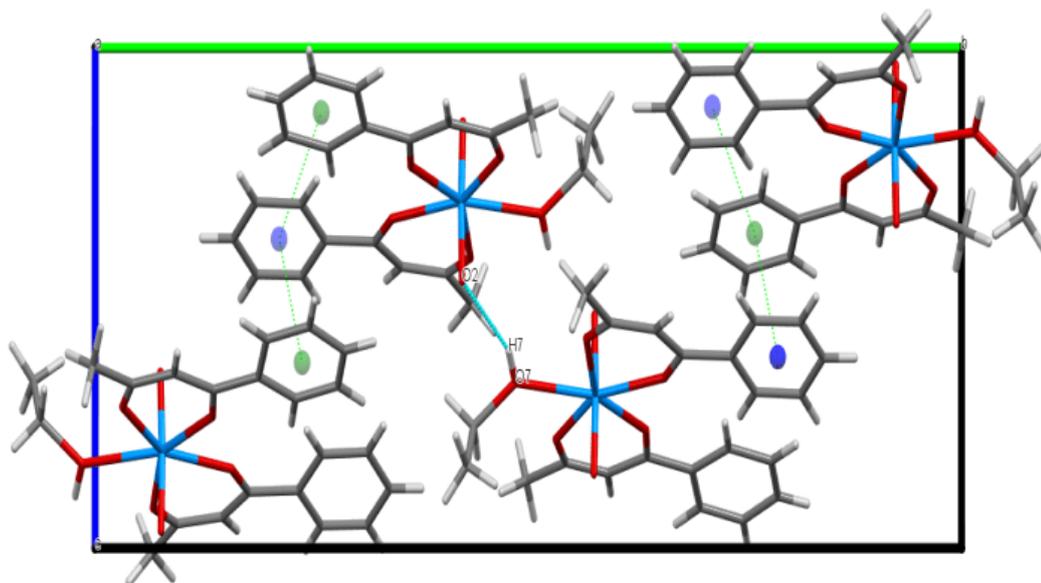
Ulardan bittasi solvat etanol, ikkitasi okso guruh va ikkita bidentat 1-fenil-1,3-butandion ligandlariga tegishli bo‘lib, buzilgan beshburchakli bipiramida geometriyasini namoyon qiladi (5-rasm). Koordinatsiyalangan ligand molekulasining kislorod atomi ekvatorial,  $UO_2^{2+}$  ning kislorod atomi esa aksial pozitsiyani egallaydi. Molekula a-o‘qqa nisbatan vodorod atomlarini hisobga olmagan holda deyarli bir tekislikda yotadi. Kompleksning kristall qadoqlanishida bitta tashqi molekulyar  $[O7—H7 \cdots O2 = 3.246 (10)]$ ; simmetriya kodi: 1-x,1-y,1-z]

va ikkita ichki molekulyar [C1—H1···O4 2.708 (12); C11—H11···O6 2.745 (9)] vodorod bog‘lari mavjud. Qo‘shimcha  $\pi - \pi$  ta‘sirlar qo‘shni molekullarning aromatik halqalari orasida vujudga keladi.  $\pi - \pi$  bog‘ uzunligi  $Cg1 \cdots Cg2 = 3.900$  (6) Å [simmetriya kodi: (i)  $-1+X, Y, Z$ ], halqa siljishi  $1.577$  Å va  $Cg2 \cdots Cg1 = 3.765$  (6) Å [simmetriya kodi: (ii)  $1/2+X, 1/2-Y, 1/2+Z$ ], halqa siljishi  $1.035$  Å ga teng (6-rasm). Mazkur bog‘larning mavjudligi molekulaning uch o‘lchamli fazoda mustahkam joylanishini ta‘minlaydi.

Birikmalar monokristallaridagi molekullararo ta‘sirlarning miqdoriy baholash va bu o‘zaro ta‘sirlar ulushlarini kristallar taxlanishiga va barqarorligiga ta‘sirini o‘rganish uchun Hirshfeld sirtining tahlili Crystal Explorer dasturi yordamida amalga oshirildi.



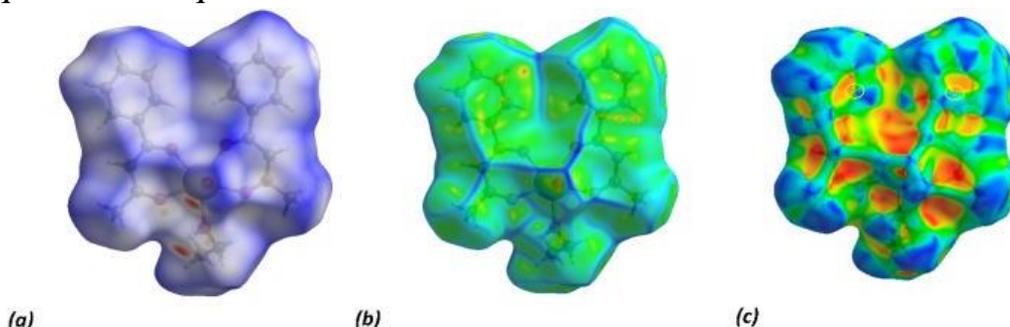
**5-rasm. Kompleks  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ning molekulyar qadoqlanishida b-o‘q bo‘ylab beshburchakli bipiramida geometriyasini ko‘rinishi.**



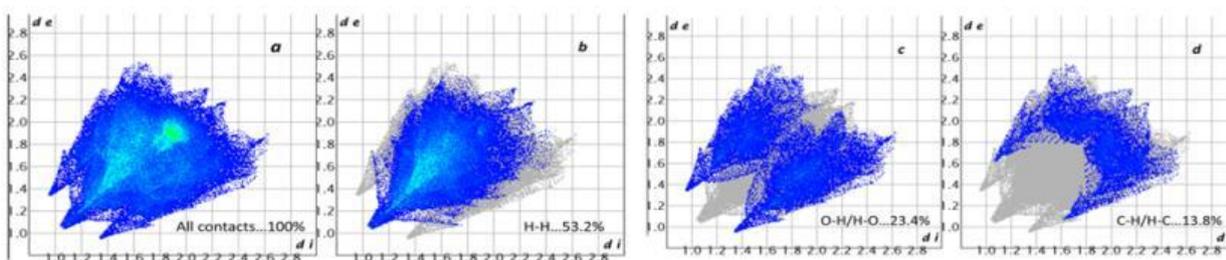
**6-rasm. Kompleks  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ning kristall strukturasiidagi o‘zaro ta‘sirlarning ko‘rinishi. O—H···O vodorod bog‘ ko‘k,  $\pi - \pi$  ta‘sirlar yashil uzunq chiziqlar bilan ko‘rsatilgan.**

Hirshfeld yuzasi tasvirlarida molekullardagi atomlarning o‘zaro ta’siri Van-der-Vaals radiuslari yig‘indisiga nisbatan uch xil holatda joylashganligini ko‘rishimiz mumkin. Masalan, Van-der-Vaals ta’sirlar uzunroq bo‘lsa ko‘k yoki yashil, teng bo‘lsa oq, qisqaroq bo‘lsa qizil rangga ega bo‘ladi.  $d_{norm}$  tasvirlari ustida qizil rangda ko‘rsatilgan soha molekullararo vodorod bog‘lariga tegishli bo‘lgan atomlar joylashgan sohani ko‘rsatadi. Kuchli o‘zaro ta’sirni ko‘rsatadigan qizil dog‘lar etanolning gidroksil guruhidagi vodorod atomida ham, shuningdek, qo‘shni molekulada uranil ionidagi kislorod atomida ham uchraydi (7a-rasm). Molekulalarda  $\pi - \pi$  mavjudligi vodorod bog‘lar bor yoki yo‘qligini aniqlash uchun HS tahlilidagi shakl indeksi tasvirlari qo‘llaniladi. Sirtida qirralari bilan bir-biriga tegib turgan ko‘k va qizil uchburchaklarning mavjudligi (7c-rasm) molekula tarkibida  $\pi - \pi$  ta’sir borligini anglatadi. HS tahlilidagi egrilik yuzasi tasviridan  $\pi - \pi$  ta’sirning mavjudligini, molekullarning har ikki tomonining yuqori qismidagi ko‘k kontur bilan chegaralangan tekis ikkita mintaqalarga bo‘linganidan ham bilish mumkin (7b-rasm).

Kompleksning Xirshfeld sirt tahlili va ikki o‘lchovli barmoq izi grafigi natijalari shuni ko‘rsatadiki, H...H o‘zaro ta’siri  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  kristallining taxlanishiga eng ko‘p hissa qo‘shadi va u 53,2 % ga teng. Keyingi o‘rinni O...H/H...O va C...H/H...C o‘zaro ta’sirlari egallaydi, ular mos ravishda 23,4 % va 13,8 %ni tashkil etadi (8-rasm). Shuningdek, kam ulush bilan C...C (8.6 %), O...C/C...O (0.8 %) va O...O (0.1 %) bog‘lanishlar ham aniqlandi. Barmoq izi sohasidagi C...C ta’sirlar  $\pi - \pi$  bog‘lanishga tegishli, ularni tasvir markazidagi ko‘k-yashil rangli tarqoq nuqtalardan aniqlash mumkin.



7-rasm.  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  kompleksning (a)  $d_{norm}$ , (b) egrilik va (c) shakl indeksi bo‘yicha xaritalangan uch o‘lchamli Hirshfeld yuzasi.

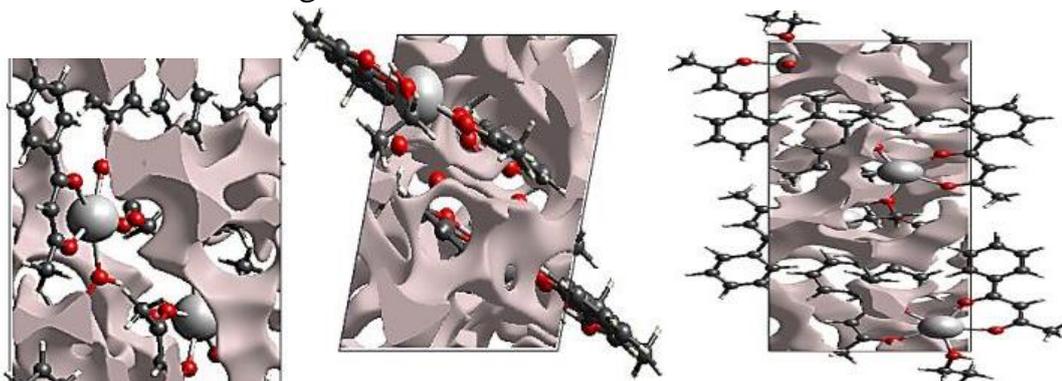


8-rasm. Kompleks  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ ning ikki o‘lchamli barmoq izlari sohasi.

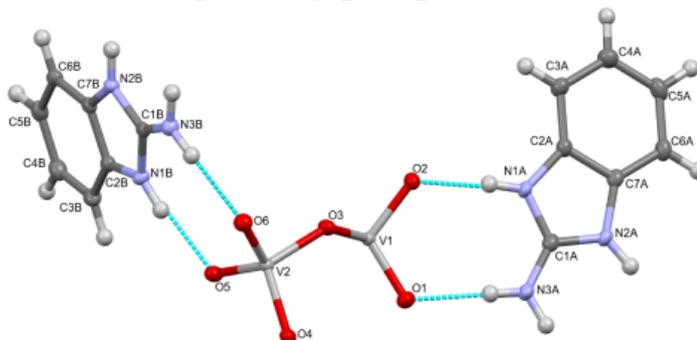
$[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  kompleks birikmaning zich kristall qadoqlanishga ega yoki yo‘qligini tekshirish uchun bo‘shliq tahlili (Void analysis) o‘tkazildi.  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  kompleksning kristall qadoqlanishdagi elementar yacheyka bo‘shlig‘ining hajmi  $215.47 \text{ \AA}^3$  ni tashkil qilib, bu bo‘shliqlar hajmining 9,64 %ni

egallaydi (9-rasm). Bo‘shliq hajmining umumiy hajmga nisbatan kichik foiz ko‘rsatkichga ega ekanligidan, kompleks birikma molekulari zich qadoqlangan deb xulosa qilish mumkin.

Bis(2-aminobenzimidazolium) *catena*-[metavanadate(V)] deb nomlangan, tarkibi  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  bo‘lgan kompleks birikmaning kristall va molekulyar tuzilishi ilk marta RST usulida aniqlandi. Ushbu kristallar monoklinik singoniyaga ega bo‘lib, fazoviy guruhi  $P2_1/c$ . Elementar yacheykasi parametrlari quyidagicha: fazoviy guruhi  $P2_1/c$ ,  $a=4.882 \text{ \AA}$ ,  $b=16.826 \text{ \AA}$ ,  $c=22.435 \text{ \AA}$ ,  $\alpha =90^\circ$ ,  $\beta=90.68^\circ$ ,  $\gamma =90^\circ$ ,  $V=1842.74 (5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $T=100 \text{ K}$ . Kompleks birikmaning molekulyar strukturasi 10-rasmda keltirilgan.



9-rasm.  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$  kompleksning  $[001]$ ,  $[010]$  va  $[100]$  bo‘ylab sirt bo‘shliqlarining qadoqlanishi.

