

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

---

**ABU RAYHON BERUNIY NOMIDAGI URGANCH DAVLAT  
UNIVERSITETI**

**YAXSHIMURATOV MURODJON RAJAPBOY O‘G‘LI**

**KOBALT(II), NIKEL(II) VA MIS(II) FORMIATLARINING  
M-KREZOKSIATSETATLARI BILAN KOORDINATSION  
BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI HAMDA XOSSALARI**

**02.00.01-Noorganik kimyo**

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

**Toshkent – 2025**

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

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

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

Yaxshimuratov Murodjon Rajapboy o‘g‘li Kobalt(II), nikel(II) va mis(II) formatlarining m-krezoksiatsetatlari bilan koordinasion birikmalari sintezi, tuzilishi hamda xossalari	3
Яхшимуратова Муроджона Раджапбой угли Синтез, строение и свойства координационных соединений формиатов кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с м-крезоксиацетатами	23
Yakhshimuratov Murodjon Synthesis, structure and properties of coordination compounds of cobalt(II), nickel(II) and copper(II) formates with m-cresoxyacetates	43
E‘lon qilingan ishlar ro‘uxati Список опубликованных работ List of published works .....	46

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

---

**ABU RAYHON BERUNIY NOMIDAGI URGANCH DAVLAT  
UNIVERSITETI**

**YAXSHIMURATOV MURODJON RAJAPBOY O‘G‘LI**

**KOBALT(II), NIKEL(II) VA MIS(II) FORMIATLARINING  
M-KREZOKSIATSETATLARI BILAN KOORDINATSION  
BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI HAMDA XOSSALARI**

**02.00.01-Noorganik kimyo**

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

**Toshkent – 2025**

**Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.2.PhD/K618 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Dissertatsiya Urganch davlat universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (ik-kimyo.nuu.uz) va "ZiyoNET" Axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Hasanov Shodlik Bekpo'latovich**  
kimyo fanlari nomzodi, katta ilmiy xodim

**Rasmiy opponentlar:**

**Rafikov Adxam Salimovich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Razzoqova Surayyo Razzoqovna**

kimyo fanlari falsafa doktori, dotsent

**Yetakchi tashkilot:**

**O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti.**

Dissertatsiya himoyasi O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2025 yil «\_\_\_» \_\_\_\_\_ soat \_\_\_ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100174, Toshkent shahri, Universitet ko'chasi, 4-uy. Tel.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, faks: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: [ilmiy.kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy.kengash@nuu.uz)).

Dissertatsiya bilan O'zbekiston Milliy universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№\_\_raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko'chasi, 4-uy. Tel.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, faks: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24). e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz).

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 kotibi,  
k.f.d., professor

**Sh.A.Kadirova**

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

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

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Bugungi kunda dunyoda inson organizmida va o‘simliklarda, hayvonot olamida turli xil kasalliklar sonining oshishi ularni davolovchi, ko‘p tomonlama ta‘sirga hamda kam zaharlilikka ega bo‘lgan preparatlarni ishlab chiqishga bo‘lgan talabni oshiradi. Bunday preparatlarga geterometall atomlarining turli xil ligandlar bilan bog‘langan koordinatsion birikmalar kiradi, chunki ular yallig‘lanish, rak va mikroblarga qarshi vositalar, sanoatda katalizatorlar, qishloq xo‘jaligida o‘simliklarning o‘shishini rag‘batlantiruvchi immunomodulyatorlar, defoliantlar va pestitsidlar sifatida keng qo‘llaniladi. Shuning uchun biologik faolligi yuqori bo‘lgan kompleks birikmalarni sintez qilish va qishloq xo‘jaligida qo‘llash muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda bugungi kunda geterometall atomlari tutgan supramolekulyar koordinatsion birikmalarni sintez qilish va ularning tuzilishlarini, fizik-kimyoviy va biologik xossalarini aniqlash, hosil bo‘lishning maqbul sharoitlarini topish va takomillashtirishga yo‘naltirilgan jadal tadqiqotlar olib borilmoqda. Ayniqsa, d-metallarining formiat turidagi m-krezoksiatsetat ligandi bilan koordinatsion birikmalarining tarkibi va tuzilishi, xossalari bog‘liqligini aniqlash, amaliyotga joriy qilishning nazariy asoslarini ishlab chiqish muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda agrosanoat majmuasini rivojlantirishda ko‘p yadroli geterometall koordinatsion birikmalar asosida olinadigan yuqori samarali, iqtisodiy jihatdan arzon va import o‘rnini bosuvchi o‘simliklarni o‘stiruvchi immunomodulyatorlarning yangi turlarini ishlab chiqish hamda amaliyotga joriy etish bo‘yicha muayyan yutuqlarga erishilmoqda. “O‘zbekiston — 2030” strategiyasi to‘g‘risida “qishloq xo‘jaligini ilmiy asosda intensiv rivojlantirish orqali fermer xo‘jaliklari daromadini kamida 2 baravar oshirish va agrar sohaning yillik o‘shishini kamida 5 foizga yetkazish”<sup>1</sup> ustuvor vazifalar sifatida belgilab berilgan. Shu nuqtayi nazardan, qishloq xo‘jaligi ekinlarining vegetatsiya davrini qisqartirish, o‘shish jarayonlarini rag‘batlantirish hamda hosildorlikni barqaror oshirishni ta‘minlashga qodir bo‘lgan arzon va ekologik xavfsiz preparatlarning yangi turlarini sintez qilish alohida ahamiyat kasb etadi. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni, 2021-yil 13-fevraldagi PQ-4992-son “Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog‘lomlashtirish, yuqori qo‘shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”, 2020-yil 12-avgustdagi PQ-4805-son “Kimyo va biologiya yo‘nalishlarida uzluksiz ta‘lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”, 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-son “Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”, 2018-yil 25-oktyabrdagi PQ-3983-son “O‘zbekiston Respublikasi kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

<sup>1</sup> O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonni rivojlantirish strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yoʻnalishlariga mosligi.** Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar ustuvor yoʻnalishiga muvofiq bajarilgan.

