

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

RAQAMLI ILMIY KENGASH

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

SIDDIQOVA QIZLARXON TO‘RAQULOVNA

**BA‘ZI 3d-METALLARNING β -DIKETON HOSILALARI ASOSIDAGI
KOORDINATSION 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**

Siddiqova Qizlarxon To‘raqulovna

Ва’зи 3d-metallarning β -diketon hosilalari asosidagi koordinatsion
birikmalari sintezi, tuzilishi va xossalari 3

Сиддикова Кизлархон Туракуловна

Синтез, строение и свойства координационных соединений некоторых
3d-металлов с производными β -дикетонов 21

Siddikova Kizlarxon

Synthesis, structure and properties of coordination compounds of some 3d-
metals with β -diketone derivatives 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 MILLIY UNIVERSITETI

SIDDIQOVA QIZLARXON TO‘RAQULOVNA

**BA‘ZI 3d-METALLARNING β -DIKETON HOSILALARI ASOSIDAGI
KOORDINATSION 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 B2024.4.PhD/K862 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya O‘zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

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

Ilmiy rahbar:

Daminova Shahlo Sharipovna
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Umarov Baqo Bafoyevich
kimyo fanlari doktori, professor

Azizov Olimjon Toxirovich
kimyo fanlari nomzodi, dotsent

Yetakchi tashkilot:

O‘zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi
Umumiy va noorganik kimyo instituti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2025 yil «___» _____ soat ___ 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).

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ ___ 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 «___» _____ kuni tarqatildi.

(2025 yil «___» _____ dagi ___ raqamli reestr 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 ayrim 3d-metallarning koordinatsion birikmalari ularning o‘ziga xos strukturaviy, elektron va funksional xususiyatlari tufayli zamonaviy koordinatsion, bionoorganik va materialshunoslik kimyosining e‘tibor markazida bo‘lmoqda. Ushbu metallar asosida sintez qilingan kompleks birikmalar organik reaksiyalarning katalizida, materialshunoslikda, xususan, nanoqoplamlar, sensorlar, magnit va optoelektron materiallar yaratilishida, tibbiyot va farmakologiya sohalarida antibakterial, antioksidant, antifungal, saraton va virusga qarshi vositalar sifatida, metalloorganik sintez, koordinatsion polimerlar va metalloorganik karkaslar (MOFlar) ishlab chiqishda qo‘llanilmoqda. Shuning uchun 3d metallar va β -diketon asosida sintez qilingan kompleks birikmalar muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda β -diketon hosilalariga asoslangan metallokomplekslar koordinatsion geometriyalarning turli tiplarini barqarorlashtirish, tautomerik o‘zgarishlarni namoyon etish, xelatli strukturalar hosil qilish hamda metall markazlarining elektron va reaksiyon xususiyatlarini maqsadli boshqarish qobiliyati tufayli alohida ilmiy qiziqish uyg‘otmoqda. Fundamental tadqiqotlar ushbu birikmalarning sintezi, strukturasi va xossasi o‘rtasidagi o‘zaro bog‘liqlikni aniqlashga qaratilgan bo‘lib, ularning kimyoviy tarkibi, koordinatsion geometriyasi va fizik-kimyoviy xossalari o‘rtasidagi korrelyatsiyalarga alohida e‘tibor qaratilmoqda. Bu borada ayniqsa, metall va ligand tabiati, tautomeriya mexanizmlari, xelatli komplekslardagi halqa hajmining ta’siri hamda metall markazining elektron strukturasi va ligand maydoni ta’siri katta ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda kimyo va farmatsevtika sanoati sohasini rivojlantirish maqsadida zamonaviy talablarga javob bera oladigan yangi turdagi materiallarni yaratish borasida qator natijalarga erishilmoqda. Jumladan, mahalliy bozorni import o‘rnini bosuvchi reagentlar bilan ta‘minlashda keng ko‘lamli ishlar amalga oshirilmoqda. O‘zbekiston Respublikasining 2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasida¹ ««ishlab chiqarishni sifat jihatidan yangi bosqichga ko‘tarish, mahalliy xom-ashyo resurslarini chuqur qayta ishlash borasida tayyor mahsulot ishlab chiqarishni intensivlashtirish» vazifalari belgilangan. Bu borada, xususan, mahalliy xom-ashyo asosida metall ionlarini aniqlash va ajratishning tejamkor texnologiyalarini yaratish, yuqori biofaollikka ega yangi samarali kompleks birikmalarni sintez qilish muhim ahamiyat kasb etadi. 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-sonli hamda 2020-yil 12-avgustdagi “Kimyo va biologiya yo‘nalishlarida uzluksiz ta‘lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish

¹O‘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 β -diketon va 2-aminobenzimidazol hosilalari ishtirokida koordinatsion birikmalarni sintez qilish, ularning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish hamda biologik faolligini aniqlash bo'yicha ishlarni Pettinari C., Hansen P.E., Bukhari A.N., Gomes A., Kurbanova M.M., Zhao Z., Kudyakova Y.S., Divya V., Nehra K., Madalan A.M., Augustin M.M., Omoregie H.O., Zaworotko M.J., Alhakimi A., Bezzubov S.I., Javed Sheikh, Joseph J. va ularning jamoalari olib borishgan.

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, X.X.To'rayev, Sh.A.Kadirova, Z.Ch.Kadirova, J.M.Ashurov, A.B.Ibragimov, Sh.Sh. Daminovalar rahbarligidagi olimlar tomonidan tadqiqotlar amalga oshirilgan.

Shu bilan birga adabiyot manbalari tahlilining ko'rsatishicha, β -diketon hosilalarining 3d-metall ionlari bilan kompleks birikmalarini tahlil qilish bo'yicha keng miqyosda tajriba natijalari bo'lishiga qaramasdan, ushbu ionlarning β -diketon va 2-aminobenzimidazol hosilalari bilan aralash ligandli komplekslari o'rganilmagan. Shu sababli, β -diketon va 2-aminobenzimidazol hosilalari asosida 3d-metallar bilan kompleks birikmalar sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalari va biologik faolligini aniqlash alohida ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti O'zbekiston Milliy universitetining ilmiy tadqiqot rejasiga muvofiq "Aromatik va geterotsiklik birikmalar asosida yangi biologik faol kompleks birikmalar sintezi" mavzusidagi ilmiy tadqiqot yo'nalishi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi: Ba'zi 3d-metallarning β -diketon hosilalari asosidagi koordinatsion birikmalari sintezi, tuzilishi va xossalarini tadqiq qilishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining 2,4-pentandion (acac) va 1-fenil-1,3-butandion (BNA) asosida aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintez qilish usullarini ishlab chiqish;

ligandlarning va ular asosidagi kompleks birikmalarning elektron tuzilishi, energetik va geometrik parametrlarini, shuningdek, reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilish;

sintez qilingan birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalarini fizik-kimyoviy tadqiqot usullarini qo'llash orqali aniqlash;

sintez qilingan birikmalarni qo'llash mumkin bo'lgan sohalarni aniqlash hamda ayrim komplekslarini biologik faolligi va zaharliligini baholash.

Tadqiqotning obyekti: Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari, 2,4-pentandion (acac), 1-fenil-1,3-butanedion (BNA), 2-amino-1-metilbenzimidazol (MAB) va 2-aminobenzimidazol (ABI).

Tadqiqotning predmeti: β -diketon hosilalari va ularning Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari bilan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarini aniqlash hisoblanadi.

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

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining β -diketon va 2-aminobenzimidazol hosilalari ishtirokida 17 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 aniqlangan, shuningdek, aralash ligandli komplekslarining turli izomerlari geometriyasining optimallashtirish natijalariga ko'ra, asosiy ligandning bidentatli koordinatsiyasiga ega bo'lgan strukturasi termodinamik jihatdan eng barqaror ekanligi isbotlangan;

spektroskopiya va RSA usullari orqali olingan koordinatsion birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari aniqlanib, ularni oktaedrik geometriyada (Co^{2+} , Ni^{2+}) va tetragonal piramida (Cu^{2+} , Zn^{2+}) tuzilishidagi koordinatsion birikmalar hosil qilishi isbotlangan;

koordinatsion birikmalar $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{MAB})_2]$, $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2 \text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2 \text{MAB}]$, $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$ ning kristallografik ma'lumotlaridan foydalanib, Hirshfeld sirt xususiyatlari o'rganilib, ular asosida komplekslar kristall tuzilishidagi molekulararo o'zaro ta'sirlarda asosiy ulushlar H...H (54,8-71,7%) ulushlariga to'g'ri kelishi, elektron zichligi yuzasi va elektron zichligini xaritalashga asoslanib, molekulaning sirt maydonlari va kristal bo'shliqlar hajmi aniqlangan;

sintez qilingan yangi komplekslarning termik xossalarining metall va ligand tabiatiga bog'liqligi aniqlanib, kompleks birikmalarda termik barqarorlik ligandlar $\text{Acac} < \text{BNA}$ va metallar $\text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$ qatorida ortib borishi isbotlangan;

sintez qilingan $[\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot \text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksining bakteriyalarga qarshi biologik faolligi yuqori ekanligi aniqlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

komplekslarni olishning ishlab chiqilgan sharoitlari va usullari strukturaviy jihatdan o'xshash koordinatsion birikmalarni maqsadli sintez qilish, shuningdek, 3d-metallarning β -diketon hosilalari bilan kompleks birikmalarining xossalari va tuzilishini bashorat qilishda asos bo'lishi mumkin;

sintez qilingan $[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{MAB})_2]$, $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2]$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2 \text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2 \text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2 \text{MAB}]$, $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$ kompleks birikmalarning fazoviy tuzilishi va kristallografik kattaliklari isbotlangan

hamda Cambridge Crystallographic Data Center xalqaro ma'lumotlar bazasiga shunga o'xshash birikmalarni sintez qilishda foydalanish uchun joylashtirilgan;

sanoat oqava suvlaridagi og'ir metall ionlarini BNA, Acac va geterotsiklik ligand yordamida kompleks birikmalar holida cho'ktirish orqali tahlil qilish usuli ishlab chiqilgan;

olingan kompleks birikmalarining biologik faolliklari aniqlangan va tarkibida Ni(II) ioni bo'lgan kompleks birikma viruslarga qarshi faolligi yuqori ekanligi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi sintez qilingan birikmalarining tarkibi va tuzilishi element, SEM-EDX, rentgenflyuoesent, rentgenfazaviy, rentgenstrukturaviy analiz, termik analiz, fluorescent analiz, IQ-, UB-, Raman spektroskopiya, DQS, kvant-kimyoviy hisoblashlar kabi zamonaviy tadqiqot usullari yordamida eksperimental natijalar olinganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining β -diketon va 2-aminobenzimidazol hosilalari bilan yangi kompleks birikmalarini sintez qilishning qulay 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. $[[\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{MAB})_2]$, $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$ tarkibli kompleks birikmalarining kristallografik ma'lumotlari Cambridge Crystallographic Data Center (Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasi)ga kiritilganligi hamda sanoat oqava suvlari tarkibidan og'ir metall ionlarini aniqlash va ularni kompleks birikmalar holida cho'ktirish orqali sanoat texnologik suvlari analizida qo'llanilishi hamda tarkibi $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bo'lgan kompleks birikma patogen mikroorganizmlarga qarshi yuqori faollikni namoyon etishi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining β -diketon hosilalari bilan aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintezi, ularning tarkibi va tuzilish xususiyatlarini aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

$[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$ tarkibli kompleks birikmalarining 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 2383609, 2440465, 2440466, 2405560). Natijada, o'xshash yangi kimyoviy birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflash imkonini bergan;

kompleks birikma sintezi uchun tanlangan ligandlar bilan sanoat oqava suvlari tarkibidan og'ir metall ionlarini aniqlash va ularni kompleks birikmalar holida cho'ktirish orqali tahlil qilish usuli "Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJ texnologik eritmalarida sinab ko'rilgan ("Navoiy kon-metallurgiya kombinati" Ajning 2024-yil 6-sentabrdagi 23/01-01-07/524-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, mazkur usul yordamida texnologik eritmaları hamda chiqindi suvlaridagi og'ir metall ionlarini konsentrlash imkonini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 15 ta, jumladan, 12 ta xalqaro va 3 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan hamda muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 19 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 4 ta ilmiy maqola, jumladan, 2 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 127 betni tashkil etadi.

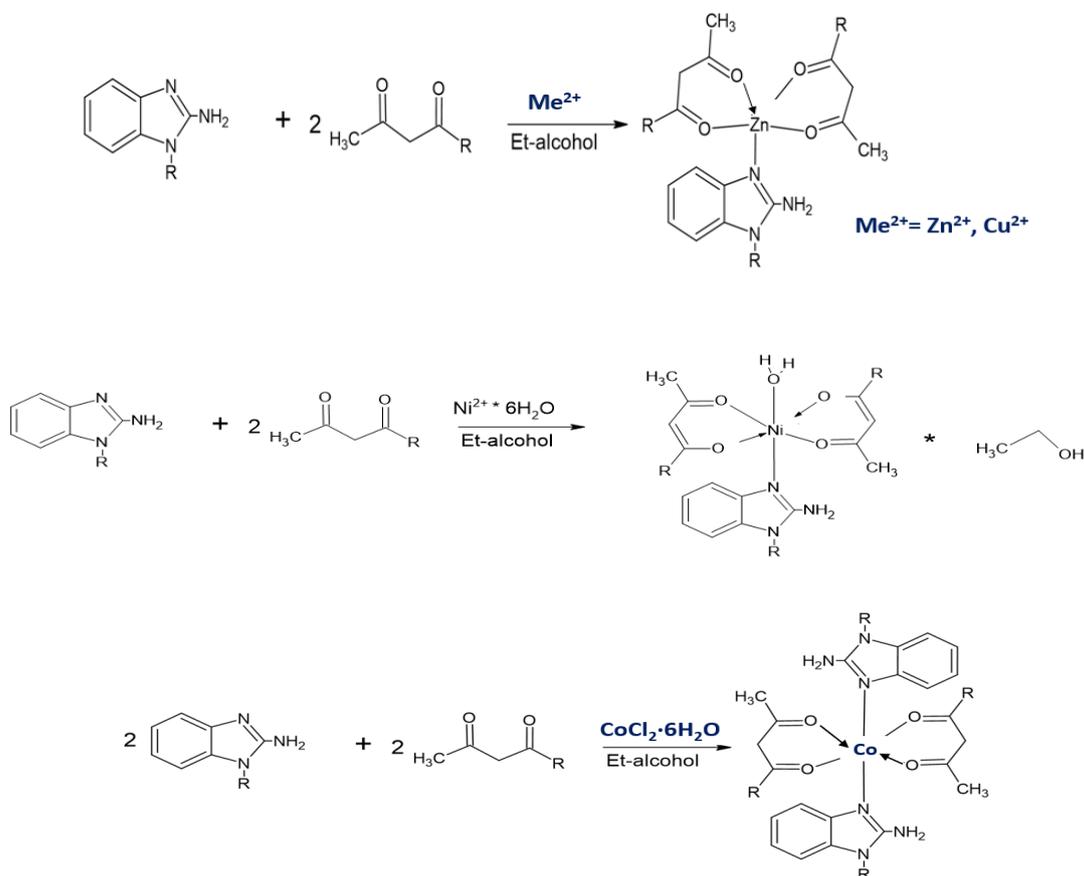
DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

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 **1,3-Diketon hosilalarining 3d-metall ionlari bilan koordinatsion birikmalari sintezi, tuzilishi va xossalari** deb nomlangan **birinchi bobida** 1,3-diketon hosilalari va ular ishtirokidagi kompleks birikmalari sintezi, fizik-kimyoviy xossalari, tuzilishi, biologik faolligi va qo'llanish sohalari bo'yicha adabiyot manbalari tahlil qilingan. 1,3-diketon hosilalarining organik ligand sifatida metallokompleks birikmalarni hosil qilishi hamda tibbiyot, farmasevtika va boshqa sohalarda istiqbolli ekanligi ko'rsatib berilgan. Adabiyotlardagi ma'lumotlarni tanqidiy tahlil qilish asosida dissertatsiyaning maqsadi va vazifalari aniqlangan.