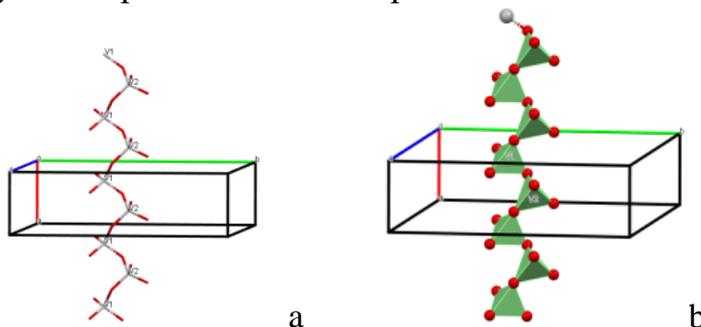


10-rasm. Kompleks  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  ning molekulyar tuzilishi.

Kompleksning kristall strukturasi asimetrik qismi ikki molekula benzimidazol kationi (10-rasmda A va B harflar bilan belgilangan) va polimerlangan metavanadat anionidagi ikkita vanadiy hamda oltita kislorod atomlaridan tashkil topgan. Kation molekulari deyarli tekislikda joylashadi og‘ishning o‘rtacha kvadrat ildizi (R.M.S.) A uchun  $0.0127 \text{ \AA}$ , B uchun  $0.0064 \text{ \AA}$  qiymatga teng) va ularning N—C bog‘lanish uzunligi taqsimotlari tegishli birikmalardagiga o‘xshaydi. Chiziqli zigzag metavanadat  $(V_2O_6)_2$  – zanjir  $a$  o‘qiga parallel bo‘ladi (11a-rasm) va burchakni taqsimlovchi  $VO_4$  tetraedrdan tuzilgan (11b-rasm). Mazkur zanjir uchun qiziq holat shuki, zanjirdagi vanadiy atomlari o‘zaro kislorod atomlari orqali bog‘lanadi, ya’ni O3 va O4 atomlari ko‘prik vazifasini bajaradi. Shuning uchun V—O (ko‘prik atom) bog‘lari uzunligi vanadiyning simmetrik va asimetrik klassik V—O bog‘lariga qaraganda uzunroq.

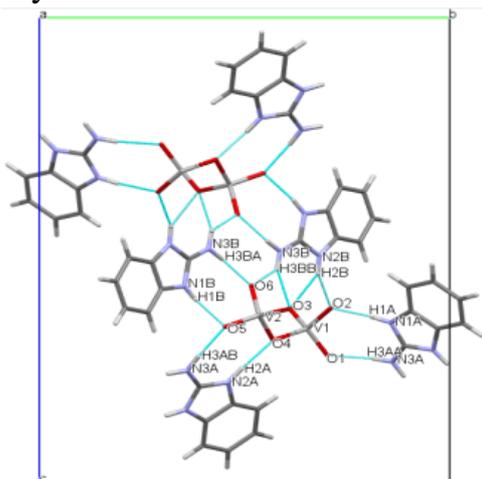
Kompleksni kristall qadoqlaganda NH va  $NH_2$  guruhlar hamda metavanadat zanjirdagi barcha kislorod atomlari orasida murakkab tuzilishli molekulararo N—

H···O klassik vodorod bog‘lar namoyon bo‘ldi (12-rasm). Shuningdek qo‘shimcha qisqa ta’sirlashuvlar (13-rasm) ham mavjud bo‘lib, ular O6 atom va N1B/C1B/N2B/C7B/C2B halqa markazi ( $V2—O6 \cdots Cg4(-1 + x, y, z) = 3.8768$  (16) Å) orasida uch davriy tarmoq tuzilishini hosil qiladi.

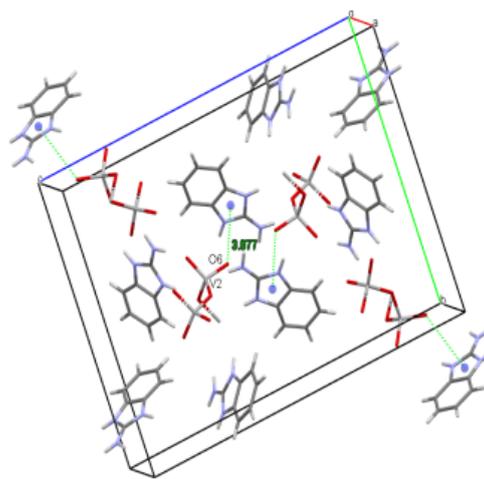


**11-rasm. Kompleks tarkibidagi metavanadat zanjir ( $V_2O_6$ )<sub>2</sub> ning *a* o‘qiga parallel tuzilishi: a) chiziqli zig-zagsimon tuzilish; b) chiziqli zig-zagsimon tetraedr tuzilish.**

Tarkibi  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$  bo‘lgan kompleks birikmaning kristallari ortorombik singoniyaga ega bo‘lib, fazoviy guruhi  $Pna2_1$ . Elementar yacheyka parametrlari quyidagicha:  $a=18.4694(7)$  Å,  $b=7.4171(3)$  Å,  $c=27.2155(14)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=3728$  (5) Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $T=100.45$  K. Kompleks birikmaning molekulyar strukturasi 14-rasmda keltirilgan.



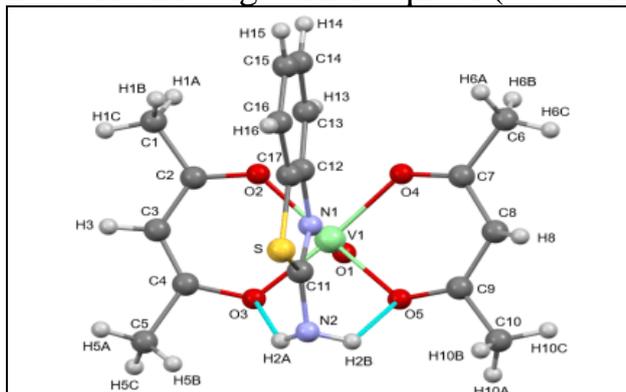
**12-rasm.  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  kompleksning *a* o‘q bo‘ylab kristall tuzilishining ko‘rinishi. N—H···O vodorod bog‘lari ko‘k nuqtali chiziqlar shaklida ko‘rsatilgan.**



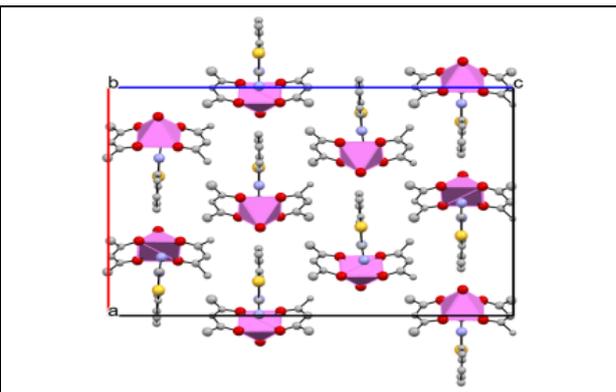
**13-rasm. Kompleksning kristall tuzilishidagi  $V2—O6 \cdots Cg4$  ta’sirlarning ko‘rinishi.**

Kompleksning asimmetrik qismi vanadil, ikkita 2,4-pentandion va 2-aminobenzotiazol molekularidan tashkil topganligi va kuchli vodorod bog‘lar orqali bog‘langanligini ko‘rish mumkin. Markaziy atomni beshta kislorod atomlari qurshab turadi va natijada kompleks kristall tuzilishi kvadrat piramida geometriyasiga ega bo‘ladi (15-rasm). Bitta kislorod atomi simmetrik, to‘rttasi esa asimmetrik bo‘lib, ligand AcAc molekulari bilan bidentat koordinatsiyalangan. Kompleks kristall strukturasi qadoqlanishida vanadil atsetilatseton molekulari ekvatorial, 2-aminobenzotiazol molekulari esa aksial holatda joylashgan. Shu sababli ABT molekulari o‘zaro parallel zanjir tuzilishli diketon qismlari orasidagi bo‘shliqlarni to‘ldirib, deyarli chiziqli shaklni oladi. Kompleks tarkibida oltita

kuchli vodorod bog‘lanish mavjud bo‘lib, bu kristallning uch o‘lchamli tuzilishini mustahkamlashga xizmat qiladi (16-rasm).

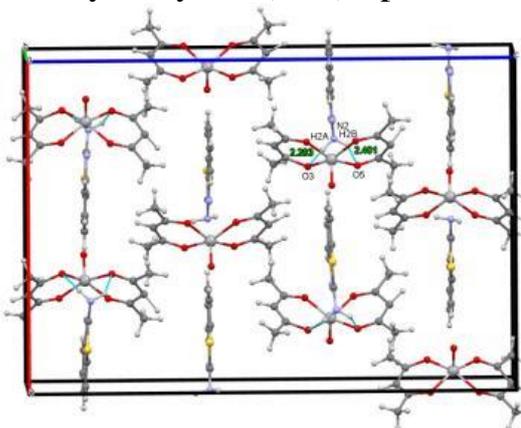


**14-rasm. VO(AcAc)<sub>2</sub>(ABT) tarkibidagi atomlarning 3D ko‘rinishi va raqamlanishi.**

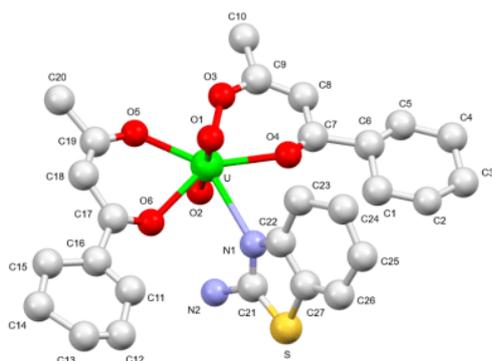


**15-rasm. [VO(AcAc)<sub>2</sub>(ABT)]ning molekulyar qadoqlanishida b-o‘q bo‘ylab kvadrat piramida geometriyasini ko‘rinishi.**

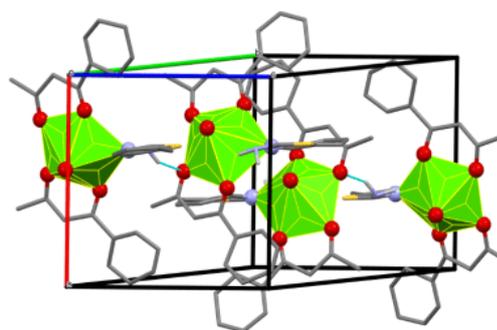
Tarkibi [UO<sub>2</sub>(BNA)<sub>2</sub>ABT] bo‘lgan kompleks birikma monoklinik singoniyaga ega bo‘lib, fazoviy guruhi  $P2_1/c$  elementar yacheyka ( $Z=4$ ) parametrlari quyidagicha:  $a = 9.948(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.888(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.649(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.09(3)^\circ$ ,  $V = 2636.1(12) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $T=293$ . Kompleks birikmaning struktur tuzilishida U atomini yettita donor atomlar qurshab turadi: ulardan to‘rtta kislorod atomlari bidentat bog‘langan BNA molekulalariga, ikkita kislorod atomi uranil ionining okso guruhiga va bitta azot atomi 2-aminobenzotiazol molekulasiga tegishli (17-rasm). Markaziy atomning koordinatsion soni yettiga teng bo‘lib, ulardan beshtasi metal ioniga nisbatan ekvatorial tekislikda, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> ikkita simmetrik kislorod atomi esa aksial tekislikda yotadi.



**16-rasm. [VO(AcAc)<sub>2</sub>(ABT)]ning kristall strukturasiidagi o‘zaro ta’sirlarning ko‘rinishi.**



**17-rasm. [UO<sub>2</sub>(BNA)<sub>2</sub>ABT]ning molekulyar tuzilishi.**

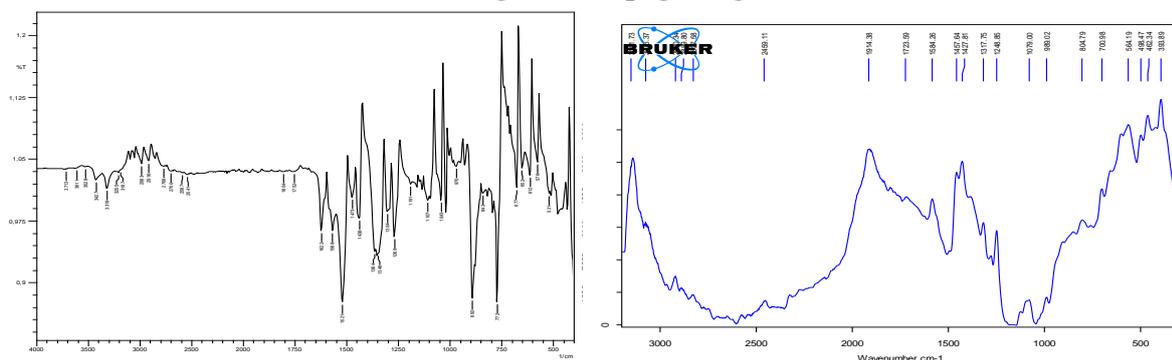


**18-rasm. [UO<sub>2</sub>(BNA)<sub>2</sub>ABT]ning molekulyar qadoqlanishida b- o‘q bo‘ylab beshburchakli bipiramida geometriyasini ko‘rinishi.**

Shu sababli kompleks birikma buzilgan beshburchakli bipiramida geometriyasini namoyon qiladi (18-rasm). Asimmetrik qism ikki molekula BNA,

uranil ioni va bir molekula ABT molekularidan tashkil topgan. Bundan tashqari, kristall qadoqlanishda bitta tashqi molekular [ $N_2—H_2A \cdots O_5 = 2.408$  (9) va ikkita ichki molekulyar [ $C_1—H_1 \cdots O_4 = 3.227$  (12);  $C_{11}—H_{11} \cdots O_6 = 3.239$  (9)] vodorod bog‘lari mavjud. Qo‘shimcha  $\pi-\pi$  ta‘sir aromatik halqalari orasida vujudga keladi va molekulani uch o‘lchamli fazoda mustahkam joylanishini ta‘minlaydi.