**Muammoning oʻrganilganlik darajasi.** Dunyo ilm-fanida geterometall poliyadroli koordinatsion birikmalar kimyosi Balzani V., Juris A., Venturi M., Aboshyan-Sorgho L., Besnard C., Pattison P., Kittilstved K.R., Aebischer A., Bunzli J.C., Hauser A., Piguet C. kabi olimlar ishlarida koʻrib chiqilgan. Tadqiqotlar natijasida gomo va geterometall koordinatsion birikmalar sintezi amalga oshirilgan, ularning tuzilishi, kimyoviy va ayrim fizik xossalari taxlili asosida bir nechta sintez usullar ishlab chiqilgan.

MDH mamlakatlarida koordinatsion birikmalar va ularning amaliyotga tadbiqu boʻyicha I.P.Stolarov, N.V.Cherkashina, I.A.Yakushev, A.V.Churakov, A.B.Kornev, V.S.Sergienko, G.G.Aleksandrov, I.I.Seifullina boshchiligidagi olimlarning ilmiy guruhlar va maktablari shugʻullanishgan. Olimlar tomonidan kompleks birikmalarning tuzilishi, tarkibi, xossasi va biologik faolligi boʻyicha bir qancha ishlar tahlili amalga oshirilgan.

Respublikamizda koordinatsion birikmalar kimyosi sohasida ish olib borgan N.A.Parpiyev, Sh.A.Kadirova, T.A.Azizov, X.T.Sharipov, B.B.Umarov, O.F.Xodjayev, Sh.Sh.Daminova, Z.Ch.Kadirova kabi olimlarning ilmiy ishlarida tiazolin xosilalari, Shiff asoslari, olti aʼzoli geterotsiklik birikmalar, metall karboksilatlar bilan amidlar asosida koordinatsion birikmalari sintez qilingan, tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari aniqlangan. Keltirilgan maʼlumotlarga asoslangan xolda oraliq metallar karboksilatlar asosida poliyadroli koordinatsion birikmalar sintezini amalga oshirish, olingan birikmalarning tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalarini tahlil qilish kam oʻrganilgan soha ekanligi maʼlum boʻlmoqda. Shuning uchun turli metallar tutgan koordinatsion birikmalar sintezini amalga oshirish va tahlillar oʻtkazish ham nazariy, ham amaliy ahamiyatga ega.

**Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan ilmiy tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bogʻliqligi.**

Dissertatsiya tadqiqoti Urganch davlat universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining Il-402104238 (2022-2024-yy.) “Indigofera (Indigofera tinctoria L) oʻsimligini yetishtirish agrotexnologiyasini ishlab chiqish” mavzusidagi amaliy loyihasi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi:** s, d-metall m-krezoksiatsetatlarining kobalt(II), nikel(II) va mis(II) formiatlari bilan koordinatsion birikmalari sintezi, tuzilishi hamda xossalarini tadqiq qilishdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari :**

- kompleks birikmalarning hosil boʻlishida dastlabki moddalarning mol nisbatini kvant-kimyoviy usullar yordamida aniqlash;
- ikki valentli kobalt, nikel va mis formiatlarining s-, d-metall m-krezoksiatsetatlar bilan kompleks birikmalarini sintezini amalga oshirish;
- sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalarini fizik-kimyoviy tahlilning zamonaviy usullaridan foydalangan holda aniqlash;

- kompleks birikmalarning biologik xossalarini “Molekulyar doking” usuli yordamida tahlil qilish;

- aniqlangan nazariy biologik xossalarini amaliyotda isbotlash uchun dala sharoitida tajribalar olib borish.

**Tadqiqotning obyekti:** kalsiy, bariy, rux, va marganes(II) metakrezoksiatsetatlari, Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlari.

**Tadqiqotning predmeti** kalsiy, bariy, rux va marganes(II) metakrezoksiatsetatlari bilan, Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlari bilan koordinatsion birikmalarining sintez qilish usullari, tarkibi, tuzilishi, individualligi, fizik-kimyoviy va biologik xossalarini tadqiq qilishdan iborat.

**Tadqiqotning usullari:** rentgenfazaviy tahlil, IQ-spektroskopiyasi, EPR-spektroskopiyasi, differensial skanirlovchi kalorimetriya, strukturaviy tahlil, element, termik analiz, kvant kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:** Kvant-kimyoviy usullar yordamida koordinatsion birikmalarning geometrik va energetik parametrlari, atomlardagi zaryadlarning taqsimoti, geometriyasi hamda reaksiya qobiliyatidan kelib chiqib optimal sharoiti  $[\text{Ni}(\text{F})_2]:[\text{MKA}]_4\text{Zn}_2]$  1:2 nisbatda koordinatsion soni 6 ga teng bo‘lgan birikmada elektron energiyasi qiymati -358,49 kJ/mol ekanligi nazariy hisoblashlar yordamida aniqlangan;

ilk bor natriy, kaliy, kalsiy, bariy, rux, xrom(II) va marganes(II) metakrezoksiatsetatlar bilan, Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlari asosida 18 ta yangi anion, neytral koordinatsion birikmalari 76,8-83 % gacha unum bilan sintez qilingan.

sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektrda Ni-O qisqa to‘lqin uzunliklarining  $688-642 \text{ cm}^{-1}$  sohalarida siljishi kuzatilishi m-krezoksiatsetat  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}^-) = 203 \text{ cm}^{-1}$  ushbu qiymat metall atom bilan monodentat bog‘ hosil bo‘lishini anglatadi hamda EPR spektroskopiya usuli bilan turli elektron tuzilishli  $\text{Cr}^{+2}(3d^4)$ ,  $\text{Mn}^{+2}(3d^5)$ ,  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ ,  $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$  paramagnit metall ionlarining gomo va aralash ligandli komplekslari tuzilishi, magnetokimyoviy xossalari markaziy ionlar elektron konfiguratsiyasi, ligand tabiatiga bog‘liqligi isbotlangan;

ilk bor  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  va  $\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  polikristallar sintez qilinganligi rentgenfazaviy tahlil difraktogramma asosida FullProf dasturida qayta ishlash yordamida kompleks birikmalarning kristall tuzilishi isbotlangan;

sintez qilingan  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleks birikmasining Indigofera o‘simligining tashqi muhitning zararli ta’sirlariga bardoshlilikini oshirishda,  $\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]4\text{H}_2\text{O}$  kompleks birikmasi esa sholining rivojlanishi, ro‘vakdagi donlar soni va bo‘yi nazoratga nisbatan yuqoriligi aniqlanib, o‘simlikda zamburug‘lar keltirib chiqaradigan pirikulyarioz va boshqa kasalliklarga immunomodulyator xossasi yuqoriligi aniqlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:**