Dissertatsiyaning **“3d-Metallarning β-diketon hosilalari bilan koordinatsion birikmalari sintezi va tadqiqot usullari”** deb nomlangan **ikkinchi bobida** dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalanilgan asbob-uskunalar va reaktivlar tavsifi, maqsadli birikmalarni sintez usullarini tanlashga yondashuv, β-diketon hosilalari ishtirokidagi Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ionlarining kompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning fizik-kimyoviy xossalari aniqlash usullari bayon qilingan. Shuningdek, element analiz, IQ-, UB-, Raman-, flyuressent spektroskopiya, DQS, RFA, RSA, DTA, ICP-OS, SEM-EDX va boshqa tuzilishni aniqlash usullari tavsifi keltirilgan.

Asosiy ligandlar 2,4-pentandion (Acac) va 1-fenil-1,3-butandion (BNA) larning 3d-metall ionlari bilan aralash ligandli kompleks birikmalarni sintez qilish uchun $Me^{2+}:L1:L2=1:2:2$ va $1:2:1$ mol nisbatda olingan. Erituvchi sifatida tegishli suv yoki 96% li etanol ishlatilgan. 3d-metall ionining BNA va Acac bilan kompleks birikmalarining sintez reaksiyalari quyida keltirilgan:

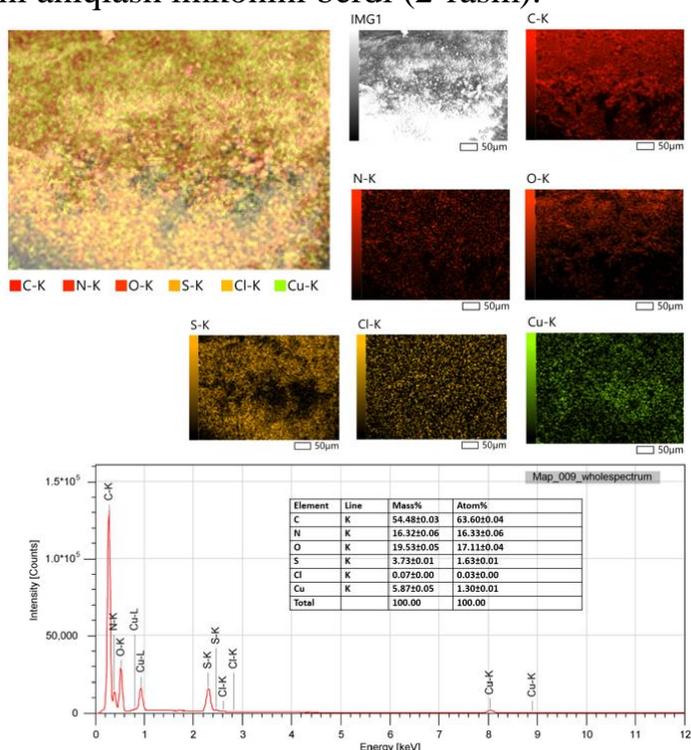


Sintez qilingan kompleks birikmalar suvda, etanolda erimaydi, atsetonda ozroq, DMSO, DMFA va CCl_4 yaxshi eriydi. Olingan kompleks birikmalarning tarkibi element, rentgenfluouessent hamda SEM-EDX usullarda aniqlandi. SEM-EDX natijalari organik ligandlarning metall ionlari bilan kompleks hosil qilishini, ligandlarning mikro tuzilishidagi o'zgarishlar bilan bir qatorda metall ionlariga xos bo'lgan ko'p sonli cho'qqilari mavjudligini ko'rsatdi (1-rasm).

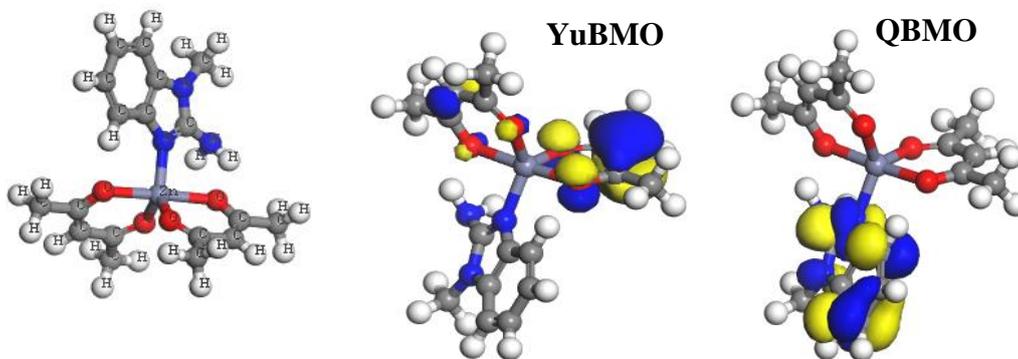
“β-Diketon hosilalari bilan 3d-metallarning kompleks birikmalari tadqiqoti” deb nomlangan **uchinchi bobda** sintez qilingan kompleks birikmalarning tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish natijalari keltirilgan.

Ligandlarning elektron, geometrik tuzilishi va ularning Co(II) , Ni(II) , Cu(II) va Zn(II) ionlari bilan koordinatsiyalanish uchun afzal elektron donor markazlari aniqlangan (Biovia 2017 (PM6)). Zaryadlar va YuBMO ning lokalizatsiyasini tahlil qilish asosida asosiy ligandlar Acac va BNA ning metall ionlari bilan koordinatsiyalanishi mumkin bo'lgan donor markazlari kislorod atomlari, qo'shimcha ligand sifatida olingan MAB va ABI molekulalaridagi endosiklik azot (N) atomi ekanligi haqida xulosa chiqarishga imkon berdi. Ligandning effektiv zaryadlarini hisoblash bo'yicha olingan natijalarni tasdiqlash uchun ligandlar Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II) ionlari bilan kompleks hosil qilish jarayonining kvant-kimyoviy hisoblari o'tkazildi. Dastlab Me^{2+} ning Acac yoki BNA hamda ikkinchi ligandlar (MAB yoki ABI) bilan hosil qilishi mumkin bo'lgan komplekslarining strukturalarini optimallashtirish natijalariga asoslanib hosil bo'lish issiqliqlarini tahlil qilish orqali aralash ligandli komplekslarning izomerlari orasida termodinamik jihatdan eng qulay strukturalar aniqlandi. Bunda metall ioniga 2 mol asosiy ligand (Acac, BNA) anioni turlicha – mono, mono- va bi, bidentat, qo'shimcha ligand esa (MAB yoki ABI) monodentat koordinatsiyalangan deb optimallashtirildi.

Komplekslarning mumkin bo'lgan strukturalarini optimallashtirish asosiy ligand anionini koordinatsiyalashning turli usullariga ega aralash ligand komplekslarining izomerlari orasida termodinamik jihatdan bidentat koordinatsiyalangan struktura eng qulay ekanligini aniqlash imkonini berdi (2-rasm).



1-rasm. Kompleks [Cu(acac)₂MAB] ning mikrostrukturasi, xaritalash va element tahlil natijalari



2-rasm. [Zn(acac)₂(MAB)] kompleksning fazoviy tuzilishi va chegara orbitallarining lokalizatsiyasi

Komplekslarning hisoblangan energiya parametrlarini 1-jadvalda keltirilgan.

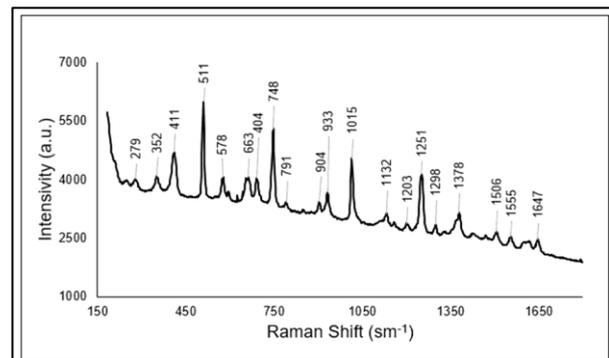
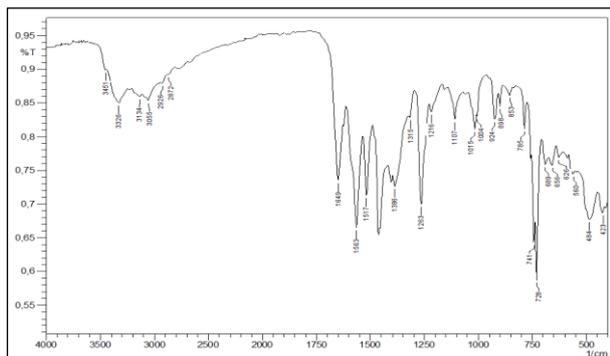
1-Jadval

Kompleks birikmalarning optimallashtirilgan parametrlari

Kompleks birikma	[Ni(acac) ₂ (MAB)H ₂ O]	[Co(acac) ₂ (MAB) ₂]	[Cu(acac) ₂ (MAB)]	[Zn(acac) ₂ (MAB)]
Hosil bo'lish issiqligi, kkal/mol	-202	-110	-146	-174
Umumiy energiya, eV	-5018	-6034	-4883	-4252
Ionlanish potentsiali, eV	7,58	5.50	8,3	8,74
Molekulaning reaksiyon sirt maydoni Å ²	403	544	407	411

Elektron energiyasi, Ev	-44694	-66602	-40918	-34513
YuBMO, eV	-7,582	-5,498	-8,3	-8,745
QBMO, eV	-0,235	-2,043	-0,382	-0,462
Δ (QBMO-YuBMO), eV	-7,817	-7,541	-8,682	-9,207

Ligandlar donor atomlarining markaziy atomga bog'lanish xususiyatini aniqlash uchun sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektrlari asosiy (BNA, Acac) hamda qo'shimcha ligandlar (MAB, ABI) IQ-spektrlari bilan solishtirildi. Acac va BNA ning IQ spektrida C=O karbonil guruhining xarakterli valent tebranishlari 1595-1610 cm^{-1} sohada keng chiziq ko'rinishida joylashgan. Metil guruhi (-CH₃) ning C-H kuchsiz tebranishlari 3005-2925 cm^{-1} sohada namoyon bo'ladi. 1000–1150 cm^{-1} tebranish sohasida C-C ga, ayniqsa CH₂-CO guruhi bilan bog'liq valent tebranishlari kuzatiladi. MAB, ABI ning IQ spektrida $\nu(\text{N-H})$ 3271–3257 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 3098–3082 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$ 1628–1620 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$ 1523–1518 cm^{-1} , $\delta(\text{NH})$ 1419–1417 cm^{-1} sohalarda xarakterli yutilish chastotalari kuzatiladi. Metallokomplekslarning IQ-spektrlari tahlil qilinganda ligandlarga xos bo'lgan deyarli barcha tebranish chastotalar saqlanib qolingan, faqat ular o'zlarining qiymatlari va intensivligini qisman o'zgartirgan. Asosiy o'zgarish Acac va BNA dagi $\nu(\text{C-O})$ va geterohalqadagi $\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$ va guruhlarda ketib, ularning qiymati 25-50 cm^{-1} ga oralig'ida o'zgargan. Shuni ta'kidlash kerakki, kompleks birikmalarda 1595-1550 cm^{-1} sohada intensiv tebranish chiziqlarining bo'lishi MAB, ABI geterohalqasidagi C=N guruhi hamda BNA, Acac dagi C=O guruhi bergan valent tebranishlarga ham tegishli bo'lishi mumkin (3-rasm).



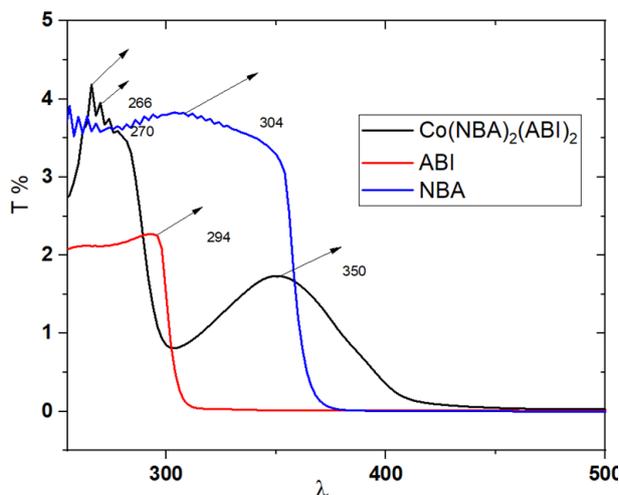
3-rasm. [Co(acac)₂(MAB)₂] ning IQ- va raman spektri

Ligand spektrida mavjud bo'lmagan 520-560 cm^{-1} va 400-460 cm^{-1} sohalarda O-M va N-M 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 imidazol halqasidagi azot atomi bilan koordinatsion bog' hosil qilganligini ko'rsatadi.

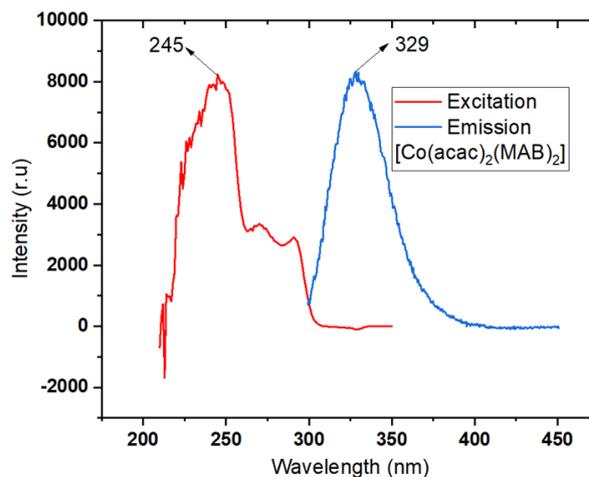
Sintez qilingan kompleks birikmalarning spirdagi eritmalarining UB-spektrlari dastlabki ligandlarning yutilish spektrlari bilan solishtirilganda, cho'qqilarning intensivligi va holati o'zgarganligini, metallokompleks birikmalarda yutilish chiziqlarini ikkiga ajralishi kuzatildi (4-rasm). Masalan, [Ni(acac)₂(MAB)H₂O] ning UB-spektrida 278 va 324 nm larda ikkita kuchli yutilish chiziqlarining kuzatilishi markaziy atomning har ikkala ligandlar bilan ham bog'langanligidan dalolat beradi. Xuddi shu holat [Co(BNA)₂(MAB)₂] va [Co(BNA)₂(ABI)₂] kompleks birikmalarining yutilish spektrlarida ham kuzatildi. Ligandlardan kompleks birikmalarda o'tilganda [Co(BNA)₂(MAB)₂] da 268 , 276 va 280 hamda 348 nm sohada, [Co(BNA)₂(ABI)₂] esa 245, 266, 270 nm hamda 350

nm sohada kuchli yutilish spektrlari namoyon bo'ldi. Bu ikkala kompleksning elektron spektri o'zaro solishtirilganda esa $[\text{Co}(\text{BNA})_2(\text{ABI})_2]$ dan $[\text{Co}(\text{BNA})_2(\text{ABI})_2]$ ga o'tilganda elektron yutilish spektrlarida bataxrom siljish kuzatildi.

Olingan kompleks birikmalarning eritmasining fluoressent xususiyatlari o'rganilganda, rux va kobalt ionlari saqlagan kompleks birikmalar ayniqsa yaxshi lyuminesstent xususiyatni namoyon qilishi aniqlandi (5-rasm). Ularda Stoks siljishi qiymati boshqa komplekslarga nisbatan yuqori. $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$ kompleks birikmaning fluoressent spektr grafigidan ko'rinadiki, 245 nm sohada nurni yutib qo'zg'aladi hamda 329 nm sohada energiya chiqishi (emissiya) kuzatiladi. Stoks siljishi qiymati esa 84 nm tashkil etadi. Acac va MAB ligandlari asosida olingan kompleks birikmalardagi Stoks siljishi qiymatining kamayib borish qatori quyidagicha: $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2] > [\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}] > [\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}] > \text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})\text{H}_2\text{O}$.