Ligandlar donor atomlarining markaziy atomga bog‘lanish xususiyatini aniqlash uchun sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektrlari asosiy (BNA, AcAc) hamda qo‘shimcha ligandlar IQ-spektrlari bilan solishtirildi. Umumiy formulasi  $[UO_2(BNA)_2L^2]$  va  $[UO_2(AcAc)_2L^2]$  bo‘lgan (bu yerda  $L^2 = MAB, MBT, ABI, ABT, AFBI, FBI$ ) aralash ligandli komplekslarning IQ-spektrlari tahlil qilinganda ligandlarga xos bo‘lgan deyarli barcha tebranish chastotalar saqlanib qolingani, faqat ular o‘zlarining qiymatlari va shaklini qisman o‘zgartirgan. Asosiy o‘zgarish geterohalqadagi  $\nu_s(C=N)$  va asosiy liganddagi  $\nu(C-O)$  guruhlarida ketib, uning qiymati  $32-45 \text{ cm}^{-1}$  ga oralig‘ida o‘zgargan. Shuni ta‘kidlash kerakki, kompleks birikmalarda  $1650-1550 \text{ cm}^{-1}$  sohada intensiv tebranish chiziqlarining bo‘lishi  $L^2$  geterohalqasidagi  $C=N$  guruhi hamda BNA, AcAc dagi  $C=O$  guruhi bergan valent tebranishlarga ham tegishli bo‘lishi mumkin (19-rasm). Ligand spektrida mavjud bo‘lmagan  $894-913 \text{ cm}^{-1}$ ,  $462-478 \text{ cm}^{-1}$  va  $426-447 \text{ cm}^{-1}$  sohalarda  $U=O$ ,  $U-O$  va  $U-N$  bog‘lariga tegishli bo‘lgan yutilish chiziqlarining kuzatilishi markaziy atom BNA, AcAc molekulasidagi protonlangan  $C=O$  guruhidagi kislorod atomi bilan valent, ikkinchi  $C=O$  guruhi va imidazole hamda tiozol halqalaridagi azot atomi bilan koordinatsion bog‘ hosil qilganligini ko‘rsatadi.



**19-rasm.  $[UO_2(BNA)_2ABI]$ ning IQ- va raman spektri.**

Umumiy formulasi  $[VO(AcAc)_2L^2]$  bo‘lgan komplekslarning IQ-spektrlari tahlil qilinganda asosiy o‘zgarish  $\nu(C-O)$  hamda  $\nu_s(C=N)$  guruhlarida bergan tebranish chastotalarida ketishi kuzatildi. Kompleks tarkibida ligandda mavjud bo‘lmagan  $V-O$  va  $V=O$  bog‘lanish spektrlari  $727$ ,  $760$  va  $883 \text{ cm}^{-1}$  sohalarda qayd etildi.

Olingan kompleks birikmalarning termik barqarorligini aniqlash uchun differensial termik tahlil ham o‘tkazildi. Tarkibi  $[UO_2(BNA)_2MBT]$  bo‘lgan kompleks birikmaning termik parchalanishi asosan uch bosqichda boradi. Birinchi bosqich –  $145-240 \text{ }^\circ\text{C}$ , ikkinchi bosqich –  $245-320 \text{ }^\circ\text{C}$ , uchinchi bosqich –  $320-900 \text{ }^\circ\text{C}$  oralig‘ida kechadi. Asosiy massa yo‘qotilishi ikkinchi bosqichda ketib, unda  $43 \%$  kompleks birikma parchalanadi. Ushbu harorat oralig‘ida organik ligandlar,  $CO_2$ , aren, alkenlar ajralib chiqadi. Termoliz jarayonining oxirgi mahsuloti metall oksidlar hisoblanadi. Kompleks birikmalarning termik parchalanishi dastlabki haroratiga qarab metallokomplekslarning termik barqarorligi quyidagi qatorda kamayib borishi aniqlandi:  $[UO_2(BNA)_2ABI] < [UO_2(BNA)_2MBT] < [UO_2(BNA)_2ABT]$ . Uranil va

vanadilli kompleks birikmalarning termik barqarorligi o‘zaro taqqoslanganda barqarorlik quyidagi tartibda ortishi kuzatildi:  $VO^{2+} < UO_2^{2+}$ .

Olingan vanadiyli kompleks birikmalarning antimikrob faolligini o‘rganish shuni ko‘rsatdiki, ligandga nisbatan sinovdan o‘tkazilgan vanadiyli kompleks birikmalar o‘rtachadan yuqori samaradorlik bilan bakteriya va zamburug‘larga qarshi faollik namoyish qildi. Bu holat o‘rganilayotgan moddalar tarkibida mikroorganizmlar o‘shishini ingibitsiya qiluvchi faol birikmalar mavjudligini ko‘rsatadi.

## XULOSALAR

1.  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  ning  $\beta$ -diketon hosilalari asosida 19 ta kompleks birikmalari ilk bor sintez qilindi, ularning tarkibi va tuzilishi element, rentgenofluyurimetrik, SEM-EDX, RST, RFA, IQ-, raman spektroskopiya usullari yordamida aniqlandi.

2. Kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida 1-phenyl-1,3-butandion ligandining elektron tuzilishlari tadqiq etildi va uranil ioni bilan ustunroq koordinatsiyalovchi elektronodonor markazlar aniqlandi. Metallkompleks birikmalarda koordinasion bog‘lanishlar hosil bo‘lishida BNA ligandining kislorod atomi hisobiga bidentatlikni namoyon qilishi taklif qilindi. Vanadil komplekslarining qozg‘algan holatga o‘tish energiyalari solishtirib ko‘rilganda,  $[VO(AcAc)_2FBI] < [VO(AcAc)_2MBT] < [VO(AcAc)_2AFBI]$  qatorda kompleks birikmalarining energiyalari ortib borishi va barqarorligi yuqoriroq bo‘lishi aniqlandi.

3. Ilk bor RST usulida  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$ ,  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$  va  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ larning kristall hamda molekulyar tuzilishlari isbotlandi. Uranil komplekslari uchun beshburchakli bipiramida, vanadil komplekslari uchun esa tetraedr va kvadrat piramida shakldagi koordinatsion birikmalar hosil bo‘lishi aniqlandi. Polimer kompleks  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  da metavanadat zanjirining zigzag tuzilishi kuzatildi.

4. Komplekslarning kristall tuzilishi sirti yuzasigi faol markazlar aniqlandi hamda molekulalararo o‘zaro ta’sirlarda asosiy ulushlar  $H \cdots H$  (53.2 %),  $O \cdots H/H \cdots O$  (23.4 %),  $H \cdots C/C \cdots H$  (19.9 %) atomlari orasidagi ta’sirlarga mos kelishi kuzatildi. Umumiy sirt yuzasi va hajmi  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$  kompleksida eng katta, mos ravishda  $S=1100,52 \text{ \AA}^2$ ,  $V=2234.55 \text{ \AA}^3$  ga tengligi aniqlandi.

5. Dastlabki ligandlar va sintez qilingan kompleks birikmalarning termogrammlaridagi endo- hamda ekzoeffektlarning hosil bo‘lish sabablari aniqlanib, termik destruksiya mahsulotlari identifikatsiyalandi, shuningdek, komplekslarning termik parchalanishi mahsulotlari va bosqichma-bosqich borishi ko‘rsatildi. Uranil va vanadilli kompleks birikmalarning termik barqarorligi o‘zaro taqqoslanganda barqarorlik quyidagi tartibda ortishi kuzatildi:  $VO^{2+} < UO_2^{2+}$ .

6. Komplekslar  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$ ,  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  ning ligandlarga nisbatan yuqori antimikrob faollikni namoyon qilishi aniqlandi. BNA, AcAc va N-tarkibli geterotsiklik ligandlar yordamida sanoat oqova suvlari tarkibidagi uran ionlarini aniqlash uchun miqdoriy tahlil usuli Navoiy KMK laboratoriya sharoitida ishlab chiqildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc. 03/30.12.2019. К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ АКАДЕМИИ  
НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ЖАББОРОВА ХОЛИДА АБДУСАЛОМ КИЗИ**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  С ПРОИЗВОДНЫМИ  $\beta$ -ДИКЕТОНОВ**

02.00.01 - Неорганическая химия

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

Ташкент - 2025

**Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2024.2.PhD/K748.**

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан.

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

**Научный руководитель:** **Даминова Шахло Шариповна**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** **Умаров Бако Бафоевич**  
доктор химических наук, профессор

**Ибодуллоева Мавжуда Ибодуллоевна**  
кандидат химических наук, доцент

**Ведущая организация:** **Ташкентский фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится « 15 » март 2025 г. в « 11<sup>00</sup> » часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871)246-07-88, faks: (+99871) 246-02-24; e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирована за №13). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871) 246-07-88, (+99871) 227-12-24.

Автореферат диссертации разослан « 20 » февраль 2025 г.  
(протокол рассылки №7 от « 11 » февраль 2025 г.).

**З.А. Сманова**  
Председатель Научного совета по  
присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

**Н.Х. Кутлимуротова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

**Ш.А. Кадирова**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
учёных степеней, д.х.н., профессор

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире развитие наукоемких производств требует создания различных многофункциональных материалов. Беспрецедентное использование ряда координационных соединений ионов уранила в качестве ядерного топлива, а также наличие высоких фармацевтических свойств ионов ванадила позволяет использовать их в различных областях современной науки и техники. В частности, большое практическое значение имеет использование комплексных соединений уранила для ядерного топлива, переработки ядерных отходов, ядерной медицины, производства медицинских диагностических приборов на основе рентгеновской визуализации, процесса катализа, радиометрии и других целей.

В мире проводится множество исследований по изучению состава, строения и свойств производных  $\beta$ -дикетонных и их комплексных соединений, образующихся с ионами уранила, ванадила. В связи с этим создание оптимальных условий синтеза комплексных соединений производных  $\beta$ -дикетона с ионами уранила, ванадила, обладающих необычным строением и функциями, изучение зависимости от различных факторов, в том числе от природы металлов и заместителей лиганда, определение природы лиганда, а также координации лиганда с центральным ионом, характера связи, физико-химических и биологических свойств имеет большое научное значение.

В Республике большое внимание уделяется внедрению научно обоснованной системы управления промышленными предприятиями и мерам по охране окружающей среды путем применения инновационных технологий, способных соответствовать требованиям мирового стандарта. В частности, в нашей стране проводится ряд научных исследований с целью создания новых методов определения и разделения ионов уранила и ванадила, а также проводятся ряд научных исследований по повышению их чувствительности за счет совершенствования существующих методов. В «О стратегии развития Нового Республики Узбекистан на 2022-2026 годы»<sup>1</sup> поставлены задачи «поднятия производства на новый уровень качества, интенсификации производства готовой продукции в условиях глубокой переработки местных сырьевых ресурсов. В связи с этим, важно создать селективные методы определения и разделения ионов уранила, ванадила с использованием комплексообразующих свойств

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 30 октября 2019 года № ПП-5863 «Об утверждении Концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года», от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и

---

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

повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», от 12 августа 2020 года № ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химии и биологии», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В ведущих научных центрах мира проводятся исследования по синтезу, определению пространственной структуры и биологической активности комплексов  $\beta$ -дикетона и его производных с ионами уранила и ванадила. В этом направлении в научно-исследовательских работах Dang, Haider, Hernandez, Okeya, Zou, Zhang, Yang, Xing, Hon, Lennartson, Chen, Jung, Cvrtila, Perdih, Doring, Ainscough, Al-Anber, Aliabadi, Smith, Ishaque Khan, Wutkowskiy, Tyrselova, Roman, Wang, Chang, Li, Takaо и Ikeda синтезированы моно- и полиядерные металлокомплексы и определены кристаллические структуры  $\beta$ -дикетона и его производных. Также в результате 30-летней значительной научно-исследовательской работы ряда ученых, в том числе Wang и Zhanglar, был проведен ряд исследований по синтезу, строению, составу и свойствам соединений уранила с различными органическими лигандами.

В нашей республике исследования в области синтеза, свойства, а также структур комплексных соединений выполнены рядом учёных, таких как академики Н.А.Парпиев и Б.Т.Ибрагимов, профессора Х.Т.Шарипов, Б.Б.Умаров, А.А.Шабилолов, Т.А.Азизов, Ш.А.Кадилова, З.Ч.Кадилова, Ж.М.Ашуров, А.Б.Ибрагимов и другие.

В то же время анализ литературных источников показывает, что, несмотря на масштабные экспериментальные результаты по анализу комплексных соединений производных  $\beta$ -дикетона с ионами уранила и ванадила, смешаннолигандные комплексные соединения этих ионов с  $\beta$ -дикетоном и его производными изучены недостаточно. Поэтому синтез комплексных соединений на основе  $\beta$ -дикетона и его производных, определение их физико-химических свойств и биологической активности приобретает особое значение.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательской работы Института общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан в рамках научного исследования на тему “Разработка теоретических основ в области неорганической и физической химии для создания технологий нового поколения комплексных металлоорганических соединений, имеющих важное значение для народного хозяйства” (2020-2024 гг.).