ilk bor Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlari bilan, natriy, kaliy, kalsiy, bariy, rux, xrom(II) va marganes(II) metakrezoksiatsetatlar ligandlari bilan ishlab chiqilgan 2 ta sintez usullari asosida 18 ta yangi gomo hamda aralash ligandli koordinatsion birikmalari sintez qilingan;

sintez qilingan  $\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]4\text{H}_2\text{O}$  hamda  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleks birikmalari molekulyar doking usuli yordamida olingan kompleks birikmalarning biologik faolligi tasdiqlangan;

sintez qilingan kompleks birikmalardan sholi o‘simligining bakteriyali va zamburug‘li kasalliklariga chidamliligini oshrib hosildorligi nazorat variantiga qaraganda gektariga 5-6 sentnerga oshganligi hamda indigofera o‘simligining tashqi muhitning zararli ta’sirlariga bardoshlilikini oshiruvchi immunomodulyator xususiyatga ega ekanligi tasdiqlangan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchligi:** IQ, EPR spektroskopiya, element, rentgenfazaviy, strukturaviy, derivatografik va biologik tahlil hamda kvant-kimyoviy hisoblashlar kabi zamonaviy tadqiqot usullari bilan isbotlangan. Eksperimental tadqiqotlar natijalari nazariy kvant-kimyoviy hisob-kitoblar bilan tasdiqlangan, bu esa ma’lumotlarning o‘zaro muvofiqligini va olingan xulosalarning yuqori darajadagi ishonchligini ta’minlaydi.

**Tadqiqot natijalarining nazariy va amaliy ahamiyati:** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati respublikada ilk bor natriy, kaliy, kalsiy, bariy, rux, xrom(II) va marganes(II) metakrezoksiatsetatlar, Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlari asosida 18 ta yangi koordinatsion birikmalarini sintez qilishning optimal parametrlari aniqlangani, yangi kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, barqarorligi va xossalari aniqlash natijalari hamda xulosalarni zamonaviy fizik-kimyoviy taxlil usullari natijalariga tayangan holda amalga oshirilganligi va koordinatsion birikmalar kimyosini nazariy jihatdan yangi materiallarga boyitganligi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati** qishloq xo‘jaligi ekinlarini kasalliklarga chidamliligini oshiruvchi yuqori samarali immunomodulyator aniqlanganligi, sintez usullari hamda olingan nazariy materiallarni davlat ilmiy-texnik loyihalarni bajarishda qo‘llanilganligi bilan belgilanadi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Sintez qilingan  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleks birikma Indigofera o‘simligiga immunomodulyator sifatida, Urganch davlat universitetida 2022-2024-yillarda bajarilgan IL-402104238 “Indigofera (*Indigofera tinctoria* L.) o‘simligini yetishtirish agrotexnologiyasini ishlab chiqish” (Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligining 2024-yil 2-iyuldagi 4/17-4/4-11227-son malumotnomasi) loyihasida qo‘llanilgan. Natijada indigofera tarqalgan hududlarning tuproq unumdorligini oshirish uchun tarkibidagi mineral tuzlar miqdorini tahlil qilish imkoni berdi;

$\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]4\text{H}_2\text{O}$  kompleks birikma sholi o‘simligiga immunomodulyator sifatida qo‘llanildi (O‘zbekiston Respublikasi Qishloq xo‘jaligi vazirligi Qishloq xo‘jaligida bilim va innovatsiyalar milliy markazining 2024-yil 29-martdagi 05/01-05/02-05/04-04-116-son malumotnomasi). Natijada sholining rivojlanishi, ro‘vakdagi donlar soni va bo‘yi nazoratga nisbatan yuqoriligi aniqlandi hamda o‘simlikda zamburug‘lar keltirib chiqaradigan pirikulyarioz va boshqa kasalliklarga chalinish holatlari kuzatilmadi. Sholining unib chiqishi, rivojlanishi, hosildorligi nazorat variantiga qaraganda kompleks modda bilan ishlanganda gektariga 5-6 sentnerga oshganligi isbotlandi.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 8 ta, jumladan, 3 ta xalqaro va 5 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan hamda muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 14 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 6 ta ilmiy maqola, jumladan, 4 ta respublika va 2 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