4-Rasm. $[\text{Co}(\text{BNA})_2(\text{ABI})_2]$ ning UB-spektri



5-rasm. $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$ ning lyuminesstent qo'zg'alishi va emissiyasi spektri

Kompleks birikmalarning qattiq holatdagi diffuz qaytarilish spektrlari (DQS) o'rganildi. Oktaedr maydonida $3d^7$ (Co^{2+}) bo'linishi natijasida 4T_1 va 2E termlar vujudga keladi. 4T_1 termga 540 nm, 620 nm to'liq uzunliklarida kuzatilgan diffuz qaytarilish spektrida cho'qqilarni hosil qiluvchi elektron o'tishlar mos kelsa, 2E termga 670 va 710 nm sohadagi o'tishlar mos keladi.

Olingan kompleks birikmalarning termik barqarorligini aniqlash uchun differensial termik tahlil ham o'tkazildi. Tarkibi $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bo'lgan kompleks birikmaning DTA egri chizig'ida 105°C dagi dastlabki ekzoefekt kompleks birikmaning erishi bilan bog'liq bo'lib, massa o'zgarishi kuzatilmaydi. Kompleksning massa o'zgarishi asosan ikkita bosqichda amalga oshgan. Birinchi bosqich – $50\text{-}170^\circ\text{C}$, ikkinchi bosqich $180\text{-}490^\circ\text{C}$ oralig'ida kechadi. Birinchi bosqichda 12,81% kompleks birikma parchalanadi. Ushbu harorat oralig'ida H_2O , tashqi sferadagi spirt, CO_2 ajralib chiqadi. 2-parchalanadigan harorat oralig'ida asosiy massa yo'qotilishi jarayoni sodir bo'ladi. Bu oraliqda massa kamayishi 77,35% amalga oshadi hamda organik ligandlar, 2-aminobenzimidazol, alken ajralib chiqadi. 900°C da kompleksning umumiy 90% ga yaqin massasining kamayishi kuzatiladi. Termoliz jarayonining oxirgi mahsuloti metall oksidlar hisoblanadi. Kompleks birikmalarning termik parchalanishi dastlabki haroratiga qarab

metallokomplekslarning termik barqarorligi quyidagi qatorda ortib borishi aniqlandi: $\text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$.

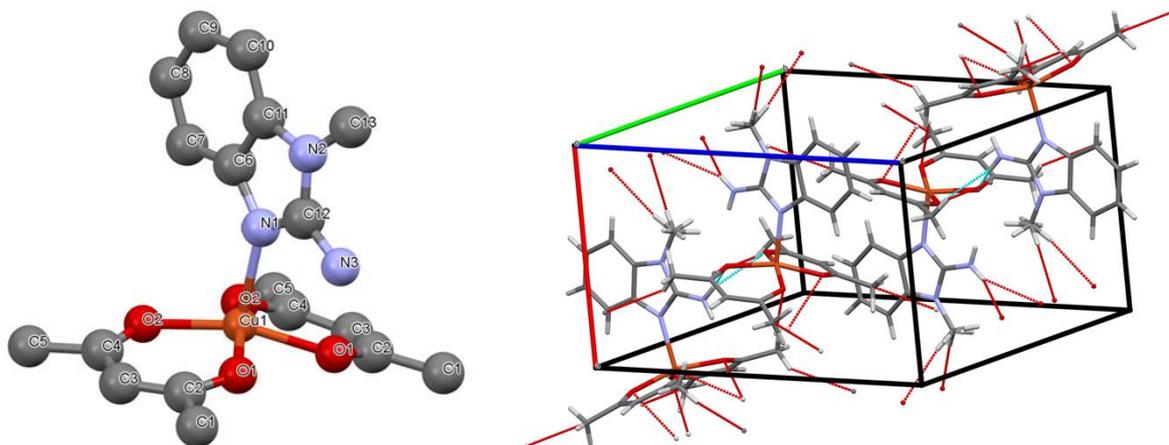
Ilk bor $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$, $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2]\cdot\text{DMFA}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$ komplekslarning kristall strukturasi RSA usulida aniqlangan. Ularning to'liq RSA ma'lumotlari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

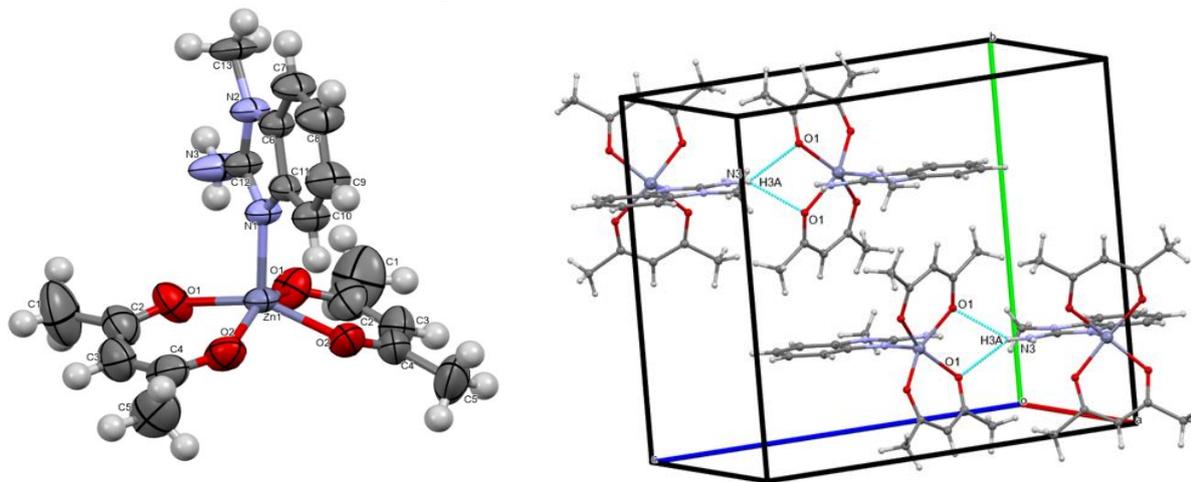
Kompleks birikmalarning RTA ma'lumotlari

Kompleks	$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{MAB})]$	$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{MAB})]$	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$	$[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2]\cdot\text{DMFA}$	$[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$
<i>Mr</i>	418.19	408.93	182.53	183.838	163.92	192.94
Singoniyasi	Triklinik	ortorombik	ortorombik	Monoclinic	Triklinik	Monoklinik
Fazoviy guruhi	$\bar{P}1$	$Pnma$	$Pnma$	$C2/c$	$\bar{P}1$	$P2_1/n$
<i>Z</i>	2	4	9	12	5	4
<i>a</i> , Å	10.6348(3)	9.0322(2)	8.9968 (1)	14.4559(8)	10.768(3)	4.4674(2)
<i>b</i> , Å	11.1390(4)	13.9740(3)	14.0431 (2)	15.0310(7)	11.3564(3)	10.6107(4)
<i>c</i> , Å	11.7989(3)	16.0004(4)	15.9889 (3)	14.0201(11)	11.5476(3)	18.4357(8)
<i>V</i> (Å ³)	1187.52 (7)	2019.51 (8)	2020.08 (5)	2685.1(4)	1067.04 (7)	868.44 (7)
α , deg	72.392°	90°	90°	90°	117.263°	90°
β , deg	64.047°	90°	90°	118.188(9)°	105.345°	96.405(6)°
γ , deg	75.829°	90°	90°	90°	99.589°	90°

$[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$ va $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$ komplekslar o'zaro isostruktur bo'lib, tetragonal piramida tuzilishiga ega. Ushbu kompleks birikmalar assimetrik elementar yacheykasi Me^{2+} kationidan tashqari ikki molekula Acac va bir molekula MAB dan tashkil topgan (6-7-rasm). Bunda Acac ligandlari O1, O2 va O1', O2' atomlari orqali bidentant ko'rinishida, ikkinchi ligand MAB geterohalqadagi N1 atomi orqali markaziy atomga monodentat bog'langan. Shunda Acac ligandlari 6 a'zoli xelat sikl hosil qilib, O1-Cu-O2 va O1'-Cu-O2' burchaklari 92.44° ni, O1-Zn-O2 va O1'-Zn-O2' burchaklari esa 88.55 (7)° hosil qiladi (3.7-rasm). Cu-O (Cu-O1=1.9378(16), Cu-O2=1.9546(16)) va Cu-N (Cu-N1=2.196(2)) bog' uzunliklari Zn-O (Zn-O1= 2.0445 (16), Zn-O2= 2.0077 (15),) va Zn-N (Zn-N2= 2.011 (2)) bog' uzunliklaridan farq qiladi. $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$ molekulada Yan-Teller hodisasi kuzatiladi, bu molekulada Cu-O bog'ining qisqarishi va Cu-N bog'ining uzayishi bilan tushuntiriladi.

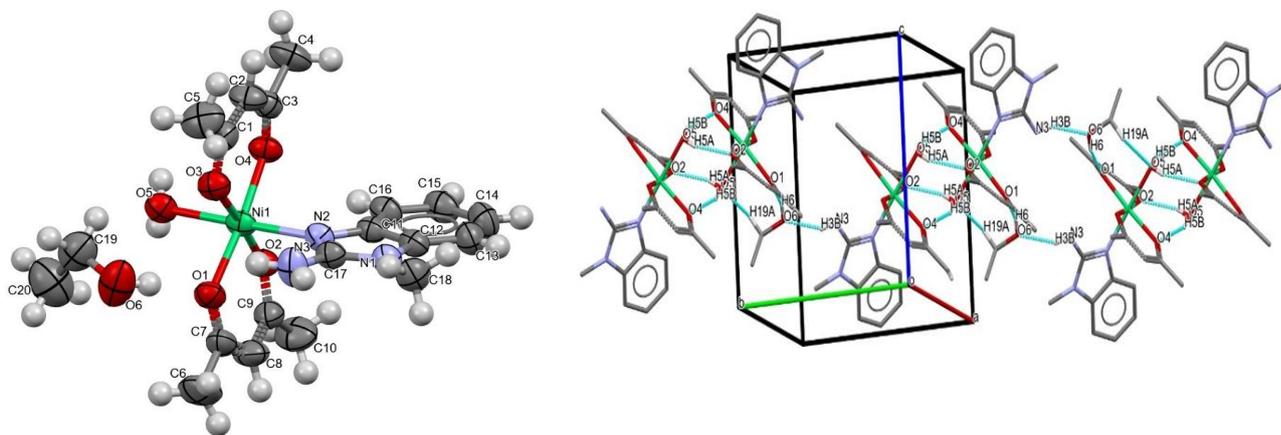


6-rasm. $[\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{MAB}]$ ning molekulyar tuzilishi va kristall yacheykada taxlanishi



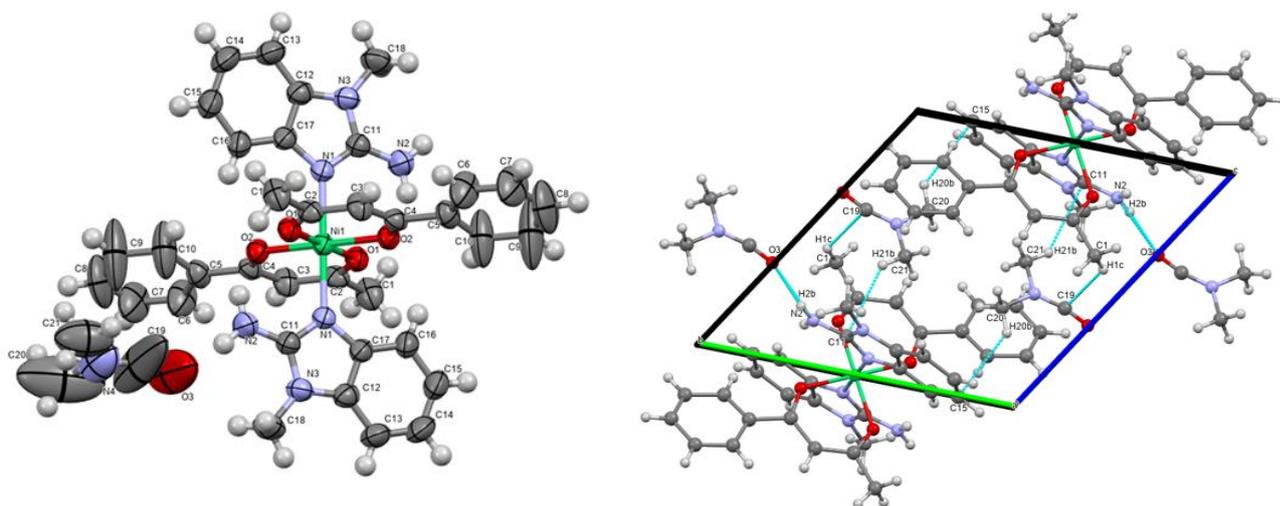
7-rasm. $[\text{Zn}(\text{acac})_2 \cdot \text{MAB}]$ ning molekulyar tuzilishi va kristall yacheykada taxlanishi

Ni(II) ning 2 xil tarkibli - $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ va $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$ komplekslarining tuzilishi RSA yordamida isbotlandi. Har ikkala kompleksda Ni atomi oktaedrik geometriyaga ega (8-9-rasm) bo‘lib, kompleks $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ da aksial pozitsiyalar benzimidazol ligandining besh a‘zoli halqasining N2 atomi va suvning kislorod atomi O5 tomonidan egallab olingan, N2—Ni1—O5 burchagi $178.99(7)(9)^\circ$ ga teng. Ekvatorial tekislikni Acac kislorod atomlari hosil qiladi. Nikel atomi atrofidagi bog‘lanish burchaklarining katta farqi bidentat Acac ligandlari tufayli yuzaga keladi. O1—Ni1—O2 va O3—Ni1—O4 hamda O1—Ni1—O4 va O2—Ni1—O3 burchaklarining qiymatlarining yaqinligi kompleksning bir tomonida vodorod bog‘lanishining mavjudligi bilan izohlanadi. $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$ kompleksda panjara parametrlarining simmetriyasi yuqori va o‘qlar orasidagi burchaklar (90° va 120° ga yaqin) oktaedr tuzilishga ko‘proq mos keladi. $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksda esa turli tabiatli ligandlar (Acac, MAB, H_2O) molekulasining o‘zaro ta’siri natijasida burchaklar ($\alpha = 72.392^\circ$, $\beta = 64.047^\circ$, $\gamma = 75.829^\circ$) sezilarli darajada siqilgan, bu esa koordinatsion poliedrning kuchli buzilishiga olib kelgan. $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$ kompleksida a, b va c tomonlari orasidagi masofalar 10.768–11.547 Å oralig‘ida bo‘lib, bu anizotropiyaning kattaligi va kristall panjarada molekulararo o‘zaro ta’sirlarning ko‘pligini ko‘rsatadi. Shuningdek, Acac ga nisbatan BNA ning katta hajmga egaligi ham molekulaning kristall panjarada joylashishiga ta’sir qilgan.



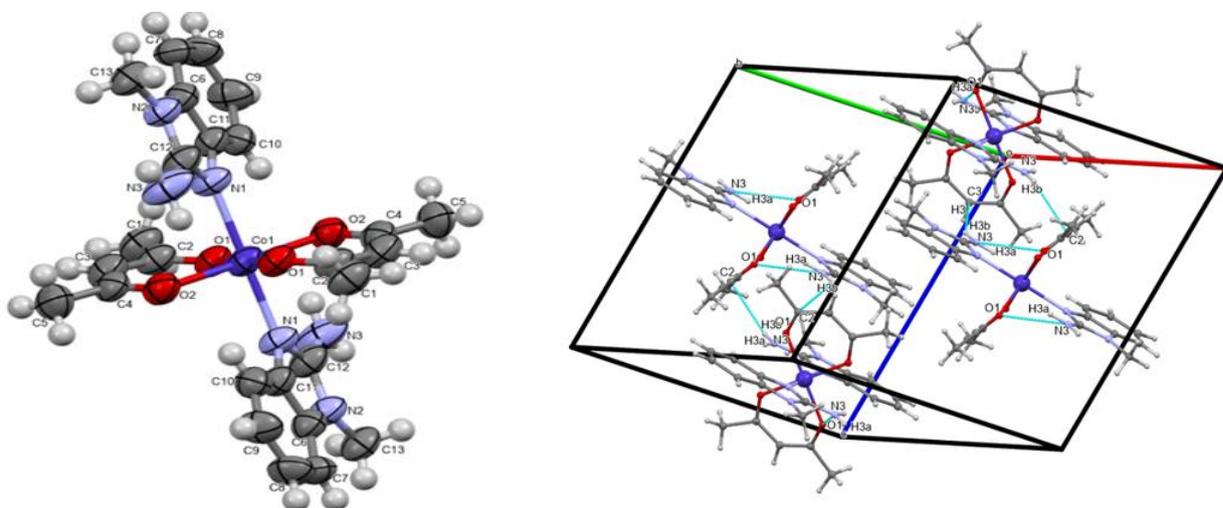
8-rasm. [Ni(acac)₂(MAB)(H₂O)]·C₂H₅OH ning molekulyar tuzilishi va kristall yacheykada taxlanishi

Co(II) ning [Co(acac)₂(MAB)₂] tarkibli kompleksining tuzilishi RSA yordamida isbotlandi. Kompleks birikmaning fazoviy tuzilishi oktaedrik shaklga ega ekanligi aniqlandi. Kompleks birikma kristall taxlamida molekulararo vodorod bog‘lar va metilen guruhi orqali Van-der-Vaals bog‘lari kuzatildi (10-rasm.)