**Целью исследования** является синтез координационных соединений ионов уранила и ванадила на основе производных  $\beta$ -дикетона, определение их состава и структурных свойств.

**Задачи исследования:**

синтез моно- и смешаннолигандных координационных соединений ионов уранила и ванадила с с 2,4-пентандионом (асас) и 1-фенил-1,3-бутандионом (BNA);

определение комплексообразования, структурных особенностей, природы химической связи и фундаментальных закономерностей «состав-структура-свойство» для полученных комплексов с помощью современных физико-химических методов;

расчет электронного строения, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности квантово-химическими методами комплексных соединений ионов  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  на основе BNA и AcAc;

разработка методов количественного анализа и лабораторных испытаний в промышленных условиях для обнаружения ионов металлов.

**Объектами исследования.** ионы  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ , 2,4-пентандион (асас) и 1-фенил-1,3-бутандион (BNA), 2-амино-1-метилбензимидазол (МАБ), 2-аминобензтиозол (АБТ), 2-аминобензимидазол (АБИ), 2-(2-аминофенил)-1Н-бензимидазол (АФБИ), 2-(фенилметил)-1Н-бензимидазол (ФБИ)..

**Предметом исследования** являются определение состава, строения, физико-химических свойств производных  $\beta$ -дикетона и их комплексных соединений с ионами уранила и ванадила.

**Методы исследования.** В диссертации использованы элементный, рентгенофазовый (РФА), рентгенофлуоресцентный (XRF), дифференциально-термический (TG, DTA, DSK), рентгеноструктурный (РСА) анализы, сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDX), флуоресцентный анализ, ИК-, Раман-спектроскопия, современные методы квантово-химических вычислений.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые синтезировано 19 новых комплексных соединений ионов  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  с производными  $\beta$ -дикетона и N, S-содержащими органическими лигандами;

при помощи квантово-химических методов были определены геометрические и энергетические параметры лигандов и синтезированных комплексных соединений, а также распределение зарядов на атомах, их геометрия и реакционная способность. Для уранил-содержащих комплексов было установлено, что значение  $\Delta E$  равно -1,73 эВ, а для ванадил-содержащих комплексов значения  $\Delta E$  составили -4,32, -4.37 и -4.46 эВ;

состав, структура, физико-химические свойства и закономерности координации ионов металлов с донорными атомами лигандов в синтезированных новых комплексных соединениях с молярным соотношением металл:лиганд  $M:L=1:2$  для монолигандных комплексов и  $M:L1:L2=1:2:1$  для гетеролигандных комплексов были установлены методами элементного анализа, РСА, ДТА, спектроскопии;

установлена зависимость термических свойств синтезированных новых комплексов от природы металла и лиганда. Показано, что термическая стабильность комплексных соединений возрастает в рядах лигандов  $AB1 < MAB < ABT < MBT < FBI < AFBI$  и металлов  $VO^{2+} < UO_2^{2+}$ ;

рентгеноструктурным анализом впервые установлено, что комплексы состава  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$  и  $[UO_2(BNA)_2ABT]$  имеют пятиугольную бипирамидальную геометрию, полимерный комплекс  $[V_2O_6]_n(AB1)_2$  – тетраэдрическую, а комплекс  $[VO(AsAc)_2ABT]$  – квадратную пирамидальную геометрию;

при анализе поверхности Хиршфельда наблюдались эффекты  $H \cdots H$ ,  $O \cdots H/H \cdots O$  и  $C \cdots C$  и определялись энергии межмолекулярного взаимодействия;

на основе поверхности и картирования электронной плотности синтезированных кристаллов определено, что площадь поверхности и объем пустот молекулы составляют не более 10%.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны оптимальные условия синтеза моно-и смешанных лигандных комплексных соединений ионов  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  на основе  $AsAc$ ,  $BNA$ ;

доказано пространственная структура и все кристаллографические величины соединений  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ ,  $[V_2O_6]_n(AB1)_2$  и  $[VO(AsAc)_2(ABT)]$  и включены в международную базу Cambridge Crystallographic Data Center для использования в синтезе аналогичных соединений;

разработан метод количественного анализа уранил ионов из промышленных сточных вод с использованием  $BNA$ ,  $AsAc$  и  $N$ -содержащих гетероциклических лигандов, путем их осаждения в виде комплексных соединений, а также применен при анализе технологических вод в условиях лаборатории Навоийского ГМК.

**Достоверность полученных результатов** обоснована современными методами исследования, такими как элементный, SEM-EDX, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализы, термический, флуоресцентный анализ, ИК-, рамановская спектроскопия, квантово-химические расчеты, выводы сделаны на основе анализа экспериментальных результатов.

**Научная и практическая значимость результатов исследований.** Научная значимость результатов исследования состоит в определении оптимальных условий синтеза и физико-химических свойств комплексных соединений уранила и ванадила с производными  $\beta$ -дикетона, проведением определения состава, строения и свойств новых комплексных соединений на основе современных физико-химических методов исследования и обогащении химии координационных соединений новыми теоретическими материалами.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что кристаллографические данные комплексных соединений, содержащих  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ ,  $[V_2O_6]_n(AB1)_2$  и  $[VO(AsAc)_2(ABT)]$ ,

включены в Cambridge Crystallographic Data Center (Кембриджская кристаллографическая база данных), а также в возможности применения разработанного метода определения и количественного анализа ионов урана в промышленных сточных водах путем осаждения их в виде комплексных соединений для анализа технологических вод в промышленности.

**Внедрение результатов исследования.** На основании полученных научных результатов по синтезу, исследованию состава и структуры координационных соединений  $UO_2^{2+}$ ,  $VO_2^+$  на основе BNA, AcAc:

результаты рентгеноструктурного анализа комплексных соединений состава  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[(V_2O_6)(ABI)_2]$  и  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$  включены в Кембриджский центр кристаллографических данных (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2291372, 2291369, 2413359). В результате химические соединения, включенные в базу данных, позволили использовать предоставленную информацию при синтезе подобных соединений, описывая их структуру;

метод количественного анализа ионов урана из состава промышленных сточных вод и их осаждения в виде комплексных соединений апробирован в технологических растворах АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» (справка №/01-01-07/523 АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» от 23 сентября 2024 года). В результате с помощью этого метода удалось определить уранил-ионы в технологических растворах и сточных водах;

синтезированные комплексные соединения были использованы для для синтеза металлокомплексных соединений, определения их структуры и свойств в рамках фундаментальном проекте ФЗ-20200929348 на тему «Исследование взаимосвязи между строением супрамолекулярных комплексов на основе фенольных кислот и их свойствами защиты растений от абиотических и биотических неблагоприятных воздействий» (справка Академии Наук Республики Узбекистан 4/1255-1814 от 14 августа года 2024 года). В результате, используя фундаментальные закономерности, полученные при изучении методики синтеза, биологической активности, структурного строения, координационного окружения центрального атома и зависимости от природы лигандов металлокомплексных соединений на основе  $\beta$ -дикетонов, были достигнуты высокие результаты в синтезе супрамолекулярных комплексов на основе фенолкарбоновых кислот.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования доложены и обсуждены на 18, в том числе 10 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 23 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 2 в зарубежных журналах (Scopus), рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 118 страниц.

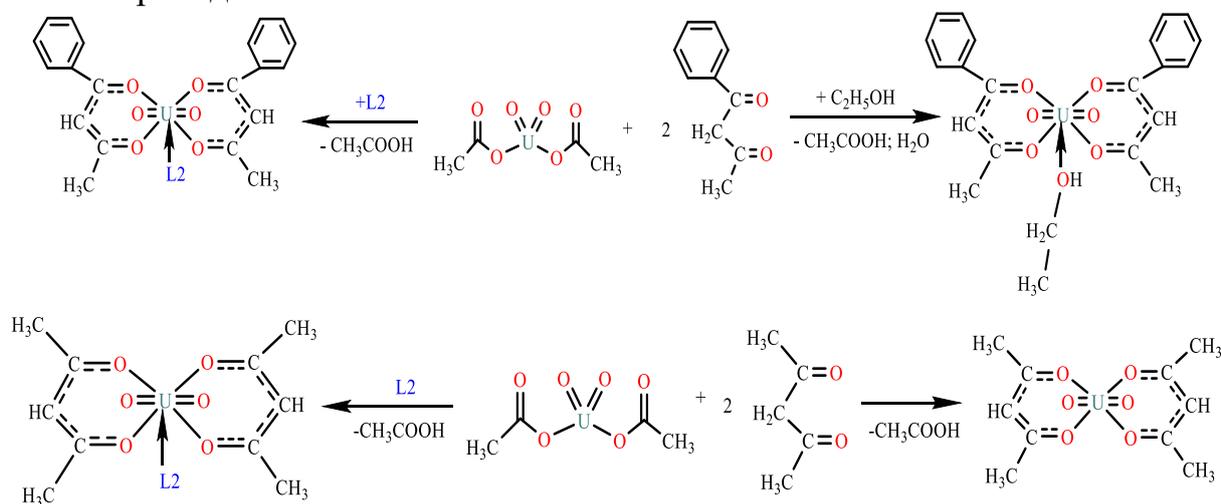
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

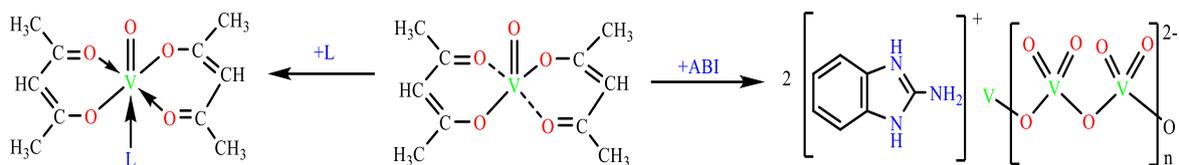
Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, приводятся цели и задачи, объекты и темы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Координационные соединения производных β-дикетон**» проанализированы литературные источники по синтезу, физико-химическим свойствам, строению, биологической активности и областям применения производных β-дикетона и комплексных соединений с их участием. Показано, что 1-фенил-1,3-бутандион и 2,4-пентандион образуют металлокомплексные соединения в качестве органических лигандов, а также перспективны в медицине, фармацевтике и других областях. На основании критического анализа литературных данных определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе диссертации «**Синтез и методы исследования комплексных соединений производных β-дикетон с  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$** » приведены характеристики использованных приборов и реактивов, подходы к методу синтеза соединений, описан синтез комплексных соединений  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  с производными β-дикетона и описаны методы определения их физико-химических свойств. Описаны методы установления структуры, такие как элементный, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК, раман-спектроскопия, флуоресцентный анализ, РФА, РСА, ДТА, ICP-OS, SEM-EDX и др.

Для синтеза монолигандных комплексных соединений ионов  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$  с основными лигандами 1-фенил-1,3-бутандион (BNA) и 2,4-пентандион (AcAc)  $MO_x^{2+}:L1$  были взяты в 1:2 мольном соотношении, тогда как для синтеза комплексных соединений со смешанными лигандами  $MO_x^{2+}:L1:L2$  в 1:2:1. В качестве растворителей использовали воду или 96%-ный этанол соответственно. Реакции синтеза комплексов уранила и ванадил-иона с BNA и AcAc приведены ниже:





Здесь: L2= МАВ, МВТ, АВТ, АВІ, FBI, AFBI; L= MBT, ABT, FBI, AFBI;  
 Синтезированные комплексные соединения нерастворимы в воде, этаноле, менее растворимы в ацетоне, хорошо растворимы в ДМСО, ДМФА, ССl<sub>4</sub> и бензоле. Состав полученных комплексных соединений определен методами элементного, рентгенофлуоресцентного анализа и SEM-EDX. Результаты SEM-EDX показали, что органические лиганды образуют комплексы с ионами металлов, имеется множество пиков, характерных для ионов металлов, а также изменения микроструктуры лигандов (рис.1). Индивидуальность соединений доказана методом РФА, где установлено, что комплексы имеют индивидуальную кристаллическую решетку и отличаются от исходных веществ по межплоскостному расстоянию (рис.2).

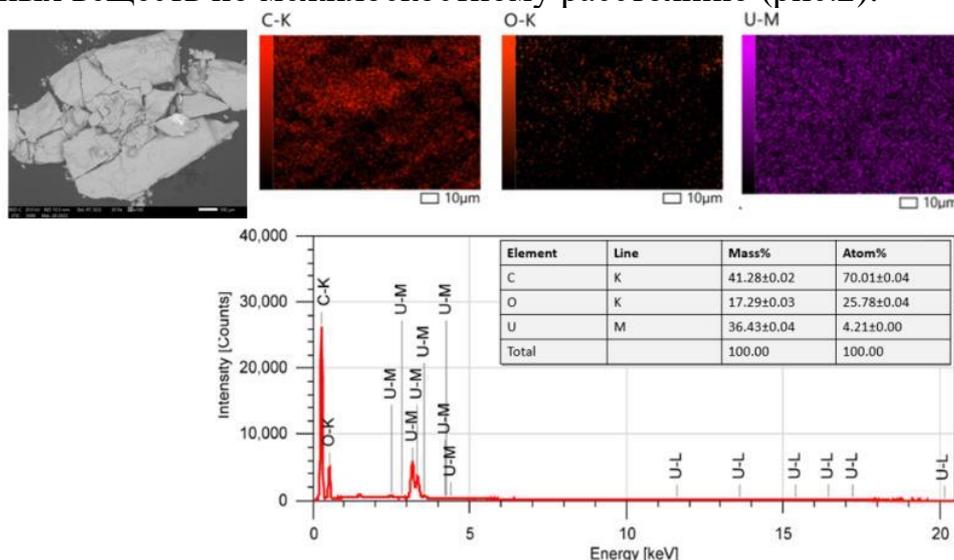


Рис. 1. Результаты анализа микроструктуры, картирования и элементного состава  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ .