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

### **DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI**

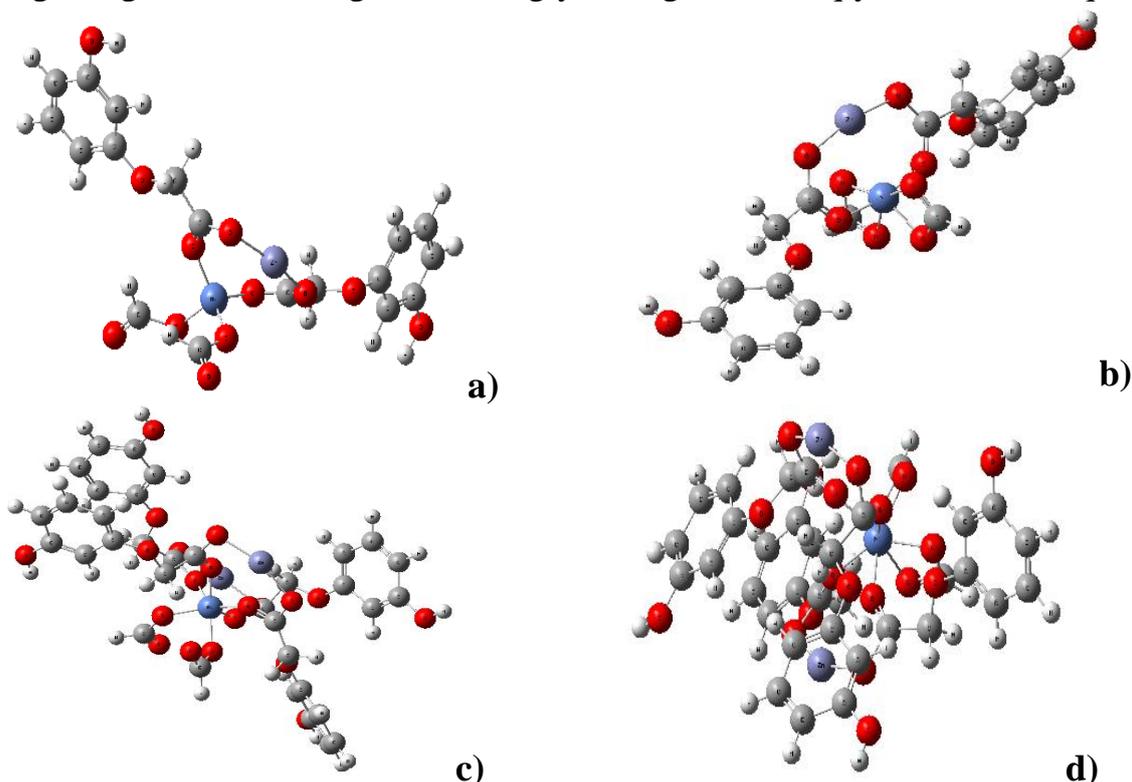
Ishning kirish qismida olib borilgan ilmiy izlanishning dolzarbligi asoslangan holda ochib berilgan, tadqiqotning maqsadi va vazifalari aniq belgilangan. Tadqiqot obyekti va predmeti aniqlashtirilib, izlanish O'zbekiston Respublikasi fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mos holda amalga oshirilgan. Ilmiy yangilik sifatida ilgari fan adabiyotida yetarlicha yoritilmagan masalalarga yangi ilmiy yondashuvlar va qarashlar taklif etilgan, amaliy natijalar esa nazariy g'oyalarni amaliyotga tatbiq etish orqali amaliy ahamiyat kasb etgan. Olingan natijalar ishonchliligi tegishli dalillar va tahlillar bilan asoslab berilgan, ularning nazariy va amaliy ahamiyati alohida ta'kidlangan. Shuningdek, tadqiqot natijalari joriy etilgan tashkilot va korxonalar, chop etilgan ilmiy maqolalar ro'yxati hamda dissertatsiya tuzilishi to'g'risida batafsil ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Biogen metallar va krezoksisirka kislotalarining geterometall komplekslari (adabiyotlar sharhi)”** deb nomlangan birinchi bobida biogen metallar ya'ni tirik organizmlarda muhim fiziologik vazifalarni bajaruvchi metall elementlar (masalan, Fe, Cu, Zn, Mn va boshqalar) va krezoksisirka kislotalarning o'ziga xos xossalari, ularning kimyoviy va biologik faolligi ko'rib chiqilgan. Sharhda bu ikki sinf moddalarning geterometall komplekslar hosil qilishdagi ro'li, komplekslashish mexanizmlari va ularning tuzilmasiga ta'sir etuvchi omillar tahlil qilinadi. Shuningdek, ushbu komplekslarning sintezi, spektroskopik xossalari, koordinatsion kimyodagi ahamiyati hamda farmatsevtika, bioorganik kimyo va katalizda qo'llanilish imkoniyatlari haqida mavjud ilmiy manbalar asosida xulosalar berilgan. Ishning maqsadi biogen metallar asosidagi yangi geterometall komplekslarni chuqur o'rganish orqali, ularning nazariy va amaliy ahamiyatini yoritishdan iborat.

Dissertatsiyaning **“Kobalt(II), nikel(II) va mis(II) formiatlarining m-krezoksiatsetatlar bilan koordinatsion birikmalari sintezi (tajriba qismi)”** deb nomlangan ikkinchi bobida birikmalarni sintez qilish, skanerlovchi elektron mikroskopiya va alangali fotometrik usullari yordamida sintez qilingan birikmalarning element tahlilini amalga oshirish, kompleks birikmalarning ba'zi fizik va kimyoviy xossalarini o'rganish natijalari keltirilgan (1-rasm).

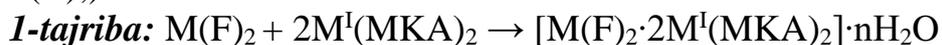
Hosil bo'lishi mumkin bo'lgan kompleks birikmalar tuzilishi bo'yicha Gaussian 9.0 dasturiy ta'minotining DFT nazariyasi doirasida 3-21G B3LYP usulida optimallashtirildi. Mumkin bo'lgan koordinatsion tuzilishning to'rtta varianti ko'rib

chiqildi: 1:1 nisbatda koordinatsion sonlari 4 va 6 bo‘lgan nikel formiat va rux metakrozoksiatsetat, 1:2 nisbatda koordinatsion sonlari 6 hamda 8. Kompleks birikmalarning barqarorligi minimal elektron energiyasi asosida aniqlandi. Olingan tahlil natijalariga ko‘ra, 1:1 nisbatda koordinatsion soni 4 ga teng bo‘lgan birikmaning erkin energiyasi -11,52 kJ/mol va 6 ga teng bo‘lgan birikmada 366,18 kJ/mol, 1:2 nisbatda koordinatsion soni 6 ga teng bo‘lgan birikmada -358,49 kJ/mol va 8 ga teng bo‘lgan birikmada 847,11 kJ/mol ekanligi nazariy hisoblashlar yordamida aniqlandi. Bundan kelib chiqadiki, 1:2 nisbatda koordinatsion soni 6 ga teng bo‘lgan birikmaning erkin energiyasi eng minimal qiymatni tashkil qildi.

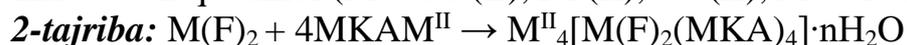


1-rasm. Ni (II) formiat va Zn metakrezoksiatsetat asosida olinishi mumkin bo‘lgan koordinatsion tuzilish variantlari: 1:1 nisbatda koordinatsion sonlari 4 (a) va 6 (b) bo‘lgan, 1:2 nisbatda koordinatsion sonlari 6 (c) va 8 (d).