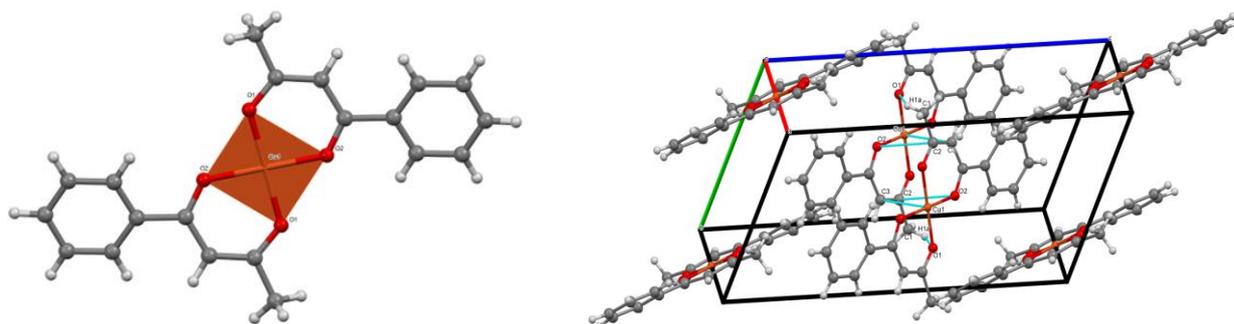


9-rasm. [Ni(BNA)₂(MAB)₂]·DMFA ning molekulyar tuzilishi va kristall yacheykada taxlanishi

Ilk bor tarkibi [Cu(BNA)₂] bo‘lgan kompleks birikmaning kristall strikturasi o‘rganildi (11-rasm). Kompleks birikmada markaziy atom dsp² gibridlangan, poliedri - tekis kvadrat. Cu²⁺ ekvatorial qismida Cu-O1 va Cu-O2 atomlari bilan bog‘langan, ularning bog‘ uzunligi mos ravishda Cu—O1=1.9175(1), Cu—O2=1.9060(1). Ushbu molekula simmetrik ko‘rinishda stabil holatga bo‘lgani tufayli unda Yan-Teller hodisasi kuzatilmaydi.



10-rasm. $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$ ning molekulyar tuzilishi va kristall yacheykada taxlanishi

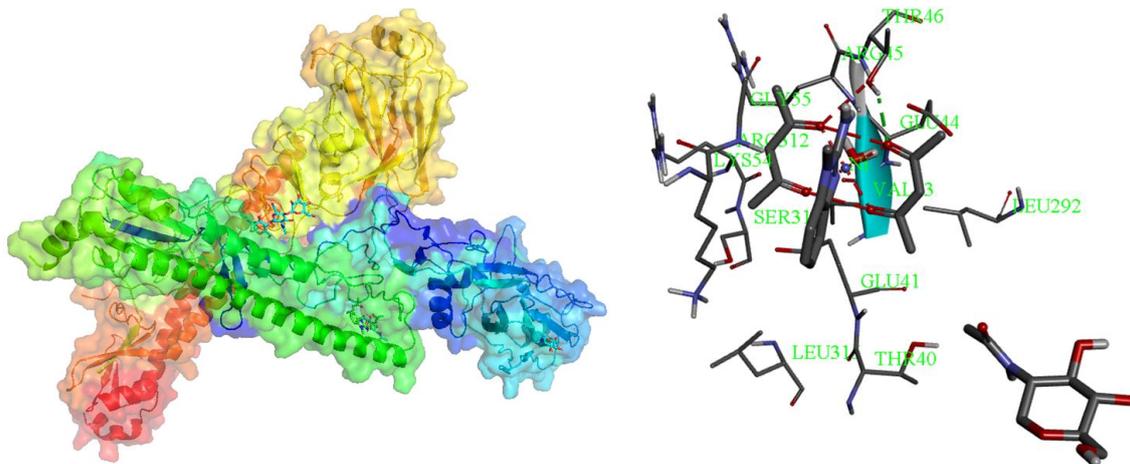


11-rasm. $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$ ning molekulyar tuzilishi va kristall yacheykada taxlanishi

Kompleks birikmalar monokristallaridagi molekulararo ta'sirlarning miqdoriy baholash va bu o'zaro ta'sirlar ulushlarini kristallar taxlanishiga va barqarorligiga ta'sirini o'rganish uchun Xirshfeld sirtining tahlili Crystal Explorer dasturi yordamida amalga oshirildi (3-jadval). Xirshfeld sirt tahliliga ko'ra, komplekslarning kristall yacheykasida eng ko'p ulushni $\text{H}\cdots\text{H}$ va $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$, molekulararo ta'sirlar egallaydi. Bu esa, komplekslarning kristall tuzilishidagi joylashishni barqarorlashtirishga Van-der-Vaals kuchlari muhim ta'sir ko'rsatishini tasdiqlaydi.

Kompleks birikmalarning zich kristall qadoqlanishga ega yoki yo'qligini tekshirish uchun bo'shliq tahlili (Void analysis) o'tkazildi. $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{MAB})]$ kompleksning kristall qadoqlanishdagi elementar yacheyka bo'shlig'ining hajmi $179,15 \text{ \AA}^3$ ni tashkil qilib, bu bo'shliqlar hajmining 8,87% ni egallaydi (12-rasm). Bo'shliq hajmining umumiy hajmga nisbatan kichik foiz ko'rsatkichga ega ekanligidan, kompleks birikma molekulari zich qadoqlangan deb xulosa qilish mumkin.

bular: H1N1, H3N2, H5N1, H7N9 va H9N2. Doking jarayonini shu 5 xil shtamm asosida mos keladigan 5 xil HA oqsili va 3 xil NA oqsillari bilan amalga oshirildi. [Cu(acac)₂MAB] molekulasining neyraminidaza (NA) H7N9_HA shtammi oqsilining bo'shlig'iga yaxshi joylashib, -8,4 kkal/mol bo'lgan bog'lanish energiyasini hosil qilishi aniqlandi. Kompleksning Glu276 va Asp151 kabi asosiy aminokislotalar bilan o'zaro ta'sirida barqaror vodorod bog'lar hosil qilishi aniqlandi (14-rasm).



14-rasm. [Cu(acac)₂MAB] ning H7N9_HA molekulasining faol joydagi joylashuvi va oqsil-ligand o'zaro ta'sirining 2D diagrammasi

Olingan kompleks birikmalarning antimikrob faolligini o'rganish shuni ko'rsatdiki, ligandga nisbatan sinovdan o'tkazilgan, [Ni(Acac)₂·MAB·H₂O]·C₂H₅OH kompleks birikmalar o'rtachadan yuqori samaradorlik bilan bakteriya va zamburug'larga qarshi faollik namoyish qildi. Bu holat o'rganilayotgan moddalar tarkibida mikroorganizmlar o'sishini ingibirlovchi faol markazlar mavjudligini ko'rsatadi. Sanoat oqava suvlarida mavjud Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ionlarini kompleks birikmalar holda cho'ktirish orqali miqdoriy analiz qilish metodikasi ishlab chiqildi va Navoiy KMK laboratoriya sharoitida sinovdan o'tkazildi.

XULOSALAR

1. Ilk bor Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) ionlarining β-diketon va 2-aminobenzimidazol hosilalari bilan M:L1:L2 1:2:1, 1:2:2 nisbatdagi 17 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilindi, ularning tarkibi va tuzilishi element, SEM-EDX, rentgenofluoressent, RSA, RFA, IQ-, UB-, Raman-, DQ-spektroskopiya, flyuoressent analiz usullari yordamida isbotlandi.

2. Kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali ko'p funksional ligand molekulalarining elektron, geometrik tuzilishlari, energetik parametrlari hamda nazariy koordinatsion ehtimollik aniqlandi va kompleks hosil bo'lish jarayonida ligandlar 2,4-pentandion (Acac), 1-fenil-1,3-butandion (BNA) lar karbonil guruhi kislorod atomlari orqali bidentatlikni, 2-aminobenzimidazol (ABI), 2-amino-1-metilbenzimidazol (MAB) lar imidazol halqasidagi endo-azot atomi hisobiga monodentatlikni namoyon etishi taklif qilindi.

3. Ilk bor RSA usuli yordamida 6 ta komplekslarining molekulyar va kristall tuzilishlari aniqlandi, stereokimyoviy, elektron ta'sirlar va metall ion radiusiga bog'liq holda [Cu(acac)₂MAB], [Zn(acac)₂MAB] tetragonal-piramida (sp³d),

[Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH qiyshiq oktaedr (sp³d²), [Co(acac)₂(MAB)₂], [Ni(BNA)₂(MAB)₂]·DMFA oktaedr (sp³d²), [Cu(BNA)₂] tekis kvadrat (dsp²) konfiguratsiyaga ega komplekslari hosil bo‘lishi isbotlandi. Kompleks birikmalarda metall atomi Acac va BNA ligandlaridagi karbonil guruhlari orqali bidentat bog‘lanib, 6 a‘zoli halqa hosil qilganligi, Chugayevning sikl qoidasiga mos ekanligini hamda ifodalangan xelat effekti hisobiga komplekslarning yuqori termodinamik barqarorligini tasdiqlaydi.

4. Xirshfeld sirt tahliliga ko‘ra komplekslar kristall tuzilishidagi molekulararo o‘zaro ta’sirlarda asosiy ulushlar H...H (60.7%), H...C/C...H (21.3%) va H...O/O...H (12.1%) atomlari orasidagi ta’sirlarga mos keladi. Umumiy sirt yuzasi va hajmi [Co(acac)₂(MAB)₂] kompleksida eng katta, ya’ni S=988,88 Å², V= 2685 Å³ ga teng bo‘lsa, [Cu(BNA)₂] kompleksida eng kichik bo‘lib, mos ravishda S=339,41 Å², V=868.44 Å³ ga tengligi aniqlandi.

5. Sintez qilingan kompleks birikmalari termik barqarorligi quyidagi qatorda ortadi: Co²⁺ < Cu²⁺ < Ni²⁺ < Zn²⁺, bunday ketma-ketlik markaziy ionning elektron konfiguratsiyasiga bog‘liq ravishda koordinatsion bog‘ning mustahkamligi va koordinatsion sferaning barqarorligi bilan izohlanadi. Fluorescent tahlil natijasida eng katta Stoks siljishi kobalt(II) kompleksida kuzatildi, bu esa asosiy va qo‘zg‘algan holatlar orasida elektron zichligi sezilarli darajada qayta taqsimlanishi, shuningdek, markaziy ion bilan ligandlar o‘rtasidagi kuchli o‘zaro ta’sir bilan izohlanadi.

6. Sintez qilingan koordinatsion birikmalarning biologik faolliklari gramm musbat (*Bacillus subtilis*, *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus aureus*) va gramm manfiy (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia marcescens*) kabi bakteriyalarga qarshi faollik ko‘rsatishi, [Cu(acac)₂MAB], [Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH biologik faolliklari molekulyar doking usuli bilan o‘rganilib amaliy natijalar bilan o‘zaro mutanosib ekanligi aniqlandi. Sanoat oqava suvlari tarkibidagi og‘ir metall ionlarini cho‘ktirib aniqlash usuli ishlab chiqildi hamda Navoiy KMK laboratoriya sharoitida texnologik eritmalarida sinab ko‘rildi.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

СИДДИКОВА КИЗЛАРХОН ТУРАКУЛОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ β -
ДИКЕТОНОВ**

02.00.01-Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (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 B2024.4.PhD/K862.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

Научный руководитель: Даминова Шахло Шариповна
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Умаров Бако Бафоевич
доктор химических наук, профессор

Азизов Олимжон Тохирович
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация: Институт общей и неорганической химии
Академии наук Республики Узбекистан

Защита диссертации состоится "23" августа 2025 г. в 9⁰⁰ 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, факс: (+99871) 246-02-24; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирована за №17). Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871) 246-07-88, (+99871) 227-12-24.

Автореферат диссертации разослан "12" августа 2025 г.
(протокол рассылки № 17 от "11" августа 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 координационные соединения некоторых 3d-металлов находятся в центре внимания современной координационной и бионеорганической химии, а также материаловедения благодаря своим уникальным структурным, электронным и функциональным свойствам. Комплексные соединения, синтезированные на основе этих металлов, используются в катализе органических реакций, в материаловедении, в частности, при создании нанопокровов, сенсоров, магнитных и оптоэлектронных материалов, а также в медицине и фармакологии в качестве антибактериальных, антиоксидантных, противогрибковых, противораковых и противовирусных средств. Кроме того, они применяются в металлоорганическом синтезе, при разработке координационных полимеров и металлоорганических каркасов (MOF). Поэтому комплексные соединения, синтезированные на основе 3d-металлов и β -дикетона, имеют большое практическое значение.

В мире комплексы на основе β -дикетонатных лигандов вызывают особый научный интерес благодаря своей способности стабилизировать различные типы координационных геометрий, проявлять таутомерные превращения, образовывать хелатные структуры, а также целенаправленно регулировать электронные и реакционные свойства металлоцентров. Фундаментальные исследования направлены на определение взаимосвязи между синтезом, строением и свойствами этих соединений, при этом особое внимание уделяется корреляциям между их химическим составом, координационной геометрией и физико-химическими свойствами. В этой связи особое научное значение имеют природа металла и лиганда, механизмы таутомерии, влияние размера кольца в хелатных комплексах, влияние электронной структуры металлоцентра и поля лигандов.

В Республике в целях развития химической и фармацевтической промышленности достигаются значительные результаты в создании новых типов материалов, отвечающих современным требованиям. В частности, ведутся масштабные работы по обеспечению внутреннего рынка реагентами, способными заменить импортную продукцию. В Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы¹ поставлены задачи «поднятия производства на новый уровень качества, интенсификации производства готовой продукции в условиях глубокой переработки местных сырьевых ресурсов». В этом направлении особенно важным считается разработка экономичных технологий определения и разделения ионов металлов на основе местного сырья, а также синтез новых эффективных комплексных соединений с высокой биологической активностью.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики

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

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 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, в том числе в работах Pettinari C., Hansen P.E., Bukhari A.N., Gomes A., Kurbanova M.M., Zhao Z., Kudyakova Y.S., Divya V., Nehra K., Madalan A.M., Augustin M.M., Omoregie H.O., Zaworotko M.J., Alhakimi A., Bezzubov S.I., Javed Sheikh, Joseph J. и других, активно исследуются координационные соединения на основе производных β -дикетонов и 2-аминобензимидазола, включая их синтез, строение, физико-химические свойства и биологическую активность.

В нашей республике исследования в области синтеза, строение и свойства комплексных соединений выполнены рядом учёных, таких как академики Н.А.Парпиев и Б.Т.Ибрагимов, профессора Х.Т.Шарипов, Б.Б.Умаров, А.А.Шабилов, Т.А.Азизов, Х.Х.Тураев, Ш.А.Кадирова, З.Ч.Кадирова, Ж.М.Ашуров, А.Б.Ибрагимов, Ш.Ш.Даминова и другие.