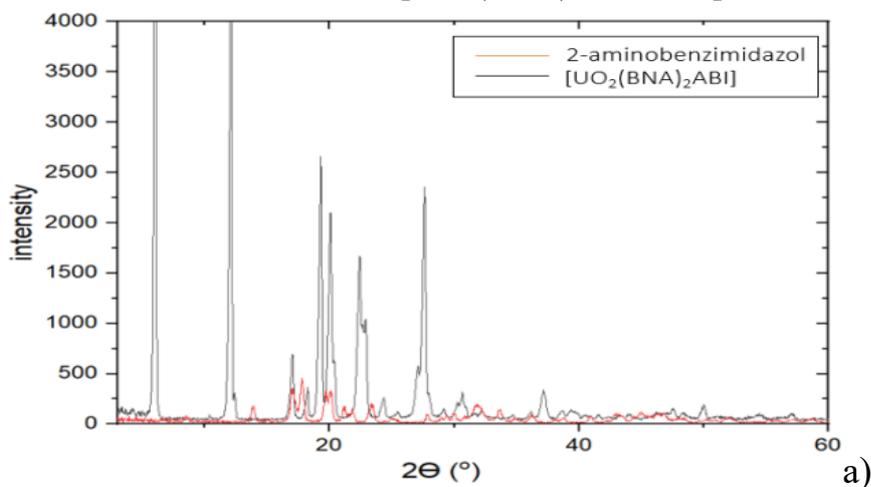
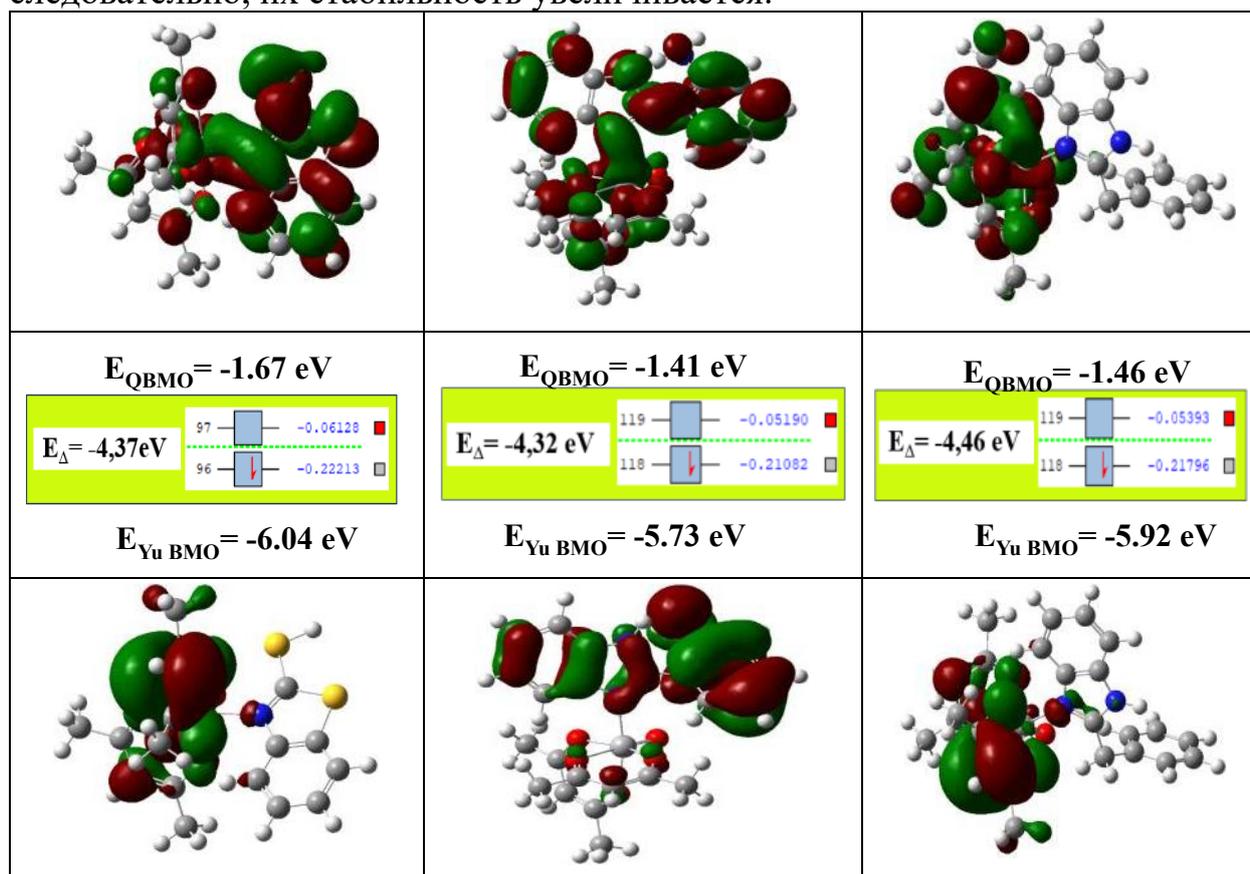


Рис. 2. Рентгенограмма комплекса  $[UO_2(BNA)_2ABI]$  в сравнении с исходным лигандом.

В третьей главе диссертации под названием “Строение и свойства комплексных соединений β-дикетонных с  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$ ” представлены

результаты исследования строения и физико-химических свойств синтезированных комплексных соединений.

Определены электронная и геометрическая структуры полифункциональных лигандов, а также предпочтительные электронно-донорные центры для координации с ионами  $UO_2^{2+}$  и  $VO^{2+}$  (Orca 5.03 и Gaussian View 09). Сравнение результатов квантово-химических расчетов для смешаннолигандных комплексов позволяет достоверно определить акцепторные свойства BNA, асас и донорные свойства AFBI, FBI, MBT. В комплексах заряд эндоциклического атома азота уменьшается из-за перехода неподеленной пары электронов азота на свободные орбитали центрального атома. Для теоретического расчета стабильности смешаннолигандных комплексных соединений ванадил-катиона на основе асас, были проведены расчеты с использованием программ Gaussian 09W и Gauss View 6.0, в результате которых были найдены энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей незанятой молекулярной орбитали (НЗМО). При сравнении энергий перехода комплексных соединений в возбужденное состояние (рис. 3) было установлено, что энергия комплексов возрастает в ряду  $[VO(AcAc)_2FBI] < [VO(AcAc)_2MBT] < [VO(AcAc)_2AFBI]$ , и, следовательно, их стабильность увеличивается.



**Рис. 3. Результаты расчета энергий молекулярных орбиталей комплексов  $[VO(AcAc)_2MBT]$ ,  $[VO(AcAc)_2AFBI]$  и  $[VO(AcAc)_2FBI]$ .**

Состав и структура лиганда BNA и комплекса  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$  были изучены методом квантовохимического расчёта и B3LYP/def2-TZVP в газовой фазе и с учетом влияния различных растворителей. Квантово-химические характеристики, рассчитанные для газовой фазы, такие как энергии высшей

занятой и низшей незанятой молекулярных орбиталей, а также полученные на их основе показатели ( $\eta$ ,  $\sigma$ ,  $\Delta E$ ,  $\chi$  и  $\omega$ ), представлены в таблице 1.

Впервые определена кристаллическая структура комплекса  $[(V_2O_6)(ABI)_2]$ , содержащего N-протонированные катионы 2-аминобензимидазолия и метаванадат-анионы, а также комплексов  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ ,  $[VO(АсАс)_2ABT]$ .

Таблица 1

Квантово-химические параметры BNA и  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$

| Квантово-химические параметры                                    | BNA        |                | $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ |
|------------------------------------------------------------------|------------|----------------|-------------------------|
|                                                                  | Кето-форма | Енольная форма |                         |
| $E_{ВЗМО}, eV$ (НОМО)                                            | -5,808     | -5,784         | -5,468                  |
| $E_{НЗМО}, eV$ (LUMO)                                            | -2,892     | -2,740         | -3,730                  |
| $ \Delta E  = E_{ВЗМО} - E_{НЗМО} (eV)$                          | -2,916     | -3,044         | -1,738                  |
| Потенциал ионизации, $I = -E_{ВЗМО}$ , (эВ)                      | 5,808      | 5,784          | 5,468                   |
| Сродство к электрону, $A = -E_{НЗМО}$ , (эВ)                     | 2,892      | 2,740          | 3,730                   |
| Электроотрицательность, $\chi = (I + A)/2$ (эВ)                  | 4,35       | 4,262          | 4,599                   |
| Химическая жесткость, $\dot{g} = (I - A)/2$ (эВ)                 | 1,458      | 1,522          | 0,869                   |
| Химический потенциал, $\mu p = -(I + A)/2$ (эВ)                  | -4,35      | -4,262         | -4,599                  |
| Химическая мягкость, $\sigma = 1/(2\dot{g})$ (эВ <sup>-1</sup> ) | 0,343      | 0,328          | 0,575                   |
| Индекс электрофильности, $\omega = \mu p^2/\dot{g}$ (эВ)         | 12 978     | 11 934         | 24.339                  |

Комплексное соединение, содержащее  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ , имеет моноклинную сингонию с пространственной группой  $P2_1/n$ , параметры элементарной ячейки ( $Z=4$ ) следующие:  $a= 8.55214$  (16) Å,  $b=26.0026$  (4) Å,  $c=10.3057$  (2) Å,  $\beta= 102.8291$  (19)°,  $V= 2234.56$  (7)Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $T=293$ . В структуре комплекса атом урана окружен семью донорными атомами кислорода, что соответствует семикоординационному окружению (рис. 4).

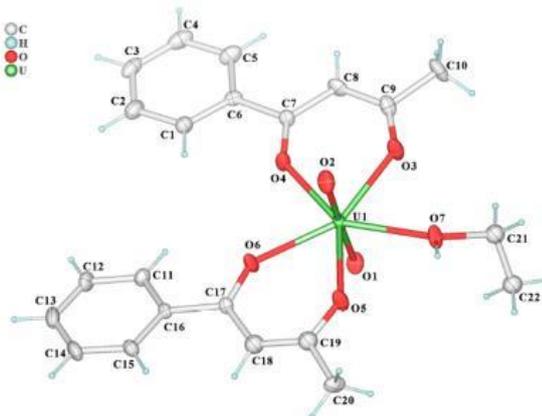
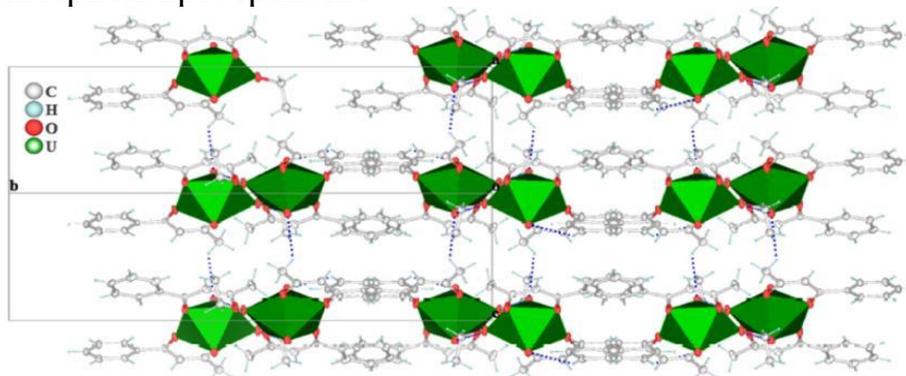


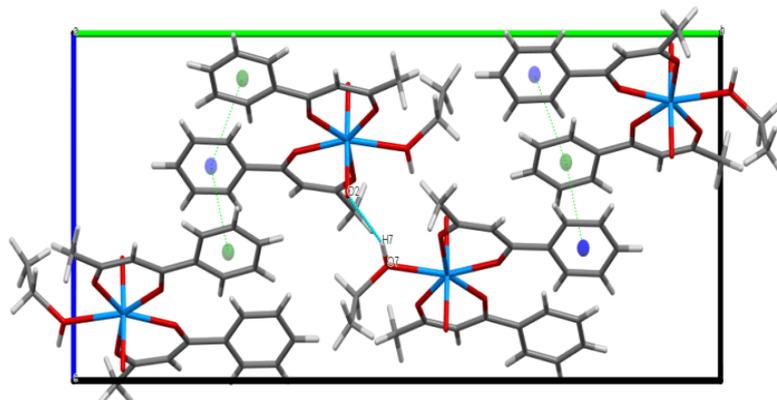
Рис. 4. Молекулярная структура комплекса  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ .