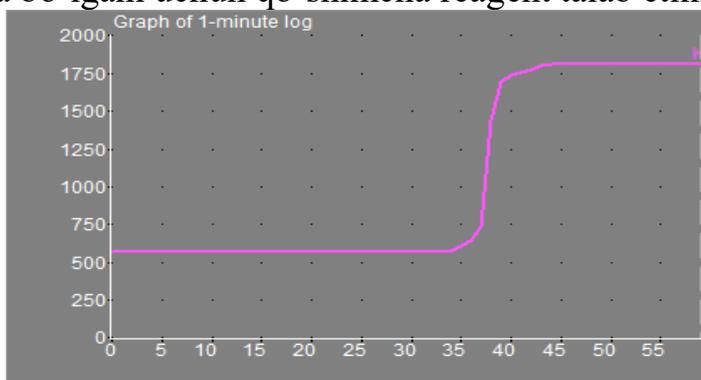
**Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlarining Ca, Ba, Zn, Cr(II) hamda Mn(II) metakrezoksiatsetatlari bilan kompleks birikmalari sintezi:** Kompleks birikma sintezi quyidagi usul bo‘yicha amalga oshirildi: 0,01 mol M formiat 15 ml suvda eritildi. Boshqa stakanda 0,02 mol  $M^I$  metakrezoksiatsetat 20 ml 1:1 nisbatdagi suv: asetonitril aralashmasida issiq suv hammomida (50-55 °C haroratda) qizdirib, eritildi. So‘ngra M-formiat eritmasi ustidan tomchilatib,  $M^I$ -metakrezoksiatsetatning issiq eritmasi qo‘shildi va aralashma hajmi 1,5 marta kamayguncha 4 soat davomida bug‘latildi. Olingan eritma 2 kunga qoldirildi. Hosil bo‘lgan kukunsimon modda 2 ml distillangan suv va 2 ml spirt aralashmasida eritildi hamda qayta kristallash uchun 72 soatga qoldirildi. Olingan moddalar massasining dastlabki moddalar massasiga nisbatan unumi 76,8-83 %ni tashkil qildi. (M = Co(II), Ni(II), Cu(II);  $M^I$  = Ca, Ba, Zn, Cr(II), Mn(II);).



**Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlarining natriy hamda kaliy M-krezoksiatsetatlari bilan kompleks birikmalari sintezi:** 0.04 mol NaOCH<sub>2</sub>COO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> yoki KOCH<sub>2</sub>COO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> olindi. 100 ml suv-etanol (1:1) aralashmasida eritiladi. Eritma doimiy aralastirilib turgan holda 0.01 mol Co(F)<sub>2</sub>, Cu(F)<sub>2</sub> yoki Ni(F)<sub>2</sub> tuzlarining 50 ml suv + 10 ml etanol aralashmasidagi eritmasi tomchilatib solindi. pH muhitini 5-7 oralig'ida ushlab turish uchun formiat kislotasi ham qo'shildi. Eritma 50-60°C haroratda 2-3 soat davomida magnitli aralastirgichda aralastirildi. Olingan eritmaning konsentratsiyani oshirish maqsadida hajm 2 marta kamayguncha bug'latildi. Keyin kompleks birikma kristallarini olish uchun ikkinchi erituvchi sifatida asta-sekin atseton qo'shildi (M = Co (II), Ni (II), Cu (II); M<sup>II</sup> = Na, K).

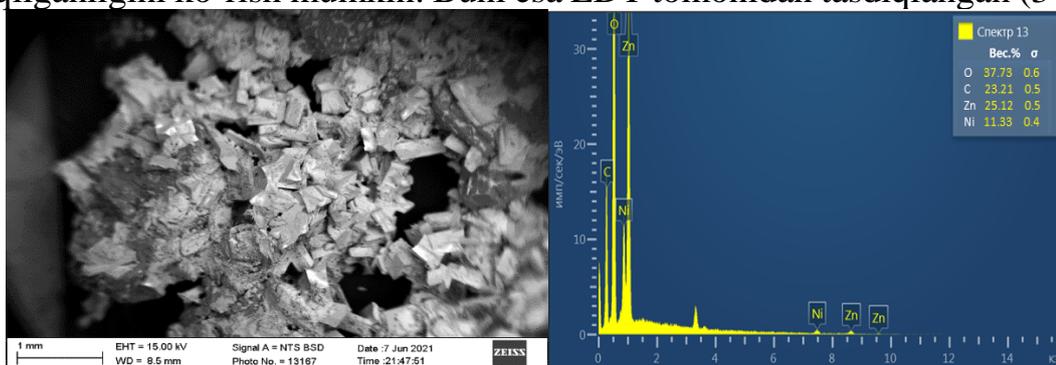


Co (II), Ni (II) va Cu (II) formiatlarining natriy, kaliy, kalsiy va bariy metakrezoksiatsetatlari asosida olingan kompleks birikmalar tarkibidagi ishqoriy hamda ishqoriy-yer elementlarini aniqlash maqsadida alangali fotometriya usulidan foydalanildi. Kompleks eritmasi olinadi va distillangan suv bilan suyultirildi. Ushbu ionlar tashqi sferada bo'lgani uchun qo'shimcha reagent talab etilmaydi (2-rasm).



2-rasm.  $K_4[Co(F)_2(MKA)_4] \cdot 6H_2O$  tarkibli kompleks birikmaning spektri.

Hosil bo'lgan kompleks birikmalardagi uglerod, kislorod va metallarning miqdorlarini SEM-EDT usulida ham aniqlandi. Olingan ma'lumotlar asosida ligandlar bilan metall ionlarining koordinatsiyalanishi ligandlar mikrostrukturasi o'zgarishiga olib kelganligi va uni ko'plab metall cho'qqilar qayd qilganligini ko'rish mumkin. Buni esa EDT tomonidan tasdiqlangan (3- rasm).



3-rasm.  $[Ni(F)_2(MKA)_4Zn_2] \cdot 4H_2O$  mikrostrukturasi va energiya dispersion tahlil natijasi.