В то же время анализ литературных источников показывает, что, несмотря на широкие экспериментальные данные по комплексам производных β -дикетонов с 3d-металлическими ионами, смешаннолигантные комплексы этих ионов с производными β -дикетонов и 2-аминобензимидазола остаются неизученными. Поэтому синтез комплексных соединений 3d-металлов на основе производных β -дикетонов и 2-аминобензимидазола, а также определение их физико-химических свойств и биологической активности представляют собой особую научную значимость.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательской работы Национального университета Узбекистана на тему «Синтез новых биологически активных комплексных соединений на основе ароматических и гетероциклических соединений».

Цель исследования состоит в синтезе, изучении строения и свойств координационных соединений некоторых 3d-металлов на основе производных β -дикетонов

Задачи исследования:

разработка методов синтеза смешаннолигандных координационных соединений ионов ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с 2,4-пентандионом (Acac) и 1-фенил-1,3-бутандионом (BNA);

анализ с помощью квантово-химических методов электронного строения, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности лигандов и комплексных соединений;

определение состава, строения и свойств синтезированных соединений с применением физико-химических методов исследования;

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

установление возможных областей применения синтезированных соединений, а также оценка биологической активности и токсичности отдельных комплексов.

Объектами исследования являются ионы Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), 2,4-пентандион (acac) и 1-фенил-1,3-бутандион (BNA), 2-амино-1-метилбензимидазол (MAB), 2-аминобензимидазол (ABI).

Предметом исследования являются определение состава, строения, физико-химических свойств производных β-дикетона и их комплексных соединений с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II).

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

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезировано 17 новых комплексных соединений ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с производными β-дикетона и 2-аминобензимидазола;

при помощи квантово-химических методов были определены геометрические и энергетические параметры лигандов и синтезированных комплексных соединений, распределение зарядов на атомах, геометрия и реакционная способность, по результатам оптимизации геометрии различных изомеров смешаннолигандных комплексов доказано, что структура с бидентатной координацией основного лиганда является термодинамически наиболее устойчивой;

с помощью спектроскопии и метода РСА были определены состав, строение и свойства полученных координационных соединений, а также доказано, что они образуют координационные структуры с октаэдрической геометрией (Co²⁺, Ni²⁺) и тетрагональной пирамидой (Cu²⁺, Zn²⁺);

на основе кристаллографических данных координационных соединений [Co(acac)₂·(MAB)₂], [Ni(BNA)₂(MAB)₂], [Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH,

[Cu(acac)₂MAB], [Zn(acac)₂MAB], [Cu(BNA)₂] были определены свойства поверхности Хиршфельда, при этом установлено, что основной вклад (54,8–71,7%) вносят взаимодействия типа Н...Н, поверхности электронной плотности и картирования электронной плотности, что позволило определить параметры молекулярных поверхностей и объёмы пустот;

установлена зависимость термических свойств синтезированных новых комплексов от природы металла и лиганда, доказано, что термическая стабильность в комплексных соединениях увеличивается в ряду лигандов Acac < BNA и ионов металлов Co²⁺ < Cu²⁺ < Ni²⁺ < Zn²⁺;

установлено, что синтезированный комплекс [Ni(Acac)₂·MAB·H₂O]·C₂H₅OH обладает высокой биологической активностью против бактерий.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработанные условия и методы получения комплексов могут служить основой для целенаправленного синтеза структурно сходных координационных соединений, а также для прогнозирования свойств и строения комплексных соединений 3d-металлов с производными β-дикетонных;

установлены пространственная структура и кристаллографические параметры соединений [Co(acac)₂·(MAB)₂], [Ni(BNA)₂(MAB)₂], [Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH, [Cu(acac)₂MAB], [Zn(acac)₂MAB], [Cu(BNA)₂] и включены в международную базу Cambridge Crystallographic Data Center для использования в синтезе аналогичных соединений;

разработан метод анализа ионов тяжелых металлов в промышленных сточных водах методом осаждения в виде комплексных соединений с использованием BNA, Acac и гетероциклического лиганда.;

изучена биологическая активность полученных комплексных соединений, при этом установлено, что комплекс, содержащий ион Ni(II), обладает высокой противовирусной активностью.

Достоверность полученных результатов обоснована современными методами исследования, такими как элементный, SEM-EDX, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализы, термический, флуоресцентный анализ, ИК-, УФ- и Раман-спектроскопия, СДО, 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 Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) с производными β-дикетона и 2-аминобензимидазола, определении 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 [Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH, [Cu(acac)₂MAB], [Zn(acac)₂MAB],

[Co(acac)₂(MAB)₂, включены в Cambridge Crystallographic Data Center (Кембриджская кристаллографическая база данных), в возможности применения разработанного метода определения ионов тяжёлых металлов в промышленных сточных водах путем осаждения их в виде комплексных соединений, а также комплексное соединение состава [Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH проявляет высокую активность в отношении патогенных микроорганизмов.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по синтезу, исследованию состава и структуры координационных соединений Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) на основе производных β-дикетонов:

результаты рентгеноструктурного анализа комплексных соединений состава [Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH, [Cu(acac)₂MAB], [Zn(acac)₂MAB], [Co(acac)₂(MAB)₂] включены в Кембриджский центр кристаллографических данных (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2383609, 2440465, 2440466, 2405560). В результате химические соединения, включенные в базу данных, позволили использовать предоставленную информацию при синтезе подобных соединений, описывая их структуру;

метод определения ионов тяжёлых металлов из состава промышленных сточных вод и их осаждения в виде комплексных соединений апробирован в технологических растворах АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» (справка №23/01-01-07/524 АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» от 6 сентября 2024 года). В результате данный метод позволил концентрировать ионы тяжелых металлов в технологических растворах и сточных водах.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования доложены и обсуждены на 15, в том числе 12 международных и 3 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, из них 4 научные статьи, в том числе 2 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 127 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

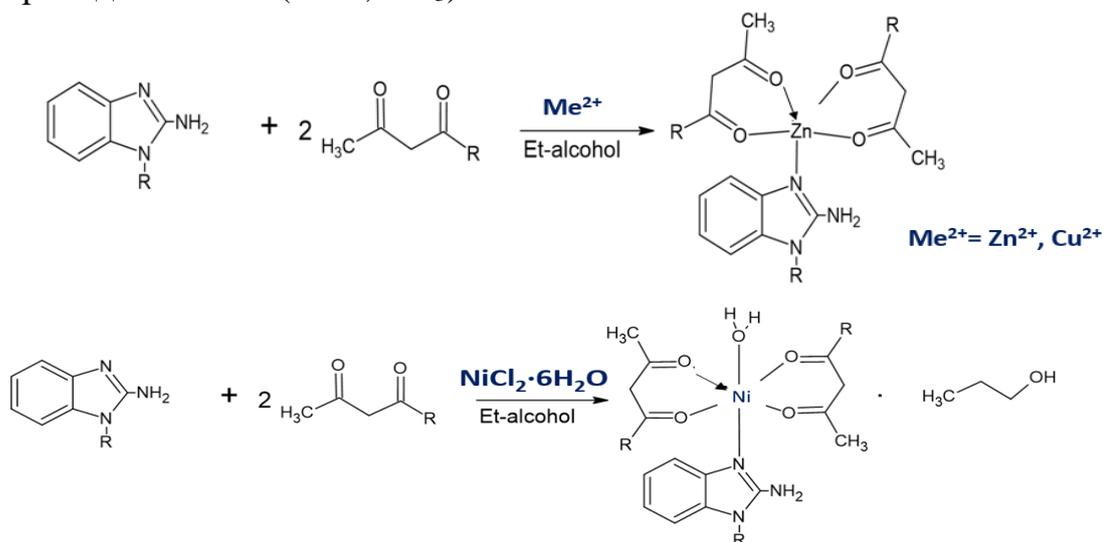
Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, приводятся цели и задачи, объекты и темы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования,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

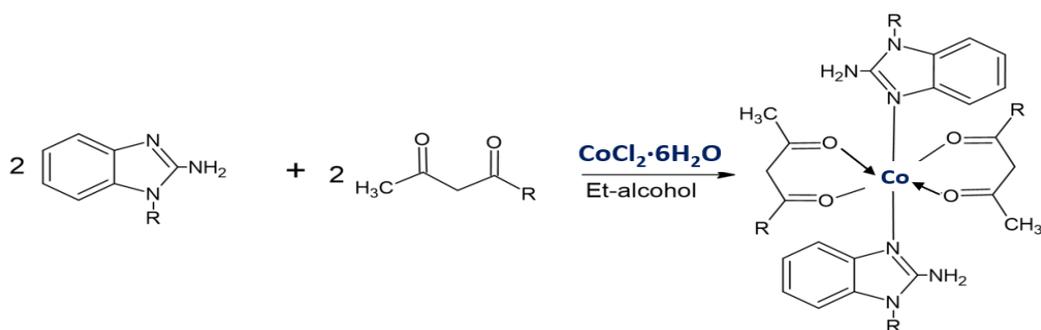
результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «Синтез, строение и свойства координационных соединений производных 1,3-дикетонов с ионами 3d-металлов» проанализированы литературные источники по синтезу, физико-химическим свойствам, строению, биологической активности и областям применения производных 1,3-дикетона и комплексных соединений с их участием. Показано, что производные 1,3-дикетона 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 3d-металлов с производными β-дикетонов» приведены характеристики использованных приборов и реактивов, подходы к методу синтеза соединений, описан синтез комплексных соединений Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с производными β-дикетона и описаны методы определения их физико-химических свойств. Описаны методы установления состава и структуры, такие как элементный анализ, ИК-, УФ-, раман-спектроскопия, флуоресцентный анализ, СДО, РФА, РСА, ДТА, ICP-OS, SEM-EDX и др.

Для синтеза смешаннолигандных комплексных соединений ионов 3d-металлов с основными лигандами 1-фенил-1,3-бутандионом (BNA) и 2,4-пентандионом (Acac) применялось мольное соотношение $Me^{2+}:L1:L2$ 1:2:2 и 1:2:1. В качестве растворителей использовали воду или 96%-ный этанол соответственно. Реакции синтеза комплексов ионов 3d-металлов с BNA и Acac приведены ниже ($R=H, CH_3$):





Синтезированные комплексные соединения нерастворимы в воде, этаноле, менее растворимы в ацетоне, хорошо растворимы в ДМСО, ДМФА, CCl_4 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).

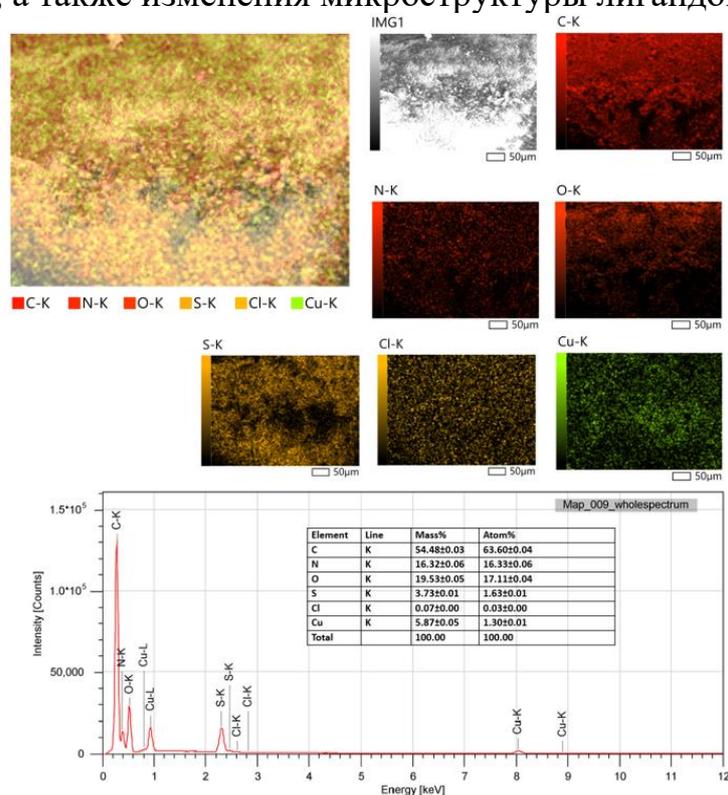


Рис. 1. Результаты анализа микроструктуры, картирования и элементного состава $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$

В третьей главе диссертации под названием “Исследование комплексных соединений 3d-металлов с производными β -дикетоннов” 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 $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Zn}(\text{II})$ (Biovia 2017 (PM6)). Анализ зарядов и локализации высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО) позволил сделать вывод, что донорными центрами, участвующими в координации с ионом

металла, в основных лигандах асас и ВНА являются атомы кислорода карбонильных групп, а в дополнительных лигандах МАВ и АВІ — атомы эндоциклического азота (N). Для подтверждения результатов по расчету эффективных зарядов лигандов были проведены квантово-химические расчёты процессов комплексообразования этих лигандов с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). На основании результатов оптимизации структур комплексов, которые потенциально могут образовываться между Me^{2+} и лигандами асас или ВНА, а также вторичными лигандами (МАВ или АВІ), путём анализа теплот образования были определены наиболее термодинамически стабильные изомеры смешаннолигандных комплексов. При этом в оптимизированных структурах ион металла координируется с двумя молями основного лиганда (асас или ВНА), действующего как моно- или бидентатный анион, а также с дополнительным лигандом (МАВ или АВІ), координирующимся в монодентатной форме. Результаты оптимизации возможных структур указали на то, что среди изомеров смешаннолигандных комплексов, отличающихся способами координации основного лиганда, наиболее термодинамически предпочтительной является структура с бидентатной координацией. Рассчитанные энергетические параметры комплексов представлены в таблице 1.

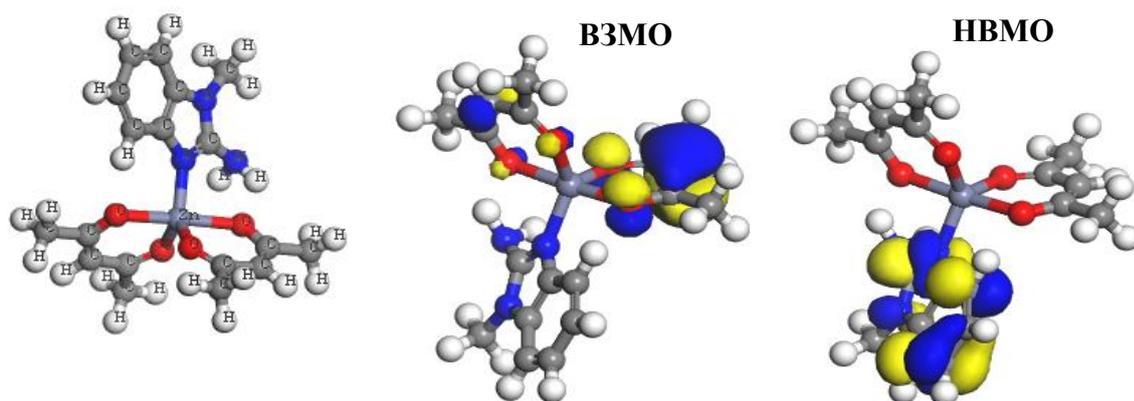


Рис.2. Локализация граничных орбиталей комплекса $[Zn(acac)_2(MAB)]$

Таблица 1

Оптимизированные параметры комплексных соединений

Комплексное соединение	$[Ni(acac)_2(MAB)H_2O]$	$[Co(acac)_2(MAB)_2]$	$[Cu(acac)_2(MAB)]$	$[Zn(acac)_2(MAB)]$
Теплота образования, ккал/моль	-202	-110	-146	-174
Полная энергия, эВ	-5018	-6034	-4883	-4252
Потенциал ионизации, эВ	7,58	5,50	8,3	8,74
Площадь реакционной поверхности молекулы, Å^2	403	544	407	411
Энергия электронов, эВ	-44694	-66602	-40918	-34513
ВЗМО, эВ	-7,582	-5,498	-8,3	-8,745
НВМО, эВ	-0,235	-2,043	-0,382	-0,462
Δ (НВМО - ВЗМО), эВ	-7,817	-7,541	-8,682	-9,207

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

АВІ) с целью определения свойств связывания донорных атомов лиганда с центральным атомом. В ИК-спектрах Асас и ВНА характеристические валентные колебания карбонильной группы C=O проявляются в виде широкой полосы в области 1595–1610 см⁻¹. Слабые колебания валентных связей C–H метильной группы (–CH₃) наблюдаются в диапазоне 3005–2925 см⁻¹. В области 1000–1150 см⁻¹ фиксируются колебания, соответствующие валентным колебаниям связей C–C, особенно связанных с фрагментом CH₂–CO. Характерные частоты поглощения в ИК-спектре МАВ, АВІ наблюдаются в областях $\nu(\text{N–H})$ 3271–3257 см⁻¹, $\nu(\text{C–H})$ 3098–3082 см⁻¹, $\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$ 1628–1620 см⁻¹, $\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$ 1523–1518 см⁻¹, $\delta(\text{NH})$ 1419–1417 см⁻¹. При анализе ИК-спектров металлокомплексов было установлено, что практически все колебательные частоты, характерные для лигандов, сохраняются, однако их значения и формы полос частично изменяются. Основные изменения затрагивают $\nu(\text{C–O})$ в лигандах Асас и ВНА, а также $\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$ в гетероцикле; сдвиги этих полос составляют 25–50 см⁻¹. Следует отметить, что наличие интенсивных полос в области 1595–1550 см⁻¹ в спектрах комплексов может быть связано с валентными колебаниями групп C=N, присутствующих в гетероцикле МАВ и АВІ, а также с колебаниями карбонильной группы C=O, входящей в состав ВНА и Асас (рис. 3). Наблюдение полос поглощения в диапазонах 520–560 см⁻¹ и 400–460 см⁻¹, которые отсутствуют в спектре лиганда, указывает на то, что центральный атом металла образует валентную связь с атомом кислорода протонированной группы C=O в молекулах ВНА или Асас, а также координационные связи с атомами азота из имидазольного кольца и второй группой C=O.