Один из этих атомов кислорода принадлежит молекуле сольватированного этанола, два – оксогруппе  $UO_2^{2+}$ , а два – бидентатному лиганду 1-фенил-1,3-бутандиону, образуя искаженную псевдотригональную бипирамиду (рис. 5). Атом кислорода координационного лиганда занимает экваториальное положение, а атомы кислорода  $UO_2^{2+}$  – аксиальное. Молекула практически лежит в одной плоскости относительно оси  $a$ , если не учитывать атомы водорода. В кристаллической упаковке комплекса присутствуют одна внешняя молекулярная  $[O7—H7 \cdots O2 = 3,246(10)$ ; код симметрии: 1-x,1-y,1-z]

и две внутримолекулярные [C1—H1···O4 2,708(12); C11—H11···O6 2,745(9)] водородные связи. Дополнительно наблюдаются  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия между ароматическими кольцами соседних молекул. Длина  $\pi$ - $\pi$  расстояния между центрами тяжести ароматических колец Cg1···Cg2 составляет 3,900(6) Å [код симметрии: (i)  $-1+X, Y, Z$ ], со смещением колец на 1,577 Å, а для пары Cg2···Cg1 – 3,765(6) Å [код симметрии: (ii)  $1/2+X, 1/2-Y, 1/2+Z$ ] со смещением 1,035 Å (рис. 6). Наличие этих связей обеспечивает стабильную упаковку молекул в трехмерном пространстве.



**Рис. 5.** Вид упаковки комплекса  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  вдоль оси  $b$ , демонстрирующий псевдотригональную бипирамидальную геометрию.

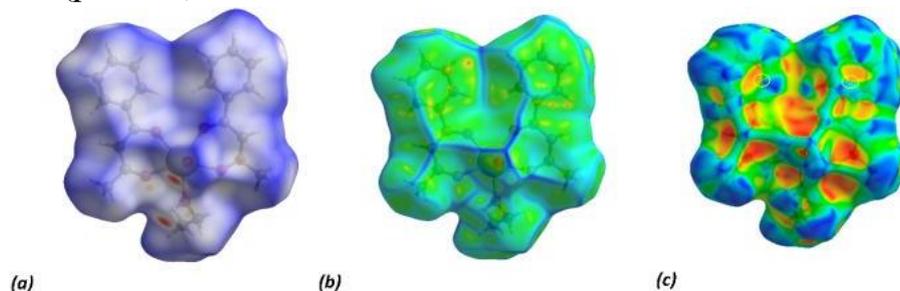


**Рис. 6.** Вид межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре комплекса  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ .

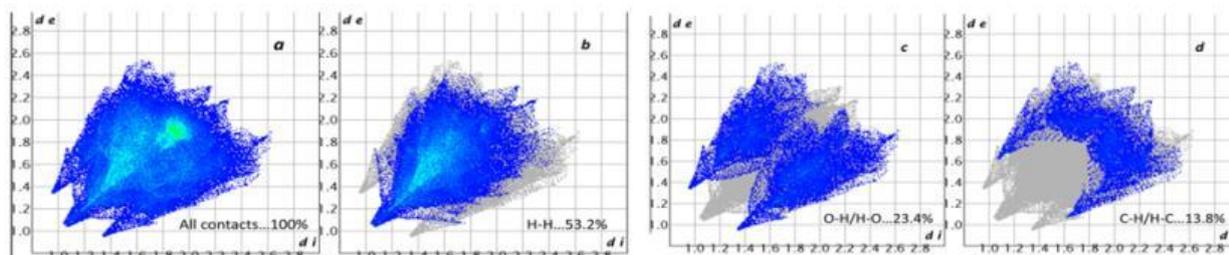
*Водородные связи O—H···O обозначены синими пунктирными линиями,  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия – зелеными пунктирными линиями.*

Для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий в монокристаллах соединений и изучения влияния этих взаимодействий на упаковку и стабильность кристаллов был проведен анализ поверхности Хиршфельда с использованием программы Crystal Explorer. На диаграммах поверхности Хиршфельда можно наблюдать три различных состояния взаимного расположения атомов молекул относительно суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов. Например, если Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия длиннее, то соответствующие области окрашиваются в синий или зеленый цвет, если равны - в белый, а если короче - в красный. Области, окрашенные в красный цвет на диаграммах  $d_{\text{norm}}$ , указывают на атомы, участвующие в межмолекулярных водородных связях. Яркие красные пятна наблюдаются у атома водорода гидроксильной группы этанола, а также у атома кислорода уранил-иона в соседней молекуле (рис. 7а). Для определения наличия  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий в молекулах, наряду с водородными связями, используются

изображения индекса формы в анализе Хиршфельда. Наличие на поверхности синих и красных треугольников, соприкасающихся своими гранями (рис. 7с), свидетельствует о наличии  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий в молекуле. Наличие  $\pi$ - $\pi$  взаимодействий также можно определить по изображениям кривизны поверхности Хиршфельда, где две плоские области, ограниченные синим контуром в верхней части каждой стороны молекулы, указывают на такие взаимодействия (рис. 7б).



**Рис. 6. Трехмерная поверхность Хиршфельда комплекса  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ , отображенная по  $d_{\text{norm}}$  (а), кривизне (b) и индексу (с) формы.**



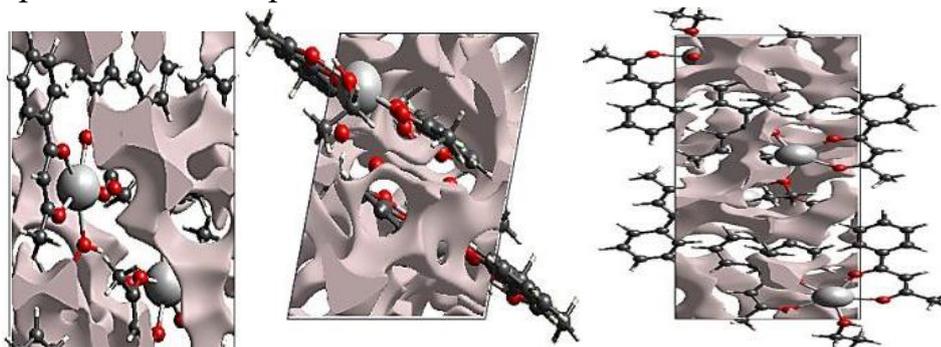
**Рис. 8. Двумерный график области отпечатков пальцев комплекса  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ .**

Анализ поверхности Хиршфельда и двумерные карты «отпечатков пальцев» комплекса показали, что межмолекулярные взаимодействия типа  $\text{H}\cdots\text{H}$  вносят наибольший вклад в упаковку кристалла  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  и составляют 53,2%. Следующие по значимости взаимодействия – это  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  и  $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$  составляющие соответственно 23,4% и 13,8% (рис. 8). В небольшой доле также обнаружены связи  $\text{C}\cdots\text{C}$  (8,6%),  $\text{O}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{O}$  (0,8%) и  $\text{O}\cdots\text{O}$  (0,1%). Эффекты  $\text{C}\cdots\text{C}$  в области отпечатка пальца связаны с связью  $\pi$ - $\pi$ , которую можно определить по сине-зеленым рассеянными точкам в центре изображения.

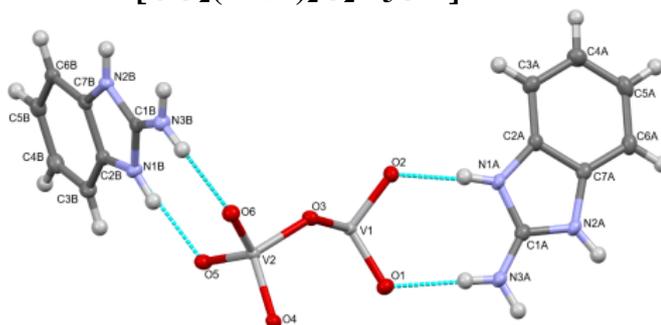
Для определения плотности упаковки молекул в комплексе  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  был проведен анализ пустот (Void analysis). Объем пустот в элементарной ячейке кристалла комплекса составляет  $215,47 \text{ \AA}^3$ , что составляет 9,64% от общего объема ячейки (рис. 9). Поскольку объем пустот составляет относительно небольшую часть от общего объема, можно сделать вывод о плотной упаковке молекул в комплексе.

Впервые методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура комплекса бис(2-аминобензимидазолия) катена-[метаванадат(V)]  $[\text{V}_2\text{O}_6]_n(\text{ABI})_2$ . Эти кристаллы имеют моноклинную сингонию, пространственная группа  $P2_1/c$ . Параметры элементарной ячейки следующие: пр. группа  $P2_1/c$ ,  $a=4,882 \text{ \AA}$ ,  $b=16,826 \text{ \AA}$ ,  $c=22,435 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90,68^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,

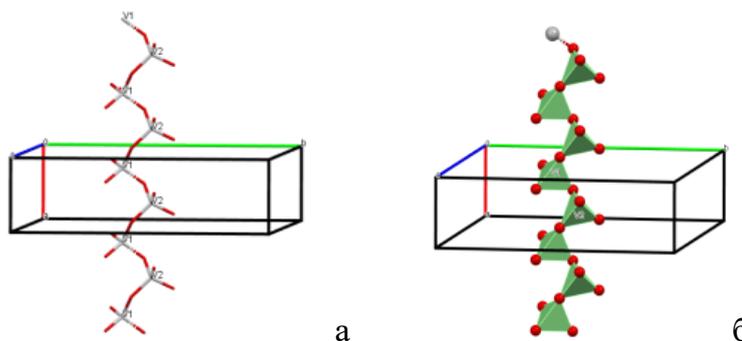
$V=1842,74 (5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T=100 \text{ K}$ . Молекулярная структура комплексного соединения представлена на рис. 10.



**Рис. 9.** Упаковка поверхностных пустот по [001], [010] и [100] комплекса  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ .



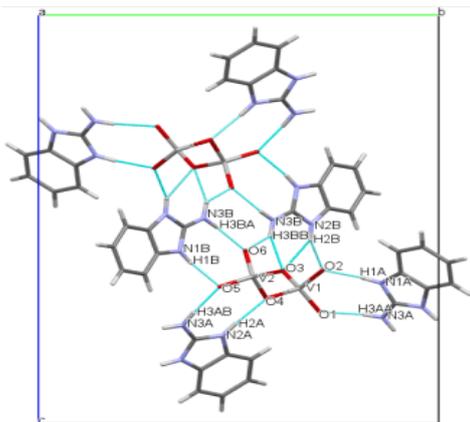
**Рис. 10.** Молекулярная структура комплекса  $[\text{V}_2\text{O}_6]_n(\text{ABI})_2$ .



**Рис. 11.** Структура цепи метаванадата  $(\text{V}_2\text{O}_6)_2$  в комплексе, параллельная оси а: а) линейно-зигзагообразная структура; б) линейно-зигзагообразная тетраэдрическая структура.

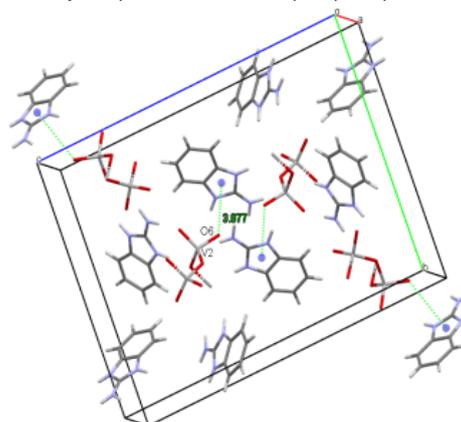
Асимметричная часть кристаллической структуры комплекса состоит из двух молекул катиона бензимидазола (обозначены буквами А и В на рис. 11), а также из двух атомов ванадия и шести атомов кислорода в полимеризованном метаванадат-анионе. Молекулы катионов лежат почти в плоскости (значения среднеквадратического отклонения  $0,0127 \text{ \AA}$  для А и  $0,0064 \text{ \AA}$  для В, а распределение длин связей N—С аналогично таковому для соответствующих соединений). Линейный зигзагообразный метаванадат  $(\text{V}_2\text{O}_6)_2$  параллелен оси цепи а (рис. 11а) и построен из угловых тетраэдров  $\text{VO}_4$  (рис. 11б). Интересной особенностью данной цепи является то, что атомы ванадия связаны друг с другом через атомы кислорода, то есть атомы  $\text{O}_3$  и  $\text{O}_4$  выполняют роль мостиков. По этой причине связи V—O (мостиговые атомы) длиннее, чем классические симметричные и асимметричные связи V—O в ванадии. В кристаллической упаковке комплекса наблюдается сложные

межмолекулярные водородные связи типа N—H···O между группами NH и NH<sub>2</sub> и атомами кислорода цепи метаванадата (рис. 12). Кроме того, обнаружены дополнительные короткие взаимодействия (рис. 13), образующие трехмерную сетчатую структуру между атомом O<sub>6</sub> и центрами циклов N1B/C1B/N2B/C7B/C2B ( $V2—O6 \cdots Cg4(-1+x, y, z) = 3.8768(16) \text{ \AA}$ ).



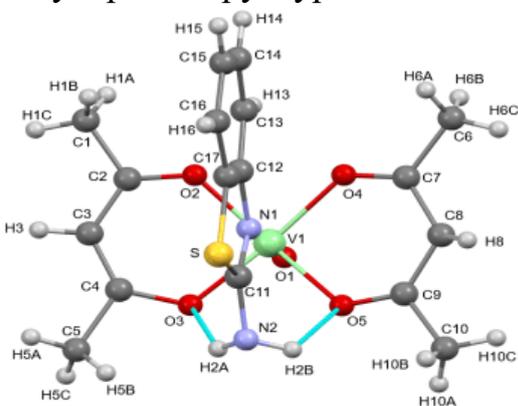
**Рис. 12.** Вид кристаллической структуры комплекса  $[V_2O_6]_n(ABT)_2$  вдоль оси *a*.