## 1-jadval

### Metall formiatlari asosida olingan kompleks birikmalarning element tahlili natijalari

№	Birikma	M <sup>I</sup>		M <sup>II</sup>		C		O	
		Hisoblandi	topildi	Hisoblandi	topildi	Hisoblandi	topildi	Hisoblandi	Topildi
1	K <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	6.6	6.63	16.08	16.14	47.01	46.98	26.39	26.48
2	Na <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	7.06	7.01	10.15	10.16	50.33	50.26	28.22	28.31
3	Ba <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	5.88	5.93	25.18	25.22	41.91	41.87	23.52	23.62
4	Ca <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	7.16	7.11	8.94	8.83	51.01	49.51	28.63	28.49
5	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	6.97	6.91	11.32	11.3	49.67	49.64	27.88	27.96
6	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	6.78	6.82	13.77	13.81	48.30	48.26	27.1	27.23
7	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	6.93	6.88	11.91	11.89	49.35	49.31	27.7	27.11
8	K <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	6.11	6.19	16.16	16,13	47.25	47.23	26.52	26.58
9	Na <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	6.55	6.71	9.98	10.57	50.61	52.65	28.41	29.32
10	Ba <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	5.45	5.39	25.3	25,52	42.11	42.13	23.63	23.69
11	Ca <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	6.63	6.69	8.99	9,03	51.3	51.27	28.79	28.82
12	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	6.46	6.53	11.39	11.35	49.95	49.95	28.03	28.12
13	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	6.29	6.48	13.85	13.39	48.56	50.56	27.26	28.59
14	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	6.42	6.49	11.97	12.01	49.62	49.59	27.85	27.89
15	K <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	6.11	6.13	16.16	16.18	47.25	47.24	26.52	26.59
16	Na <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	6.55	6.47	9.98	9.93	50.61	50.55	28.41	28.51
17	[Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	6.29	6.31	13.85	13.82	48.56	48.55	27.26	27.29
18	[Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	6.42	6.44	11.97	11.96	49.62	49.61	27.85	27.93

**Izoh:** M = Cu, Co, Ni; M<sup>I</sup> = Ca, Ba, Zn, Cr, Mn; M<sup>II</sup> = Na, K.

Hosil bo‘lgan kompleks birikmalarda sodir bo‘ladigan reaksiyalarni aniqlash maqsadida ularning kimyoviy xossalari o‘rganildi. Jumladan, ligand vazifasini bajaruvchi formiat va metakrezoksiatsetat kislota anioniga, markaziy metall kationiga sifat reaksiyalari o‘tkazildi hamda kompleks birikmalarda sodir bo‘lishi mumkin bo‘lgan ion almashinish reaksiyalarini aniqlash uchun anion komplekslarga kuchli va kuchsiz sulfat kislota, ishqor va tuz eritmalari ta’sir ettirildi. Formiat ioniga sifat reaksiyasi neodim (III) kationi, metakrezoksiatsetat anioniga esa kadmiy kationi bilan o‘tkazildi. Markaziy atom vazifasini bajaruvchi metallar uchun esa ishqor eritmasidan foydalanildi.

## Reaksiya natijalari

№	Kompleks birikmalar	Reagentlar			
		KH <sub>2</sub> SbO <sub>4</sub>	Na <sub>3</sub> [Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ]	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	K <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	-	Sariq cho'kma	-	-
2	Na <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	Oq cho'kma	-	-	-
3	Ba <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	-	-	-	Oq cho'kma
4	Ca <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	-	-	Oq cho'kma	-
6	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	-	-	-	-
7	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	-	-	-	-
8	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	-	-	-	-
9	K <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	-	Sariq cho'kma	-	-
10	Na <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	Oq cho'kma	-	-	-
11	Ba <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	-	-	-	Oq cho'kma
12	Ca <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	-	-	Oq cho'kma	-
14	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	-	-	-	-
15	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	-	-	-	-
16	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	-	-	-	-
17	K <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	-	Sariq cho'kma	-	-
18	Na <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	Oq cho'kma	-	-	-
20	[Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	-	-	-	-
21	[Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	-	-	-	-

Kompleks birikma eritmalaridagi natriy, kaliy, kalsiy va bariy ionlarini aniqlash maqsadida ularga xos bo'lgan sifat reaksiyalari o'tkazildi. Ya'ni natriy ioni kaliy digidroantimonat, kaliy ioni natriy geksanitrokobaltat (III), kalsiy ioni natriy karbonat va bariy ionlari esa natriy sulfat tuzi yordamida aniqlandi.

Barcha kompleks birikmalardagi markaziy atom vazifasini bajaruvchi metallar metallar Co(II), Ni(II), Cu(II) uchun ishqor eritmasidan foydalanildi. Ushbu reaksiyalar natijasida metall gidroksidlariga xos bo'lgan cho'kmalar hosil bo'lmadi. Bundan tashqari, Zn, Mn (II) kationlarining tashqi yoki ichki sferada ekanligini aniqlash uchun Na<sub>2</sub>S eritmasi, Cr (II) kationi uchun esa ishqor eritmasidan foydalanildi. Natijada ularga xos bo'lgan cho'kmalar hosil bo'lmadi.

## 3-jadval

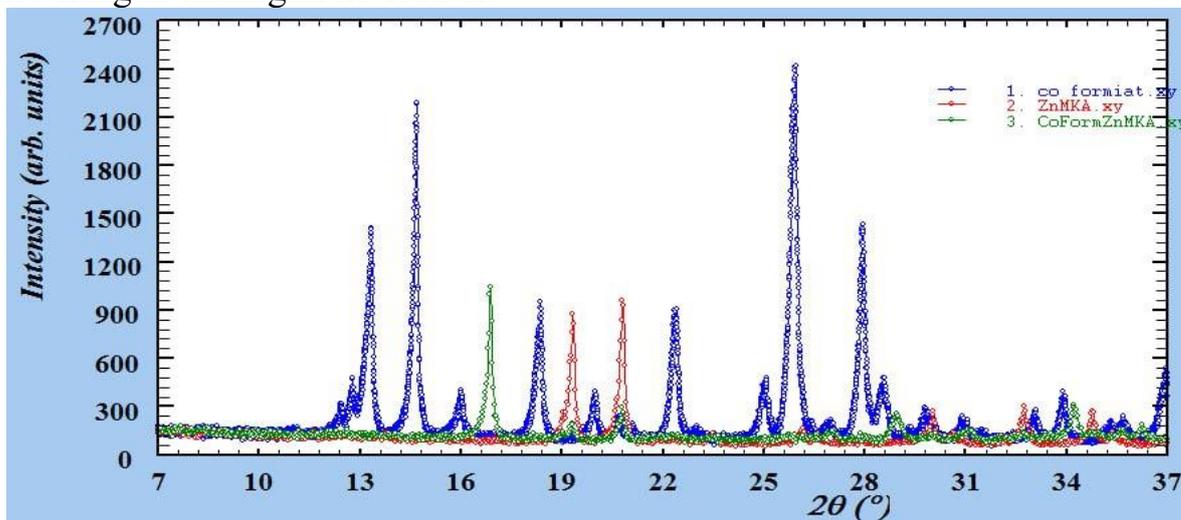
## Cu (II) formiat asosida olingan kompleks birikmalarning ayrim fizik xossalari