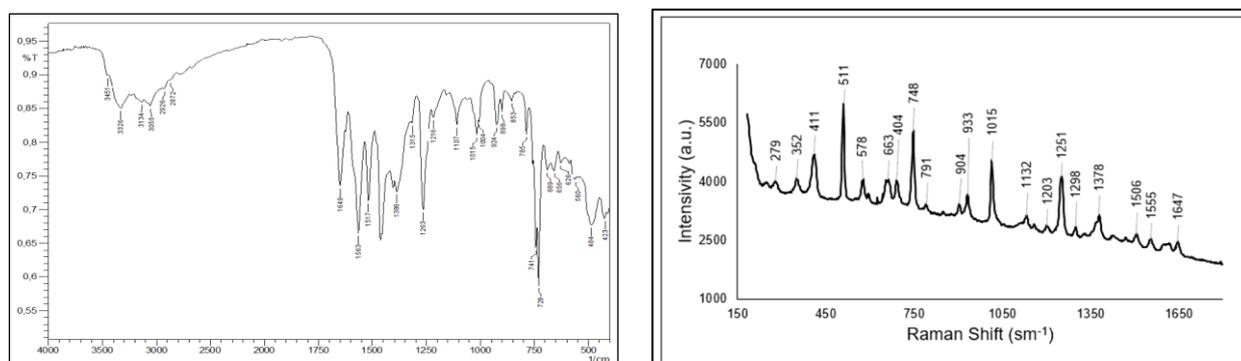


Рис. 3. ИК- и Раман спектры комплекса [Co(асас)₂(МАВ)₂]

Сравнительный анализ УФ-спектров растворов синтезированных комплексных соединений в спирте с исходными лигандами показал изменение интенсивности и положения полос поглощения, а также расщепление полос в спектрах металлокомплексов (рис.4). Так, в УФ-спектре комплекса [Ni(асас)₂(МАВ)H₂O] наблюдаются две интенсивные полосы поглощения при 278 и 374 нм, что указывает на координацию центрального атома металла с обоими лигандами. Аналогичное явление наблюдается и в спектрах [Co(ВНА)₂(МАВ)₂] и [Co(ВНА)₂(АВІ)₂]. При переходе от свободных лигандов к комплексным соединениям, в спектре [Co(ВНА)₂(МАВ)₂] проявляются выраженные полосы поглощения в областях 268, 276, 280 и 348 нм, тогда как для [Co(ВНА)₂(АВІ)₂] они наблюдаются при 245, 266, 270 и 350 нм. При

сравнении электронных спектров этих двух комплексов выявлено, что при переходе от $[\text{Co}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2]$ к $[\text{Co}(\text{BNA})_2(\text{ABI})_2]$ имеет место bathochromный сдвиг, свидетельствующий об изменении характера координационного окружения и взаимодействия лиганда с центральным ионом металла.

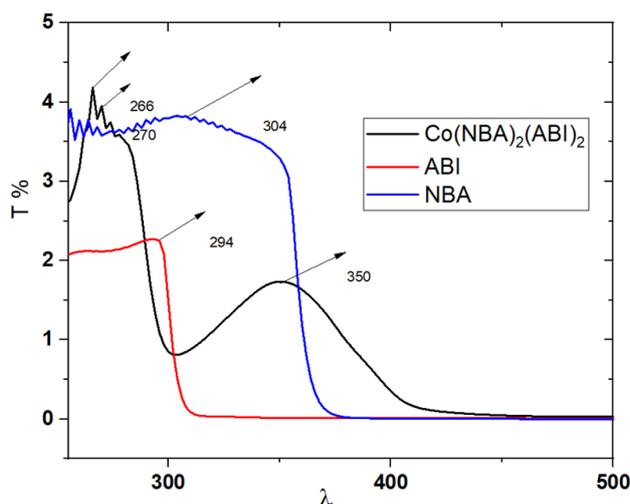


Рис.4. УФ-спектр комплекса $[\text{Co}(\text{BNA})_2(\text{ABI})_2]$

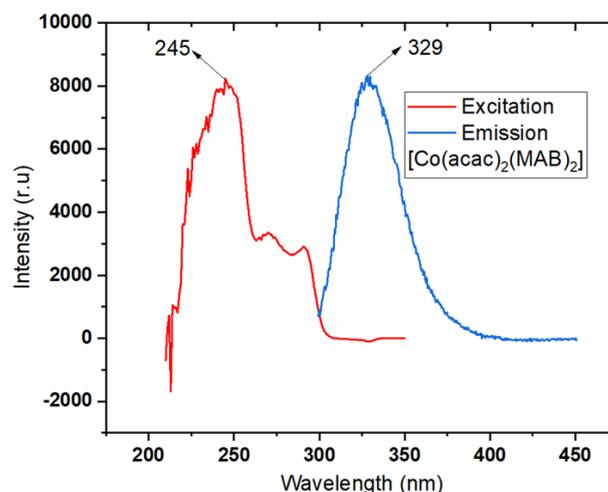


Рис.5. Спектр люминесцентного возбуждения и испускания $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$

При изучении флуоресцентных свойств растворов синтезированных комплексных соединений было установлено, что соединения, содержащие ионы цинка и кобальта, проявляют особенно выраженные люминесцентные свойства. У этих комплексов значения сдвига Стокса значительно превышают таковые у остальных. Так, согласно спектру флуоресценции комплекса $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$, возбуждение происходит при длине волны 245 нм, а эмиссия наблюдается при 329 нм, что соответствует сдвигу Стокса в 84 нм (рис. 5). Анализ значений сдвига Стокса для комплексов, синтезированных на основе лигандов АсАс и МАВ, позволяет установить следующую последовательность их уменьшения: $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2] > [\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{MAB})] > [\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{MAB})] > [\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Исследованы спектры диффузного отражения (СДО) синтезированных комплексных соединений в твёрдом состоянии. Расщепление $3d^7$ (Co^{2+}) электронов в октаэдрическом поле приводит к образованию термов 4T_1 и 2E . Терм 4T_1 соответствует электронным переходам, которые образуют пики в спектре диффузного отражения, наблюдаемые на длинах волн 540 нм и 620 нм, тогда как терм 2E соответствует переходам в области 670 и 710 нм.

Для определения термической стабильности полученных комплексных соединений был проведен дифференциальный термический анализ. На кривой ДТА комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ начальный экзоэффект при 105 °С связан с плавлением данного комплекса, при этом изменение массы не наблюдается. Изменение массы комплекса происходит, в основном, в два этапа. Первая стадия происходит в диапазоне температур от 50 до 170 °С, а вторая стадия — в диапазоне температур от 180 до 490 °С. На первом этапе разлагается 12,81% комплексного соединения. В этом диапазоне

температур выделяются H_2O , спирт из внешней сферы и CO_2 . Основной процесс потери массы происходит во втором диапазоне температур разложения. В этот период происходит уменьшение массы на 77,35% и выделяются органические лиганды, 2-аминобензимидазол и алкен. При 900°C наблюдается общая потеря массы около 90% комплекса. Конечным продуктом процесса термоллиза являются оксид металла. Сравнительный анализ начальной температуры термического разложения позволяет установить следующий ряд термической стабильности исследуемых металлокомплексов: $\text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$.

Впервые методом РСА определены кристаллические структуры комплексов $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$, $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2]$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$. Данные РСА представлены в таблице 2. Комплексные соединения $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$ и $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$ являются изоструктурными и обладают тетрагонально-пирамидальной геометрией (рис. 6-7).

Таблица 2

Данные РСА комплексных соединений

Комплек с	$[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{MAB})]$	$[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{MAB})]$	$[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$	$[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2]\cdot\text{DMFA}$	$[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$
<i>Mr</i>	418.19	408.93	182.53	183.838	163.92	192.94
Синго ния	Триклинная	орторомбическая	орторомбическая	Моноклинная	Триклинная	Моноклинная
Прост.группа	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2</i> $_1/n$
<i>Z</i>	2	4	9	12	5	4
<i>a</i> , Å	10.6348(3)	9.0322(2)	8.9968 (1)	14.4559(8)	10.768(3)	4.4674(2)
<i>b</i> , Å	11.1390(4)	13.9740(3)	14.0431 (2)	15.0310(7)	11.3564(3)	10.6107(4)
<i>c</i> , Å	11.7989(3)	16.0004(4)	15.9889 (3)	14.0201(11)	11.5476(3)	18.4357(8)
<i>V</i> (Å ³)	1187.52 (7)	2019.51 (8)	2020.08 (5)	2685.1(4)	1067.04 (7)	868.44 (7)
α , deg	72.392°	90°	90°	90°	117.263°	90°
β , deg	64.047°	90°	90°	118.188(9)°	105.345°	96.405(6)°
γ , deg	75.829°	90°	90°	90°	99.589°	90°

Ассиметрическая элементарная ячейка каждого комплекса состоит из одного иона Me^{2+} , двух молекул асас и одной молекулы МАВ. В данных структурах лиганды асас координируются к центральному атому через атомы кислорода O1 , O2 и $\text{O1}'$, $\text{O2}'$ бидентатно, формируя шестичленные хелатные циклы. В то время как вторичный лиганд МАВ монодентатно связан с металлом через атом азота N1 гетероциклического кольца. При этом образуются следующие углы: для комплекса меди $\angle\text{O1}-\text{Cu}-\text{O2}$ и $\angle\text{O1}'-\text{Cu}-\text{O2}'$ составляют 92.44° .

Для комплекса цинка $\angle\text{O1}-\text{Zn}-\text{O2}$ и $\angle\text{O1}'-\text{Zn}-\text{O2}'$ равны $88.55(7)^\circ$. Длины связей $\text{Cu}-\text{O}$ ($\text{Cu}-\text{O1}=1,9378(16)$, $\text{Cu}-\text{O2}=1,9546(16)$) и $\text{Cu}-\text{N}$ ($\text{Cu}-\text{N1}=2,196(2)$) отличаются от длин связей $\text{Zn}-\text{O}$ ($\text{Zn}-\text{O1}= 2,0445 (16)$, $\text{Zn}-\text{O2}= 2,0077 (15)$), и $\text{Zn}-\text{N}$ ($\text{Zn}-\text{N2}= 2,011 (2)$). У комплекса меди наблюдается выраженный эффект Яна-Теллера, проявляющийся в укорочении связей $\text{Cu}-\text{O}$ и удлинении связи

Cu–N, что характерно для соединений Cu^{2+} с тетрагонально-пирамидальной геометрией.

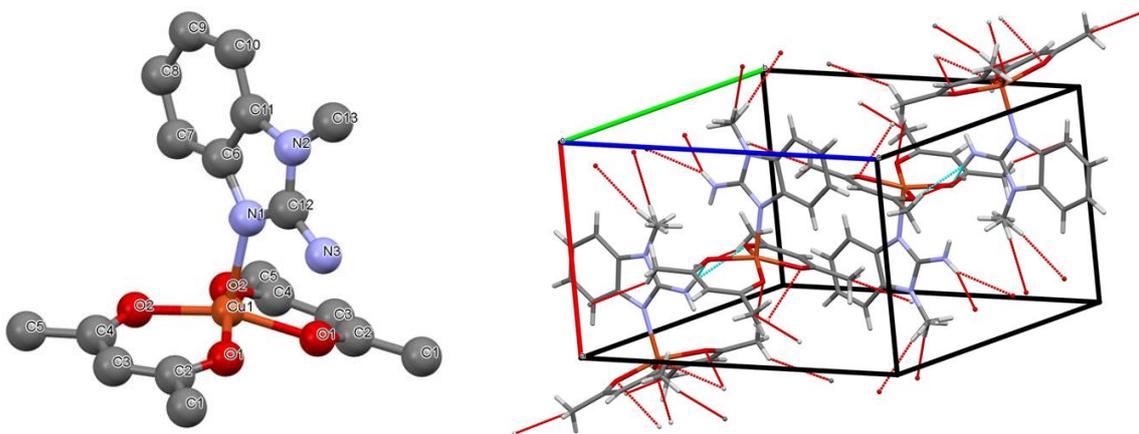


Рис. 6. Кристаллическая структура и упаковка комплекса $[\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{MAB}]$

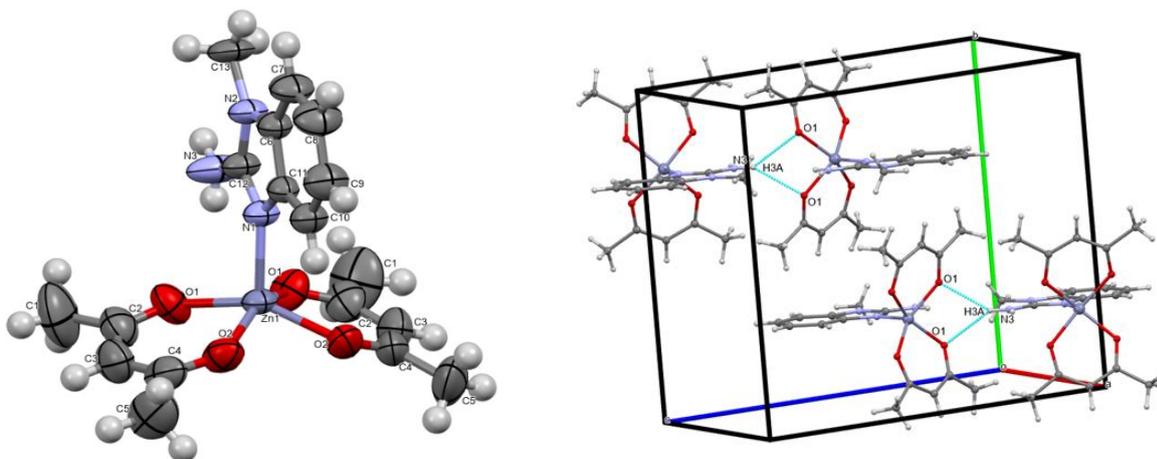


Рис.7. Кристаллическая структура и упаковка комплекса $[\text{Zn}(\text{acac})_2 \text{MAB}]$

С помощью РСА доказана структура двух различных комплексов Ni(II) - $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ и $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$. В обоих комплексах атом Ni имеет октаэдрическую геометрию (рис. 8-9).