Водородные связи N—H···O показаны синими пунктирными линиями

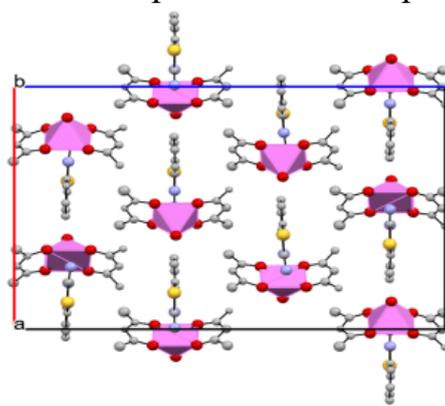


**Рис. 13.** Вид взаимодействий  $V2—O6 \cdots Cg4$  в кристаллической структуре комплекса  $[V_2O_6]_n(ABT)_2$ .

Методом РСТ впервые определена кристаллическая и молекулярная структура комплексного соединения  $[VO(AsAc)_2(ABT)]$ . Эти кристаллы имеют ромбическую сингонию с пространственной группой  $Pna2_1$ . Параметры элементарной ячейки следующие:  $a=18,4694(7) \text{ \AA}$ ,  $b=7,4171(3) \text{ \AA}$ ,  $c=27,2155(14) \text{ \AA}$ ,  $a=90^\circ$ ,  $b=90^\circ$ ,  $g=90^\circ$ ,  $V=3728(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $T=100,45 \text{ K}$ . Молекулярная структура комплексного соединения представлена на рис. 14.



**Рис. 14.** 3D изображение и нумерация атомов в комплексе  $VO(AsAc)_2(ABT)$ .



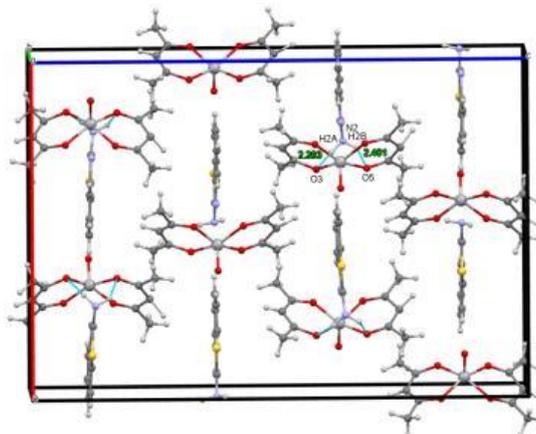
**Рис. 15.** Вид квадратно-пирамидальной геометрии вдоль оси *b* в упаковке  $VO(AsAc)_2(ABT)$ .

Асимметричная часть комплекса состоит из ванадила, двух молекул 2,4-пентандиона и одной молекулы 2-аминобензотиазола, соединенных между собой сильными водородными связями. Центральный атом окружен пятью атомами кислорода, в результате чего кристаллическая структура комплекса имеет геометрию квадратной пирамиды (рис. 15). Один атом кислорода расположен симметрично, а четыре других - асимметрично и бидентатно координированы с лигандами AsAc. В кристаллической упаковке комплекса молекулы ванадил ацетилацетона занимают экваториальное положение, а

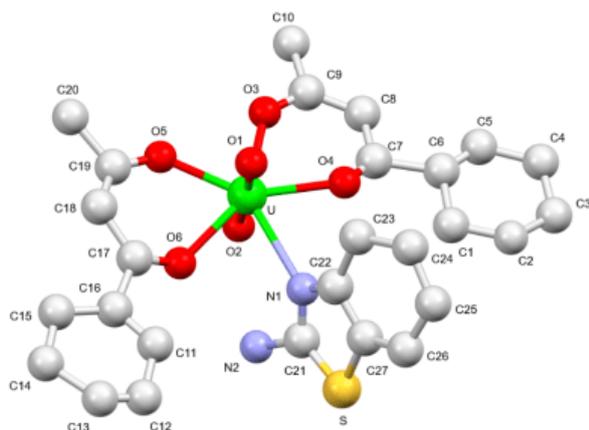
молекула 2-аминобензотиазола - аксиальное. Благодаря этому молекулы АВТ заполняют промежутки между параллельными цепями дикетонной части, образуя почти линейную структуру. В комплексе присутствует шесть сильных водородных связей, которые стабилизируют трехмерную структуру кристалла (рис. 16).

Комплексное соединение состава  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{ABT}]$  имеет моноклинную сингонию, пространственная группа  $P2_1/c$  параметры элементарной ячейки ( $Z=4$ ) следующие:  $a=9,948(2) \text{ \AA}$ ,  $b=24\ 888(7) \text{ \AA}$ ,  $c=10,649(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta=91,09(3)^\circ$ ,  $V=2636,1(12) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ,  $T=293$ .

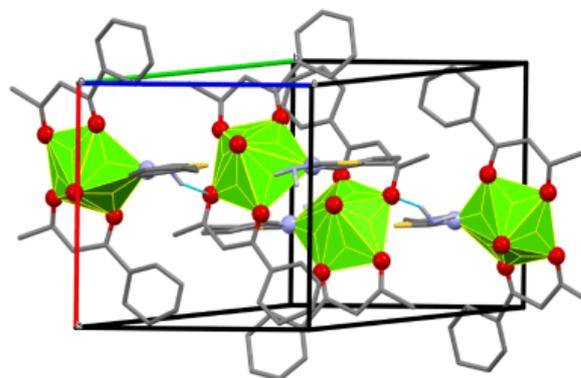
В структуре комплексного соединения атом U окружен семью донорными атомами: четыре атома кислорода принадлежат бидентатным молекулам ВНА, два атома кислорода принадлежат оксогруппе уранильного иона и один атом азота принадлежит молекуле 2-аминобензотиазола (Рис. 17). Координационное число центрального атома равно семи, пять из которых лежат в экваториальной плоскости относительно иона металла, а два симметричных атома кислорода  $\text{UO}_2^{2+}$  лежат в аксиальной плоскости.



**взаимодействиях в кристаллической структуре  $[\text{VO}(\text{AcAc})_2(\text{ABT})]$ .**



**Рис. 17. Молекулярная структура  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{ABT}]$ .**

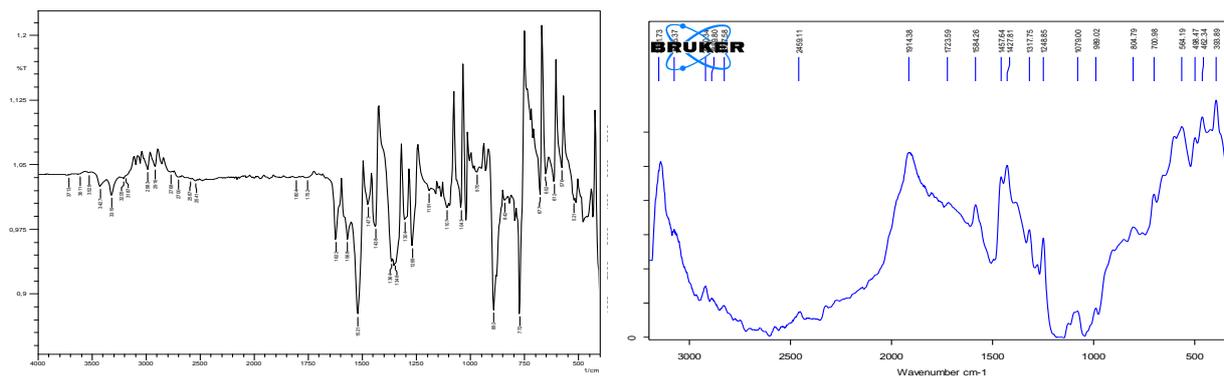


**Рис. 18. Вид пентагональной бипирамидальной геометрии вдоль оси  $b$  в молекулярной упаковке  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{ABT}]$ .**

Следовательно, комплексное соединение имеет искаженную пятиугольную бипирамидальную геометрию (рис. 18). Асимметричная часть состоит из двух молекул ВНА, уранил-иона и одной молекулы АВТ. Кроме того, имеются одна внешняя молекулярная  $[\text{N}2\text{—H}2\text{A}\cdots\text{O}5 = 2,408(9)]$  и две внутренние молекулярные  $[\text{C}1\text{—H}1\cdots\text{O}4 = 3,227(12); \text{C}11\text{—H}11\cdots\text{O}6 = 3,239(9)]$  водородные связи. Дополнительные  $\pi\text{—}\pi$  взаимодействия происходят между ароматическими кольцами и обеспечивают стабильное положение молекулы в трехмерном пространстве.

ИК-спектры синтезированных комплексных соединений сравнивали с ИК-спектрами основных (ВНА, АсАс) и дополнительных лигандов с целью

определения свойств связывания донорных атомов лиганда с центральным атомом. При анализе ИК-спектров смешаннолигандных комплексов с общей формулой  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{L}^2]$  и  $[\text{UO}_2(\text{AcAc})_2\text{L}^2]$  (где  $\text{L}^2 = \text{MAB}, \text{MBT}, \text{ABI}, \text{ABT}, \text{AFBI}, \text{FBI}$ ) было установлено, что практически все колебательные частоты, характерные для лигандов, сохраняются, но их значения и формы частично изменяются. Основные изменения наблюдаются в группах  $\nu_s(\text{C}=\text{N})$  в гетероцикле и  $\nu(\text{C}-\text{O})$  в основном лиганде, где их значения варьируются в пределах  $32\text{--}45\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что наличие интенсивных колебательных полос в диапазоне  $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$  в комплексных соединениях может быть связано с валентными колебаниями группы  $\text{C}=\text{N}$  в гетероцикле  $\text{L}^2$ , а также группы  $\text{C}=\text{O}$  в  $\text{BNA}$  и  $\text{AcAc}$  (рис. 19).



**Рис. 19. ИК и Раман спектры комплекса  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{ABI}]$ .**

Наблюдение полос поглощения в диапазонах  $894\text{--}913\text{ см}^{-1}$ ,  $462\text{--}478\text{ см}^{-1}$  и  $426\text{--}447\text{ см}^{-1}$ , которые отсутствуют в спектре лиганда, указывает на то, что центральный атом урана образует валентную связь с атомом кислорода протонированной группы  $\text{C}=\text{O}$  в молекулах  $\text{BNA}$  или  $\text{AcAc}$ , а также координационные связи с атомами азота из имидазольного и тиазольного колец и второй группой  $\text{C}=\text{O}$ . При анализе ИК-спектров комплексов с общей формулой  $[\text{VO}(\text{AcAc})_2\text{L}^2]$  основные изменения были зафиксированы в частотах колебаний, связанных с группами  $\nu(\text{C}-\text{O})$  и  $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ . В составе комплекса наблюдаются спектры связей  $\text{V}-\text{O}$  и  $\text{V}=\text{O}$ , которые отсутствуют в лиганде, с полосами в областях  $727$ ,  $760$  и  $883\text{ см}^{-1}$ .

Для определения термической стабильности полученных комплексных соединений был проведен дифференциальный термический анализ. Термическое разложение комплексного соединения с составом  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{MBT}]$  проходит преимущественно в три стадии. Первая стадия протекает в диапазоне температур  $145\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$ . Вторая стадия наблюдается при  $245\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$ . Третья стадия охватывает температурный интервал  $320\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ . Наибольшая потеря массы приходится на вторую стадию, в ходе которой разлагается  $43\%$  комплекса. В этом температурном диапазоне выделяются органические лиганды,  $\text{CO}_2$ , арены и алкены. Конечными продуктами термолиза являются оксиды металлов. Было установлено, что термическая стабильность металлокомплексов уменьшается в следующем порядке:  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{ABI}] < [\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{MBT}] < [\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{ABT}]$ . При сравнении термической стабильности уранил- и ванадилсодержащих комплексных соединений установлено, что стабильность увеличивается в следующем порядке:  $\text{VO}^{2+} < \text{UO}_2^{2+}$ .

Изучение антибактериальной активности полученных ванадиевых комплексных соединений показало, что они проявляют антимикробную активность с эффективностью выше среднего по сравнению с самим лигандом. Этот факт свидетельствует о наличии в составе исследуемых веществ активных соединений, ингибирующих рост микроорганизмов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые были синтезированы 19 комплексных соединений ионов  $UO_2^{2+}$  и  $VO^{2+}$  с производными  $\beta$ -дикетоннов, состав и строение изучены с помощью элементного, XRF, SEM-EDX, PCA, РФА анализов, ИК-, раман спектроскопии.

2. С помощью квантово-химических расчетов были изучены электронные структуры лигандов и выявлены наиболее предпочтительные электронодонорные центры для координации с ионами урана и ванадия. Предложено, что атом кислорода BNA, AcAc проявляет бидентатный характер, участвуя в формировании координационных связей в металлокомплексных соединениях. При сравнении энергий перехода в возбужденное состояние ванадилсодержащих комплексов установлено, что энергия возрастает в следующем порядке:  $[VO(AcAc)_2FBI] < [VO(AcAc)_2MBT] < [VO(AcAc)_2AFBI]$ , что свидетельствует о большей стабильности этих комплексов.

3. Впервые методом РСТ были предложены кристаллические и молекулярные структуры соединений  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$ ,  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$ ,  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$  и  $[UO_2(BNA)_2ABT]$ . Для уранил-комплексов установлено формирование координационных соединений в виде пентагональной бипирамиды, а для ванадил-комплексов — в виде тетраэдра и квадратной пирамиды. В полимерном комплексе  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  наблюдается зигзагообразное строение метаванадатной цепи.