№	Birikma	Rangi	T <sub>suyuq</sub> °C	erituvchilarda eruvchanligi				
				Suv	Efano I	Atset onit	Benz ol	Suv:a tset
1	K <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	To‘q ko‘k	255-260	E	KE	KE	EM	E
2	Na <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	Ko‘k	213-214	E	KE	KE	EM	E
3	Ba <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	Yashil- ko‘k	297-300	E	KE	EM	EM	E
4	Ca <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Ko‘k	268-271	E	KE	KE	EM	E
5	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	To‘q ko‘k	311-313	EM	KE	EM	EM	E
6	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Ko‘k	256-258	KE	KE	EM	EM	E
7	[Cu(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	To‘q ko‘k	244-245	EM	KE	EM	EM	E
8	K <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	Qizil	269-270	E	EM	EM	EM	E
9	Na <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	To‘q qizil	252-256	E	EM	EM	EM	E
10	Ba <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	Qizil	288-291	KE	EM	KE	EM	KE
11	Ca <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	Och qizil	223-224	KE	EM	KE	EM	KE
12	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Qo‘ng‘ir qizil	273-274	EM	EM	EM	EM	E
13	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Qizil	200-206	EM	EM	KE	EM	E
14	[Co(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Qizil	293-294	KE	EM	EM	EM	E
15	K <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	To‘q yashil	280-283	E	EM	EM	EM	E
16	Na <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	To‘q yashil	259-260	E	EM	EM	EM	E
17	[Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Och yashil	244-245	EM	EM	EM	EM	KE
18	[Ni(F) <sub>2</sub> (MKA) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	To‘q yashil	282-284	EM	KE	KE	EM	E

**Izoh:** “E” - eriydi, “KE” - kam eriydi, “EM“ – erimaydi.

**“Kobalt(II), nikel(II) va mis(II) formiatmetakrezoksiatsetatli koordinatsion birikmalarining fizik-kimyoviy tadqiqoti hamda biologik faolligi”** deb nomlangan III bobda kobalt(II), nikel(II) va mis(II) ning formiatmetakrezoksiatsetatli koordinatsion birikmalarining zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqoti natijalari keltirilgan. Sintez qilingan birikmalar differensial-termik, rentgenfazaviy, IQ-, DQES va strukturaviy tahlil kabi zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilingan. Tahlillar asosida sintez qilingan birikmalarning strukturalari taklif qilingan. Kompleks birikmalarning biologik faolliklari molekulyar doking usuli yordamida nazariy va dala sharoitida amaliy o‘rganilgan.

Moddaning sof yoki aralashma ekanligini aniqlashda rentgenofazaviy tahlil usulidan foydalanildi. Moddaning panjara parametrlari va tuzilishi hamda har bir cho‘qqining burchagi ( $2\theta$ ) va intensivligi asosida kristall panjara parametrlari hisoblandi. 4-rasmda keltirilgan grafikda nikel (II) formiat (ko‘k), Zux (II) metakrezoksiatsetat (qizil) va ular asosida olingan kompleks birikma (yashil) uchun olingan rentgenofazaviy tahlil (XRD) natijalari taqqoslangan. Nikel (II) formiatning difraksiya spektrida juda ko‘p intensiv cho‘qqilar mavjud, bu uning yuqori darajada kristallangan ekanligini ko‘rsatadi.



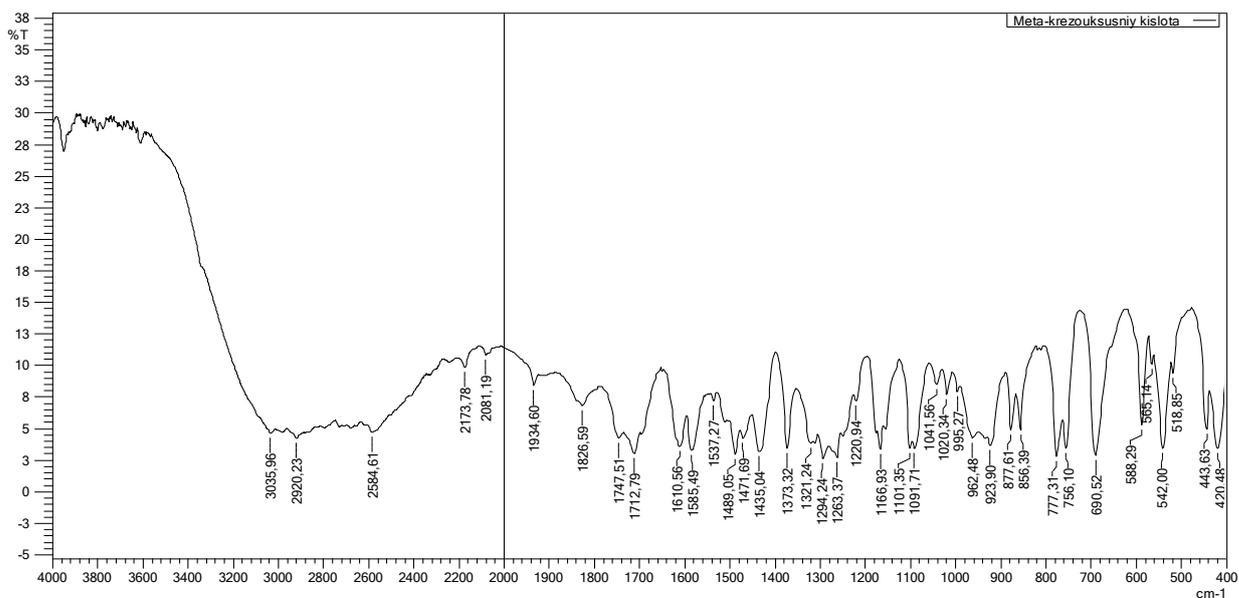
4-rasm.  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleks birikmasining dastlabki moddalar bilan taqqoslangan rentgenogrammasi.