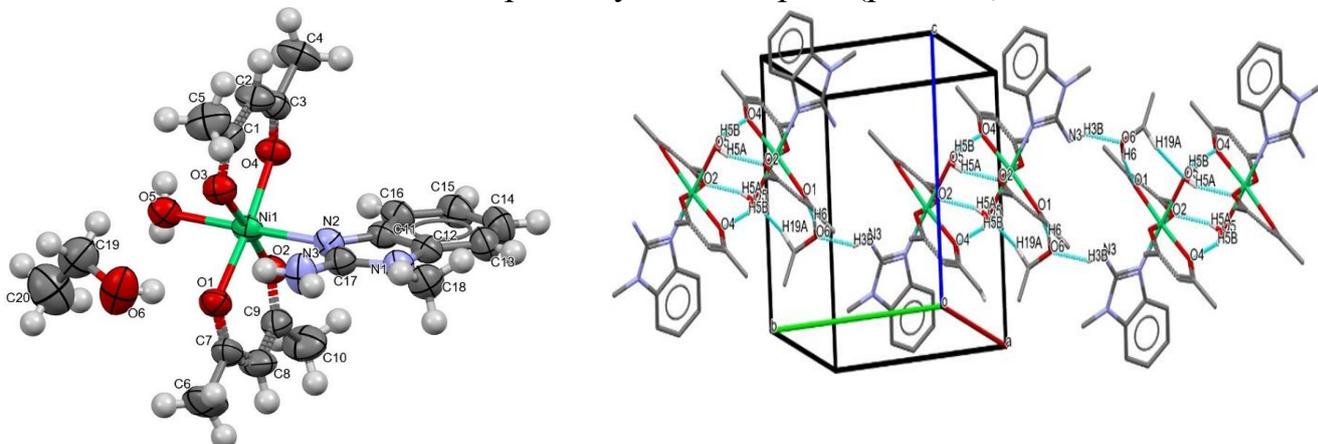


Рис. 8. Кристаллическая структура и упаковка $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

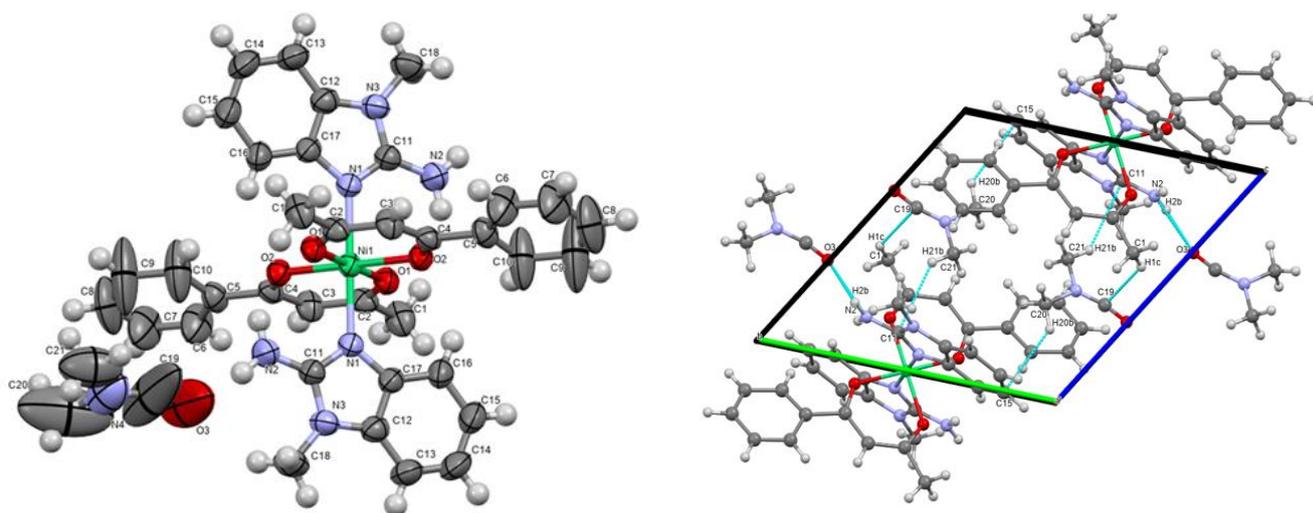


Рис. 9. Кристаллическая структура и упаковка $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$

В комплексе $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ аксиальные позиции занимают атом N2 из пятичленного кольца бензимидазольного лиганда и атом кислорода O5 молекул воды, угол N2—Ni1—O5 равен $178,99(7)(9)^\circ$. Экваториальную плоскость формируют атомы кислорода двух лигандов асас. Значительные отличия в величинах связей и углов координации вокруг атома никеля объясняются участием бидентатных асас-лигандов, которые создают шестичленные хелатные циклы. Сходство углов O1—Ni1—O4 и O2—Ni1—O3 указывает на возможное наличие водородных связей с одной стороны комплекса, что приводит к локальной стабилизации структуры. В отличие от этого, в комплексе $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$ наблюдается высокая симметрия кристаллической решётки. Углы между осями (близкие к 90° и 120°) и параметры решетки хорошо соответствуют идеальной октаэдрической геометрии. В случае комплекса с этанолом, $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, взаимодействие различных по природе лигандов (асас, MAB, H_2O) приводит к значительному искажению координационного полиэдра, что подтверждается значениями углов: $\alpha = 72.392^\circ$, $\beta = 64.047^\circ$, $\gamma = 75.829^\circ$. В комплексе $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2] \cdot \text{DMFA}$, длины параметров ячейки по осям a, b и c составляют 10.768–11.547 Å, что свидетельствует о высокой степени анизотропии и многочисленных межмолекулярных взаимодействиях в кристаллической структуре. Дополнительно, больший объем BNA-лиганда по сравнению с асас также оказывает влияние на особенности упаковки молекул в кристаллической решётке.

Строение комплекса $[\text{Co}(\text{асас})_2(\text{MAB})_2]$ было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА) (рис. 10). Установлено, что в твердом состоянии данный комплекс обладает октаэдрической координационной геометрией. Анализ кристаллической упаковки показал наличие межмолекулярных водородных связей, а также слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, осуществляемых за счёт метиленовых групп (рис. 10). Эти взаимодействия играют важную роль в стабилизации структуры кристалла и могут оказывать влияние на его физико-химические свойства.

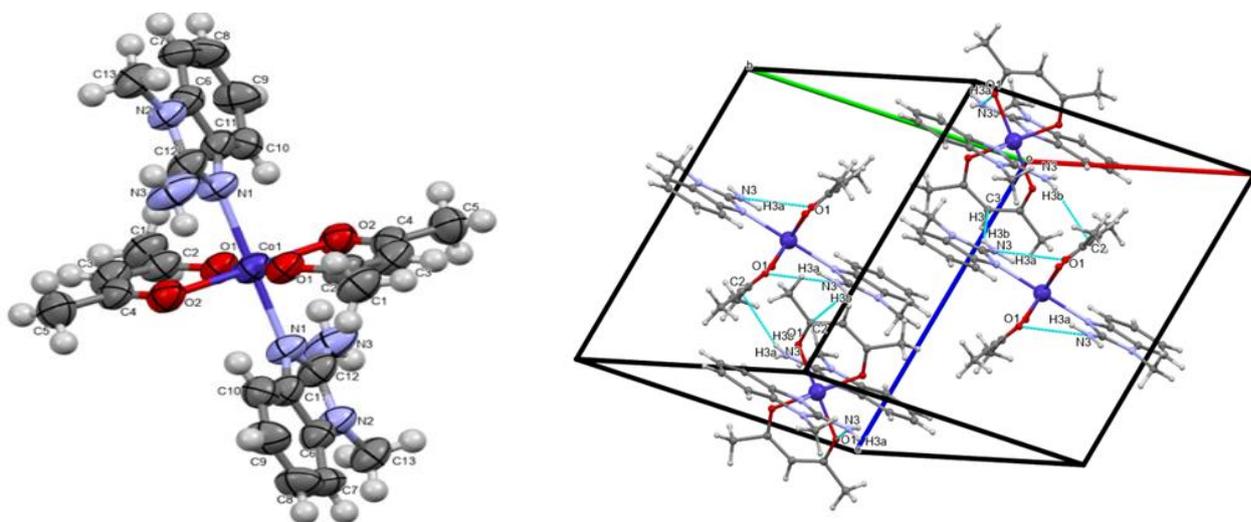


Рис.10. Кристаллическая структура и упаковка комплекса $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$

Кристаллическая структура комплекса с составом $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$ была изучена впервые. Установлено, что в данном соединении центральный атом меди находится в состоянии dsp^2 -гибридизации, а координационный полидр представляет собой плоский квадрат (рис.11).

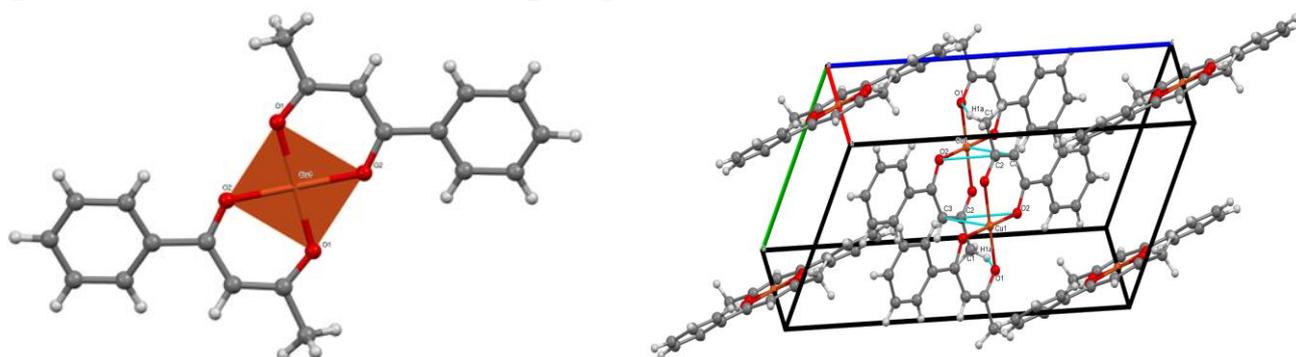


Рис.11. Кристаллическая структура и упаковка комплекса $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$

Катион Cu^{2+} координирован в экваториальной плоскости с атомами кислорода (O1 и O2) двух BNA-лигандов. Длины связей составляют: $\text{Cu}-\text{O1} = 1.9175(1) \text{ \AA}$ и $\text{Cu}-\text{O2} = 1.9060(1) \text{ \AA}$. Молекула обладает симметричной и устойчивой конфигурацией, что обуславливает отсутствие проявлений эффекта Яна–Теллера, характерного для ионов Cu^{2+} в асимметричном окружении.

Для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий в монокристаллах комплексных соединений, а также для изучения вклада этих взаимодействий в упаковку и устойчивость кристаллов был проведён анализ поверхности Хиршфельда с использованием программы *Crystal Explorer*. Согласно анализу поверхности Хиршфельда, наибольший вклад в межмолекулярные взаимодействия в кристаллической решётке комплексов вносят контакты типа $\text{H}\cdots\text{H}$ и $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ (табл.3). Это подтверждает, что силы Ван-дер-Ваальса играют важную роль в стабилизации пространственного расположения молекул в кристаллической структуре комплексов.

Таблица 3

Данные анализа поверхности комплексных соединений по Хиршфельду

№	Соединение	H...H, %	C...H/ H...C, %	O...H/ H...O, %	N...H/ H...N, %	d_{norm}	d_{norm}	V, Å ³	S, Å ²	
1.	[Ni(acac) ₂ (MAB)(H ₂ O)]·C ₂ H ₆ O	71.7	17.7	7.6	2.8	-	0.6002	1.7675	585.63	468.87
2.	[Cu(acac) ₂ MAB]	61.1	21.3	11.3	4.6	-	0.2120	1.5257	496.27	431.28
3.	[Zn(acac) ₂ MAB]	60.7	21.3	12.1	4.7	-	0,1523	1,6557	662,27	531,40
4.	[Co(acac) ₂ (MAB) ₂]	67.3	24	2.9	2.8	-	0,1523	1,6557	662,27	531,40
5.	[Ni(BNA) ₂ (MAB) ₂]-DMFA	60.4	29.2	5.1	3.5	-	0.5779	1.5321	942.39	759.44
6.	[Cu(BNA) ₂]	54.8	18.8	11.3		-	0.0369	1.3376	425.77	42.87

Для оценки плотности упаковки молекул в кристаллической решётке комплексных соединений был проведён анализ пустот (Void analysis). Объём пустот в элементарной ячейке кристаллической структуры комплекса [Cu(acac)₂(MAB)] составляет 179,15 Å³, что соответствует 8,87% от общего объёма (рис. 12). Низкий процент пустот по отношению к полному объёму указывает на плотную упаковку молекул комплексного соединения в кристаллической решётке.

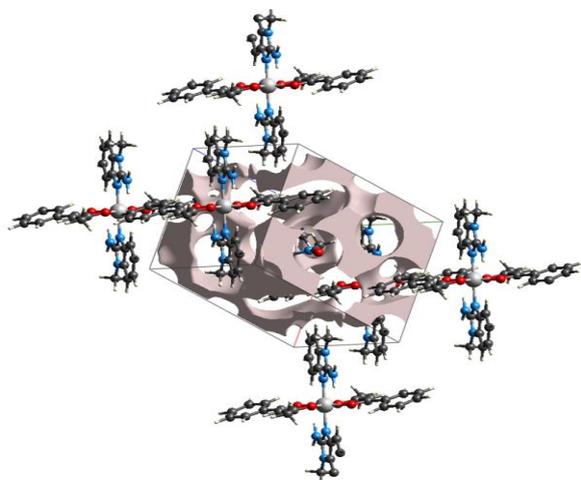


Рис.12. Упаковка поверхностных пустот по [100] комплекса [Cu(acac)₂MAB]

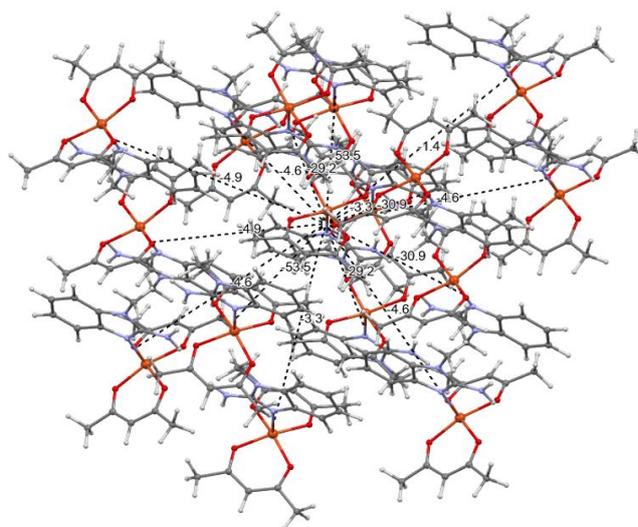


Рис. 13. Энергии взаимодействий соответствующих молекул в кристалле [Cu(acac)₂MAB], кДж/моль

С использованием функции UNI программного обеспечения Mercury 2021.03 были рассчитаны энергии взаимодействия молекул, упакованных в элементарной ячейке синтезированных комплексных соединений. В кристаллической решётке комплекса [Cu(acac)₂MAB] установлено, что молекулы, расположенные на расстояниях 10.8277, 11.1994, 10.8191, 9.0322, 7.64531 и 7.28729 Å, взаимодействуют друг с другом с соответствующими энергиями -3.25922, -4.57391, -4.88291, -29.2141, -30.9152 и -53.4537 кДж/моль (рис. 13). Выявлено, что по мере увеличения расстояния между молекулами энергия их взаимодействия уменьшается. Однако, если взаимодействие

происходит не с центральным атомом удалённой молекулы, а с её функциональной группой, то энергия взаимодействия может оставаться высокой даже при значительном расстоянии. Общая энергия упаковки молекул в кристалле данного комплекса составляет -142.6 кДж/моль, что свидетельствует о наличии значительных стабилизирующих взаимодействий между молекулами в твёрдой фазе.

В проведённой работе теоретическая фармакологическая активность комплексов $[\text{Cu}(\text{асас})_2\text{MAB}]$ и $[\text{Ni}(\text{асас})_2(\text{MAB})(\text{H}_2\text{O})]$ была оценена с использованием программы PASS online. Согласно полученным данным, оба комплекса проявляют активность против вируса гриппа А, которая не наблюдается у свободного лиганда. Для более детального изучения выявленной активности, молекулы данных комплексов были подвергнуты молекулярному докингу с белками вируса гриппа А в программе *AutoDock Vina*. Известно, что в мире циркулируют в основном 5 штаммов вируса гриппа А: H1N1, H3N2, H5N1, H7N9 и H9N2. В соответствии с этим, докинг был проведён с соответствующими 5 гемагглютинаинами (HA) и 3 нейраминидазами (NA). Результаты показали, что молекула комплекса $[\text{Cu}(\text{асас})_2\text{MAB}]$ хорошо размещается в активном центре нейраминидазы штамма H7N9, формируя устойчивое соединение с энергией связывания $-8,4$ ккал/моль. При этом было установлено образование стабильных водородных связей между молекулой комплекса и ключевыми аминокислотными остатками белка, такими как Glu276 и Asp151 (рис.14).