4. Кристаллическая структура комплексов позволила выявить активные центры на поверхности, а в межмолекулярных взаимодействиях основная доля приходится на взаимодействия между атомами  $H \cdots H$  (53,2 %),  $O \cdots H/H \cdots O$  (23,4 %) и  $H \cdots C/C \cdots H$  (19,9 %). Общая поверхность и объем оказались максимальными для комплекса  $[UO_2(BNA)_2C_2H_5OH]$  и составили соответственно  $S = 1100,52 \text{ \AA}^2$  и  $V = 2234,55 \text{ \AA}^3$ .

5. Выяснены причины формирования эндо- и экзоэффектов в термограммах исходных лигандов и синтезированных комплексных соединений, идентифицированы продукты термической деструкции, а также показано, что термическое разложение комплексов протекает однотипно и ступенчато в несколько стадий. При сравнении термической стабильности уранил- и ванадилсодержащих комплексных соединений установлено, что стабильность увеличивается в следующем порядке:  $VO^{2+} < UO_2^{2+}$ .

6. Установлено, что комплексы  $[VO(AcAc)_2(ABT)]$  и  $[V_2O_6]_n(ABI)_2$  проявляют более высокую антимикробную активность по сравнению с соответствующими лигандами. С использованием BNA, AcAc и N-содержащих гетероциклических лигандов разработан метод количественного анализа для определения ионов урана в составе промышленных сточных вод в условиях лаборатории Навоийского ГМК.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT THE  
NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

---

**INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY OF THE  
ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF UZBEKISTAN**

**JABBOROVA XOLIDA ABDUSALOM QIZI**

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX  
COMPOUNDS OF  $\beta$ -DIKETONE DERIVATIVES WITH  $UO_2^{2+}$ ,  $VO^{2+}$**

**02.00.01 – Inorganic chemistry**

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

**Tashkent – 2025**

**The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2024.2.PhD/K748.**

The dissertation has been carried out at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website at [www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz) and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:** **Daminova Shahlo,**  
Doctor of Chemical Science, Professor

**Official opponents:** **Umarov Bako,**  
Doctor of Chemical Science, Professor  
**Ibodulloeva Mavjuda**  
Candidate of Chemical Sciences, Docent

**Leading organization:** **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on « 15 » march 2025 at « 11<sup>00</sup> » o'clock at a meeting of Scientific council DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871) 246-07-88; fax: (99871)246-02-24; e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 13) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (99871)246-07-88; (99871) 227-12-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «20» february 2025

Protocol at the register №7 dated « 11 » february 2025

**Z. Smanova,**  
Chairman of Scientific Council for  
awarding of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**N. Kutlimurotova,**  
Scientific Secretary of Scientific Council  
on award of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Sh. Kadirova,**  
Chairman of Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

## INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

**The purpose of the research** is to synthesize coordination compounds of uranyl and vanadyl ions based on  $\beta$ -diketone derivatives, to determine their composition and structural properties.

**The objects of the research work** are  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  ions, 2,4-pentanedione (acac) and 1-phenyl-1,3-butanedione (BNA), 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB), 2-aminobenzthiozole (ABT), 2-aminobenzimidazole (ABI), 2-(2-aminophenyl)-1H-benzimidazole (AFBI), 2-(phenylmethyl)-1H-benzimidazole (FBI).

**The scientific novelty of the research work** is as follows:

for the first time, 19 new complex compounds were synthesized with the participation of  $\beta$ -diketone derivatives of  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  and organic ligands containing N,S;

quantum chemical calculations were employed to determine the geometric and energetic parameters of the ligands and synthesized complex compounds, as well as the charge distribution on atoms, their geometry, and reactivity. For uranyl complexes, the  $\Delta E$  value was found to be -1.73 eV, while for vanadyl complexes, the  $\Delta E$  values were -4.32, -4.37, and -4.46 eV;

the composition, structure, physicochemical properties, and coordination patterns of the newly synthesized complex compounds with a metal-to-ligand ratio of M:L = 1:2 for mononuclear complexes and M:L1:L2 = 1:2:1 for heteronuclear complexes were established using elemental analysis, single-crystal X-ray diffraction, differential thermal analysis and spectroscopy;

the thermal properties of the newly synthesized complexes were found to depend on the nature of the metal and ligand. The thermal stability of the complex compounds increased in the following ligand series: ABI < MAB < ABT < MBT < FBI < AFBI and metal series:  $\text{VO}^{2+}$  <  $\text{UO}_2^{2+}$ ;

single-crystal X-ray diffraction analysis revealed that the complexes  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  and  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{ABT}]$  exhibit a pentagonal bipyramidal geometry, the polymeric complex  $[\text{V}_2\text{O}_6]_n(\text{ABI})_2$  has a tetrahedral geometry, and the complex  $[\text{VO}(\text{AcAc})_2\text{ABT}]$  has a square pyramidal geometry;

in the Hirshfeld surface analysis, the effects of  $\text{H}\cdots\text{H}$ ,  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  and  $\text{C}\cdots\text{C}$  were more observed and intermolecular interaction energies were determined;

based on the surface and electron density mapping of the synthesized crystals, it was determined that the surface area and void volume of the molecule amount to no more than 10%.

**Implementation of research results.** Based on the obtained scientific results on the synthesis, composition, and structure investigation of coordination compounds of  $\text{UO}_2^{2+}$  and  $\text{VO}^{2+}$  based on BNA and AcAc:

the results of X-ray structural analysis of the complex compounds  $[\text{UO}_2(\text{BNA})_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ ,  $[(\text{V}_2\text{O}_6)(\text{ABI})_2]$  and  $[\text{VO}(\text{AcAc})_2(\text{ABT})]$  have been included in the Cambridge Structural Database (<https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2291372, 2291369, 2413359). As a result, it made it possible to synthesize and describe the structure of similar new chemical compounds;

the method of quantitative analysis of uranium ions from industrial wastewater and their precipitation in the form of complex compounds was tested in the technological solutions of JSC "Navoi Mining-Metallurgical Combine" ("Navoi Mining-Metallurgical Combine" JSC dated September 23, 2024 Reference No. /01-01-07/523). As a result, using this method, it was possible to determine uranyl ions in technological solutions and wastewater;

the synthesized complex compounds were used to synthesize metal complexes and determine their structure and properties within the framework of the fundamental project FZ-20200929348 entitled "Investigation of the relationship between the structure of supramolecular complexes based on phenolic acids and their properties of protecting plants from abiotic and biotic adverse effects" (certificate of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan No. 4/1255-1814 dated August 14, 2024). As a result, using the fundamental patterns obtained by studying the synthesis methodology, biological activity, structural structure, coordination environment of the central atom, and dependence on the nature of the ligands of metal complexes based on  $\beta$ -diketones, high results were achieved in the synthesis of supramolecular complexes based on phenolic carboxylic acids.

**The structure and volume of the dissertation.** The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of used references, and supplement. The volume of the dissertation is 118 pages.

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

**I bo'lim (I часть; part 1)**

1. Жабборова Х.А., Даминова Ш.Ш. Шарипов Х.Т. Синтез и строение смешаннолигандных координационных соединений уранила ацетата с диизопропилдитиофосфатом калия и 2-амино-1-метилбензимидазолом // Химия и химическая технология. – Т., 2023. – № 1. – С. 20-26 (02.00.00. № 3).

2. Жабборова Х.А., Муродов С., Даминова Ш.Ш. Синтез и исследование комплексных соединений уранил иона с 2-амино-1-метилбензимидазолом // Вестник НУУз. – Т., 2023. – № 3. – С. 180-184 (02.00.00. № 12).

3. Kholida Jabborova, Jamshid Ashurov, Akmaljon Tojiboev and Shahlo Daminova. Synthesis and crystal structure of bis(2-aminobenzimidazolium) poly[trioxovanadate(2-)] // Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications, 2024. V. E80. – P. 751-754 (Scopus: CiteScore-1,6).

4. Jabborova X., Tursinboyeva X., Ruzieva B., Turgunov K., Ashurov J., Tojiboev A. & Daminova Sh. Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bis(benzoylacetonato) -dioxo-ethanol-uranium(VI) // Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications, 2024. V. E80. – P. 1250-1254 (Scopus: CiteScore-1,6).

5. Jabborova X.A., Amonova D.U. Daminova Sh.Sh. Synthesis and study of bis (benzoylacetonato)-dioxo-ethanol-uranium(VI) // Uzbek Chemical journal. – Т., 2024. – № 5. – P. 69-75 (02.00.00. № 6).

**II bo'lim (II часть; part II)**

6. Jabborova X.A., Daminova Sh.Sh., Sharipov X.T. Уранил ионининг 2-амино-1 метилбензимидазол билан комплекс бирикмаси тузилиши // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering» – Т., 2022. 17-18 November. – P. 154.

7. Jabborova X.A., Daminova Sh.Sh., Sharipov X.T. Уранил ионининг 2-амино-1-метилбензимидазол билан комплекс бирикмаси ИҚ ва СЭМ анализлари таҳлили // “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya 2022-yil 22-23-dekabr, -B. 49.

8. Jabborova X., Daminova Sh.Sh., Sharipov X. Синтез и ИК изучения комплексов уранилацетата с производные β-дикетона // “Нодир ва ноёб металлар кимёси ва технологияси: бугунги ҳолати, муаммолари ва истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференция. – Т., 2023. 28-29 апрел. – Б. 23.

9. Jabborova X.A., Sharipov X. Characterization of molybdenum complexes of histidine // “Фан ва тараққиёт” мавзусидаги Республиканская научно-техническая конференция “Новые композиционные материалы: получение и

применение в различных отраслях промышленности”. – Т., 2022. 15-16 сентября. – С. 70.

10. Jabborova X.A., Sharipov X. Различные производные пяти- и шестивалентного молибдена с 8-оксихинолином // *Kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya.* – Т., 2022. 22-23-сентябр. – В. 528.

11. Jabborova X., Tursinboyeva X., Daminova Sh.Sh. IR studying the complex of uranyl(VI) ion with benzoylacetone // “Замонавий физик-кимёвий тадқиқот усулларининг илмий ва ишлаб чиқариш соҳасидаги интеграцияси” мавзусидаги илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. – Т., 2023. 22-23 сентябрь. – Б. 40.

12. Jabborova X., Daminova Sh.Sh. Sharipov X. Synthesis and thermal analysis of uranyl acetate complex with 1-phenylbutane-1,3-dione // *Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана Материалы Международной научно-технической конференции.* – Т., 2023. 16-17 ноября. – С. 426.

13. Jabborova X., Tursinboyeva X., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. ИК-анализ смешаннолигандного координационного соединения уранил иона // *Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”.* – Т., 2023. 5 December. – С. 110.

14. Jabborova X., Tursinboyeva X., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. СЭМ-анализ комплексов ионов уранила с органическими лигандами // *Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”.* – Т., 2023. 5 December. – С. 114.

15. Jabborova X., Ashurov J.M., Daminova Sh.Sh. Synthesis and structural features of the new vanadium complex // “Supramolekulyar kimyoning yutuq va istiqbollari” mavzusidagi I Xalqaro ilmiy-texnikaviy anjumani. – Т., 2024. 15-may. – В. 51-52.

16. Jabborova X.A., Daminova Sh.Sh. Uranil ionining benzoilaseton bilan hosil qilgan kompleks birikmaning Hirshfeld sirt yuzasi tahlili // “Neft-gaz va kimyo sanoatining barqaror rivojlanishi hamda ekologik xavfsizligidagi kolloid kimyoning o‘rni” mavzusidagi I Xalqaro ilmiy-texnikaviy anjumani. – Т., 2024. 10-11-oktyabr. – В. 136-138.

17. Jabborova X., Ziyatov D.A., Daminova Sh.Sh. ИК-спектроскопическое исследование координационного соединения ванадил иона // *XX Международная конференция «Спектроскопия координационных соединений».* – Туапсе, 2024. 29 сентября – 05 октября. – С. 87.

18. Jabborova X., Daminova Sh.Sh. Thermal analysis of the complex formed by vanadyl ion with 2-aminobenzothiazole // *Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”.* – Т., 2024. 12 December. – P. 33.

19. Jabborova X., Daminova Sh.Sh. Sem-edx analysis of the complex formed by vanadyl ion with 2-aminobenzothiazole // *Uzbekistan-Japan International*

Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – T., 2024. 12 December. – P. 34.

20. Jabborova X., Bozorov A., Safarov A., Tojiboyev B., Sharipov X. Исследование возможности переработки техногенных отходов молибденового производства ао “Алмалыкский ГМК” // “Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов”. – Ташкент, 2022. 12-14 май. – С. 177-181.

21. Jabborova X., Bozorov A., Safarov A., Sharipov X. «Olmaliq KMK” AJ ning molibden kuyindi xomashyosini sodali ishqorlash asosida ammoniy tetromolibdat va nordon molibden ammoniysi olishning texnologik sxemasini ishlab chiqish // “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. – T., 2022. 19-21 may. – B. 191-194.

22. Jabborova X., Bozorov A., Safarov A., Sharipov X. Исследование выщелачиваемости молибденсодержащих кеков // “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. – T., 2022. 19-21 may. – P. 230-233.

23. Jabborova X.A., Bozorov A., Safarov A., Sharipov X. Исследование состава сбросных растворов молибденового производства // “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. – T., 2022. 19-21 may. – B. 233.



Avtoreferat “O‘zbekiston Kimyo jurnali” tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.