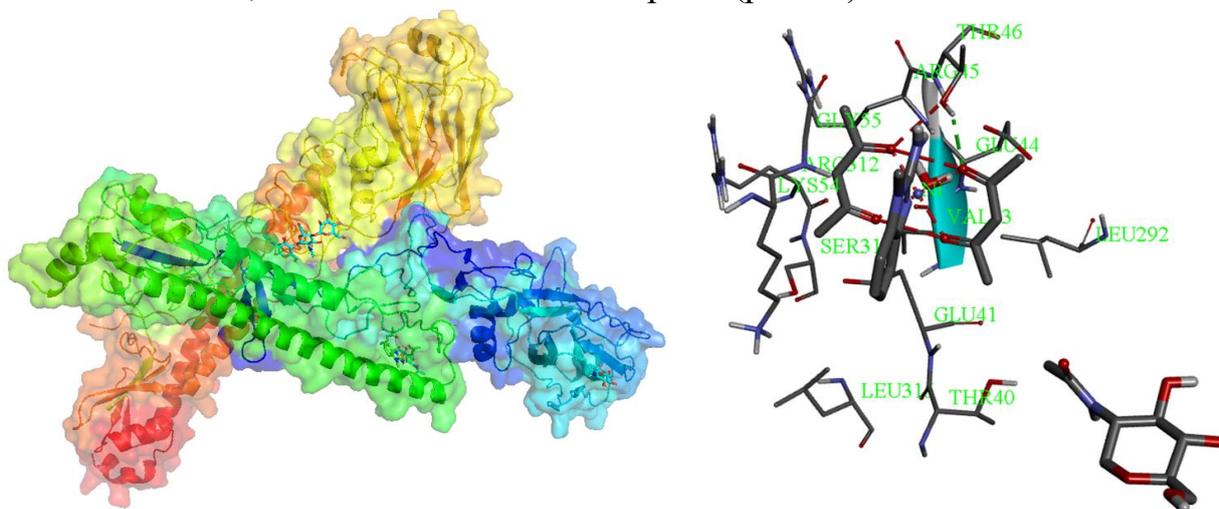


Рис.14. 2D-диаграмма расположения активного центра и взаимодействия белок-лиганд комплекса $[\text{Cu}(\text{асас})_2\text{MAB}]$ в молекуле H7N9_NA

Проведённое исследование антимикробной активности синтезированных комплексов показало, что по сравнению с исходным лигандом, соединение $[\text{Ni}(\text{асас})_2 \cdot \text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ демонстрирует умеренно высокую эффективность против бактерий и грибов. Этот факт указывает на наличие в составе исследуемых веществ активных центров, способных ингибировать рост микроорганизмов. Кроме того, была разработана методика количественного анализа ионов $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ содержащихся в промышленных сточных водах, путём их осаждения в виде комплексных

соединений. Предложенная методика прошла апробацию в лабораторных условиях Навоийского горно-металлургического комбината (НГМК).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые были синтезированы 17 новых комплексных соединений ионов Ni(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) с производными β -дикетон и 2-аминобензимидазола в соотношениях M:L1:L2 = 1:2:1 и 1:2:2, состав и строение изучены с помощью элементного, рентгенофлуоресцентного анализа, SEM-EDX, РФА, РСА, ИК-, УФ-, Раман-спектроскопии, СДО, флуоресцентного анализа.

2. С помощью квантово-химических расчётов были определены электронное и геометрическое строение, а также энергетические параметры полифункциональных молекул лигандов. На основе теоретических данных была оценена вероятность координации и установлено, что в процессе образования комплексов лиганды 2,4-пентандион (Acac) и 1-фенил-1,3-бутандион (BNA) проявляют бидентатный характер координации за счёт атомов кислорода карбонильных групп, в то время как 2-аминобензимидазол (ABI) и 2-амино-1-метилбензимидазол (MAB) действуют как монодентатные лиганды за счёт атома *эндо*-азота имидазольного кольца.

3. Впервые методом РСА определены молекулярная и кристаллическая структуры 6 комплексов. Доказано, что в зависимости от стереохимических, электронных эффектов и радиуса иона металла образуются комплексы с конфигурациями тетрагональной пирамиды [Cu(acac)₂MAB], [Zn(acac)₂MAB], искажённого октаэдра [Ni(acac)₂MAB·H₂O]·C₂H₅OH, октаэдра [Co(acac)₂(MAB)₂], [Ni(BNA)₂(MAB)₂]·DMFA и плоского квадрата [Cu(BNA)₂] (dsp²). Установлено, что в комплексных соединениях атом металла бидентатно координируется с лигандами Acac и BNA через карбонильные группы, формируя шестичленные хелатные циклы, что согласуется с правилом цикла Чугаева и подтверждает высокую термодинамическую стабильность комплексов за счёт выраженного хелатного эффекта.

4. Согласно анализу поверхности Хиршфельда, основную долю межмолекулярных взаимодействий в кристаллической структуре комплексов составляют взаимодействия между атомами H···H (60,7%), H···C/C···H (21,3%) и H···O/O···H (12,1%). Установлено, что наибольшая общая площадь поверхности и объём наблюдаются у комплекса [Co(acac)₂(MAB)₂], S=988,88 Å² и V= 2685 Å³, соответственно, а наименьшие значения у комплекса [Cu(BNA)₂], S = 339,41 Å², V = 868,44 Å³, соответственно.

5. Установлено, что термическая устойчивость синтезированных комплексов возрастает в следующем порядке: Co²⁺ < Cu²⁺ < Ni²⁺ < Zn²⁺, что отражает закономерное изменение прочности координационных связей и стабильности координационной сферы в зависимости от электронной конфигурации центрального иона. В результате флуоресцентного анализа наибольший сдвиг Стокса наблюдался в комплексе кобальта(II), что объясняется значительным перераспределением электронной плотности

между основным и возбужденным состояниями, а также сильными взаимодействиями между центральным ионом и лигандами.

6. Установлено, что синтезированные координационные соединения проявляют биологическую активность в отношении как грамположительных бактерий (*Bacillus subtilis*, *Proteus mirabilis*, *Staphylococcus aureus*), так и грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Serratia marcescens*). Биологическая активность комплексов $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$ и $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB}\cdot\text{H}_2\text{O}]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ была изучена методом молекулярного докинга, и полученные теоретические данные оказались согласованы с экспериментальными результатами. Разработан и апробирован в лабораторных условиях Навоийского ГМК метод гравиметрического определения ионов тяжелых металлов в промышленных сточных водах в технологических растворах.

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

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

SIDDIKOVA KIZLARXON

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COORDINATION
COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS WITH β -DIKETONE
DERIVATIVES**

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 B2024.4.PhD/K862.

The dissertation has been carried out in the National university of Uzbekistan.

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

Scientific supervisor:	Daminova Shahlo, Doctor of Chemical Science, Professor
Official opponents:	Umarov Bako, Doctor of Chemical Science, Professor Azizov Olimjon Candidate of Chemical Sciences, Docent
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan

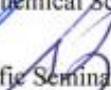
The defense of the dissertation will take place on «23» avgust 2025 at «9⁰⁰» o'clock at a meeting of Scientific council DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871) 246-07-88; fax: (99871)246-02-24; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 17) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (99871)246-07-88; (99871) 227-12-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «12» avgust 2025
Protocol at the register № 17 dated «11» avgust 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 study the synthesis, structure and properties of coordination compounds based on β -diketone derivatives of some 3d-metals.

The objects of the research work are Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions, 2,4-pentanedione (acac) and 1-phenyl-1,3-butanedione (BNA), 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB), 2-aminobenzimidazole (ABI).

The scientific novelty of the research work is as follows:

for the first time, 17 new complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions with β -diketone and 2-aminobenzimidazole derivatives were synthesized;

using quantum chemical methods, geometric and energy parameters of ligands and synthesized complex compounds, charge distribution on atoms, geometry and reactivity were determined; based on the results of geometry optimization of various isomers of mixed-ligand complexes, it was proven that the structure with bidentate coordination of the main ligand is thermodynamically the most stable;

the composition, structure, and properties of the coordination compounds obtained by spectroscopy and X-ray structural analysis were determined, and they were found to be coordination compounds with octahedral geometry (Co^{2+} , Ni^{2+}) and tetragonal pyramidal structure (Cu^{2+} , Zn^{2+});

based on crystallographic data of coordination compounds $\text{Co}(\text{acac})_2 \cdot (\text{MAB})_2$, $[\text{Ni}(\text{BNA})_2(\text{MAB})_2]$, $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Cu}(\text{BNA})_2]$ the properties of the Hirschfeld surface were determined, and it was established that the main contribution (54.8–71.7%) is made by interactions of the H...H type, electron density surfaces and electron density mapping, which made it possible to determine the parameters of the molecular surfaces and void volumes;

it was found that the thermal properties of the newly synthesized complexes depend on the nature of the metal and ligand, and it was proven that the thermal stability of complex compounds increases in the order of ligands $\text{Acac} < \text{BNA}$ and metals $\text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Zn}^{2+}$;

It was established that the synthesized complex $[\text{Ni}(\text{Acac})_2 \cdot \text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ has high biological activity against bacteria.

Implementation of research results. Based on the obtained scientific results on the synthesis, composition, and structure investigation of coordination compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions on β -diketone derivatives:

the results of X-ray structural analysis of the complex compounds $[\text{Ni}(\text{acac})_2\text{MAB} \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $[\text{Cu}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Zn}(\text{acac})_2\text{MAB}]$, $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{MAB})_2]$ have been included in the Cambridge Structural Database (<https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2383609, 2440465, 2440466, 2405560). As a result, it made it possible to synthesize and describe the structure of similar new chemical compounds;

the method of quantitative analysis of heavy metal 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 6, 2024 Reference No. 23/01-

01-07/524). As a result, using this method, it was possible to determine heavy metal ions in technological solutions and wastewater;

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 127 pages.

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

I bo'lim (I часть; part 1)

1. Сиддикова К.Т., Зиятов Д.А. Синтез и исследование комплексного соединения ацетилацетоната меди (II) с 2-амино-1-метилбензимидазолом // Химия и химическая технология. -2023. -№3. -С. 56-60. (02.00.00. №3).

2. Сиддикова К.Т., Муродов С.С., Кадилова З.Ч., Даминова Ш.Ш. Синтез и исследование и исследование гетеролигандных комплексных соединений Ni(II) с производными β-дикетона и 2-аминобензимидаза // Вестник НУУз. -2024. -№3. -С. 456-459. (02.00.00. №12).

3. Siddikova K.T., Murodov S.S., Tojiboev A.G., Ashurov J.M., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of (2-amino-1-methylbenzimidazole- kN^3)-aquabis(4-oxopent-2-en-2-olato- k^2O,O')nickel (II) ethanol monosolvate // Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2024. – V. E80. -P. 1186-1189. (Scopus: CiteScore-1,6).

4. Siddikova K.T., Ziyatov D.A., Tojiboev A.G., Ashurov J.M., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh.. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bis(acetylacetonato- $k^2 O,O'$)(2-amino-1-methyl-1H-benzimidazole- kN^3) copper(II)// Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2024. – V. E80. -P. 1250-1254. (Scopus: CiteScore-1,6).

II bo'lim (II часть; part II)

5. Сиддикова К.Т., Муродов С.С. Кадилова З.Ч., Даминова Ш.Ш. Кристаллическая и молекулярная структура гетеролигандного комплексного соединения Ni(II) // XX Международной конференции, Туапсе, Краснодар, 29 сентября – 05 октября 2024 г., С.164

6. Siddiqova Q.T., Murodov S.S., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. X-ray diffraction analysis of a new nickel structure based on acetylacetonate and 1-methyl 2-aminobenzimidazole // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering» 12-December 2024, Tashkent. P.45.

7. Siddiqova Q.T., Murodov S.S., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. Study of the Hirshfeld surface of a new nickel structure based on acetylacetonate and 1-methyl 2-aminobenzimidazole // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering» 12-December 2024, Tashkent P.40.

8. Siddiqova Q.T., Murodov S.S., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. Thermal study of the complex compound of cobalt(II) Acetylacetonate with 2 Aminobenzimidazole derivatives // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering» 5-December 2023, Tashkent. P.108.

9. Siddiqova Q.T., Murodov S.S., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. Complex compound of cobalt(II) acetylacetonate with 2-Aminobenzimidazole derivatives // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering». 5-December 2023, Tashkent. P.100.

10. Siddiqova Q.T., Ziyatov D.A., Daminova Sh.Sh. Thermal properties of mixed ligand copper complex // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering» 5-December 2023, Tashkent. P.52.

11. Siddiqova Q.T., Murodov S.S., Ashurov J.M., Daminova Sh.Sh. Synthesis and structure of heteroligand complex of nickel (II) with the 2,4- pentanedione and 2-amino 1-methylbenzimidazole // Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана Материалы международной научно-технической конференции, 16-17 ноября 2023 года, Ташкент. С.418-419.

12. Siddiqova Q.T., Ziyatov D.A., Daminova Sh.Sh. Study of the structure of multi-ligand complex compounds of copper (II) with 2-amino-1-methyl benzimidazole and acetylacetone // «Nazariy va eksperimental kimyo hamda kimyoviy texnologiyaning zamonaviy muammolari» Xalqaro ilmiy – amaliy anjumani materiallari. 2023 y. 20 oktabr, Qarshi. -B. 338-341.

13. Сиддикова К.Т., Муродов С.С., Даминава Ш.Ш. Синтез и исследования разнолигандных комплексных соединений Ni(II) на основе ацетилацетоната // «Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: Bugungi holati, muammolari va istiqbollari» Respublika ilmiy - amaliy konferensiyasi materiallari to'plami. Termiz. 2023 y. 28-29 aprel. –B.112-113.

14. Сиддикова К.Т., Хужаева Ф.А., Даминава Ш.Ш. Синтез и свойства разнолигандных комплексных соединений Ln(III) // «Energy – Earth – Environment Engineering» November 17-18, 2022, Uzbek-Japan Innovation Center of Youth, Tashkent, Uzbekistan, -P. 164

15. Сиддикова К.Т., Зиятов Д.А., Даминава Ш.Ш. Изучение микроструктуру разнолигандных комплексных соединений меди (II) с производными 2-меркаптобензтиазола // “Kimyoning rivojlanishida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari” Respublika ilmiy – amaliy anjuman materiallari. Toshkent. 2022y. 22-23 sentabr. -B 254-255

16. Siddiqova Q.T., Murodov S.S. Daminova Sh.Sh. Lantanoidlarning 2-merkaptobenztiazol bilan hosil qilgan birikmalarining tadqiqoti // “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” Xalqaro ilmiy-amaliy anjumani materiallari. Buxoro. 2022y. 22-23 dekabr. –B. 118-119

17. Сиддикова К.Т., Даминава Ш.Ш. Изучение микроструктуру разнолигандных комплексных соединений никели (II) с производными 2-меркаптобензтиазола // “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” Xalqaro ilmiy – amaliy anjumani materiallari. Buxoro. 2022y. 22-23 dekabr. –B. 219-220

18. Сиддикова К.Т., Даминава Ш.Ш. Термическое поведение комплексных соединений Gd (III) на основе 2- меркаптобензотиазола // Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering” 29-30 November 2021, Tashkent. P.112-113

19. Siddiqova Q.T., Daminova Sh.Sh. Ba'zi lantanoidlarning 2-merkaptobenztiazol bilan hosil qilgan kompleks birikmalari sintezi // “Kompleks birikmalar kimyosining dolzarb muammolari” mavzusida respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to'plami”. Toshkent. 2021y. 14-15 sentabr, -B. 67-68.

Avtoreferat “O‘zMU xabarlarlari” tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.