4-jadval

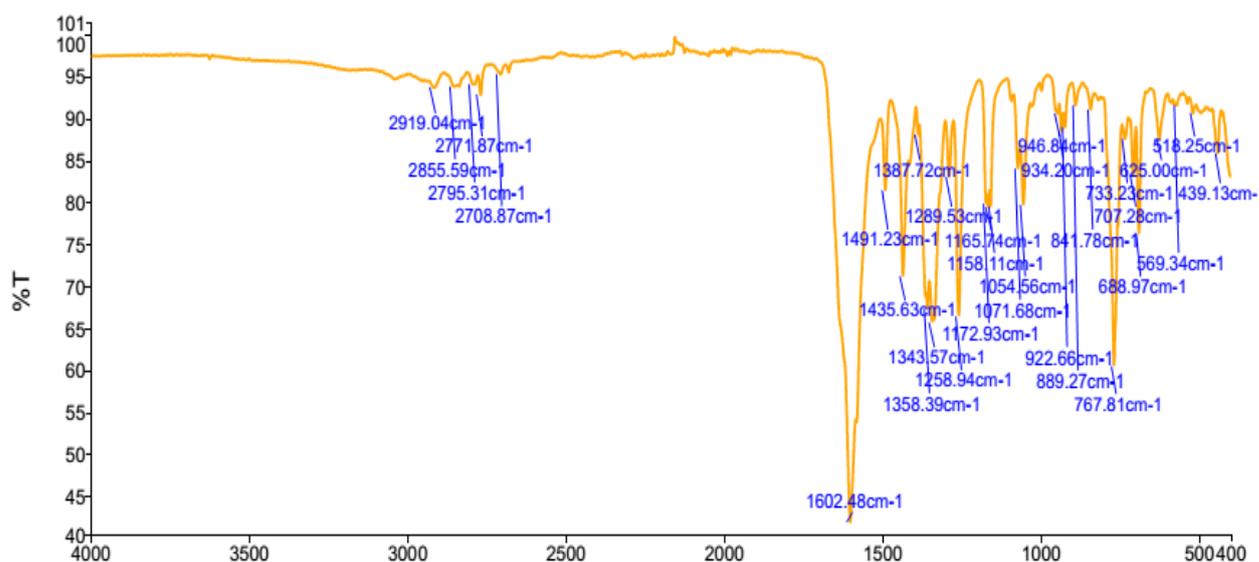
Rentgenofazaviy tahlil natijalarining xossalari bo‘yicha taqqoslanishi

Modda	Asosiy difraksiya cho‘qqilari ( $^{\circ}2\theta$ )	Kristall tuzilish xususiyatlari
Kobalt (II) formiat	10-25 $^{\circ}$ , eng baland cho‘qqilar	Yuqori kristallangan faza
Rux metakrezoksiatsetat	10-30 $^{\circ}$ , kamroq cho‘qqilar	Kam kristallangan yoki qisman amorf
$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	15-25 $^{\circ}$ , yangi cho‘qqilar mavjud	Yangi kristall faza shakllangan

Kompleks birikma tuzilishini aniqlashda infraqizil (IQ) spektri juda muhim ahamiyatga ega. IQ-spektroskopiyasi molekuladagi funksional guruhlarning tebranish chastotalarini o‘lchash orqali ularning mavjudligi va bog‘lanish xususiyatlarini aniqlashga yordam beradi. Ni (II) formiati va Na metakrezoksiatsetat asosida olingan kompleks birikmaning IQ-spektrida quyidagi tebranish chastotalarida cho‘qqilar hosil bo‘lgan: 3035  $\text{cm}^{-1}$  soha birikma tarkibida gidroksil guruhi borligini ko‘rsatadi. 2924 – 2850  $\text{cm}^{-1}$  sohadagi tebranish aromatik halqadagi CH bog‘lariga tegishli. 2718-2240  $\text{cm}^{-1}$  sohadagi kuchsiz tebranishlar radikal tarkibidagi C-H bog‘larga tegishli bo‘lishi mumkin. 1708-1595  $\text{cm}^{-1}$  kuchli tebranish karboksilat ( $\text{COO}^-$ ) guruhlari C=O tegishli.



5-rasm.(a) Meta-krezoksietsetat kislotasining IQ-spektri.

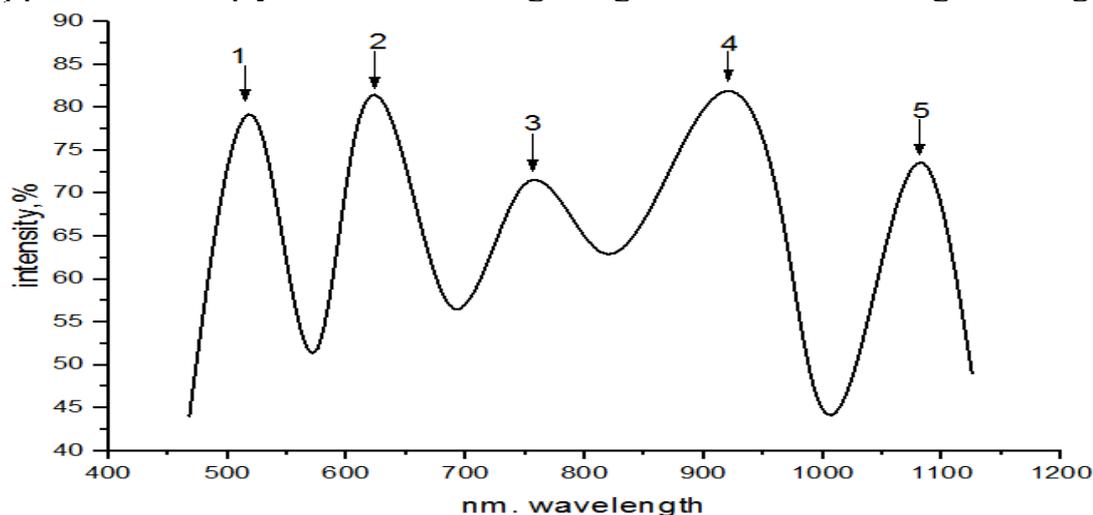


5-rasm.(b) Ni (II) formiati va Na meta-krezoksietsetat asosida olingan kompleks birikmaning IQ-spektri.

DQES usuli yordamida kompleks tarkibidagi ligandlar va markaziy ionlar orasidagi nisbat baholanadi. Turli ligandlar bilan bogʻlangan birikmalarning spektral farqlari tahlil qilinadi va komplekslarning hosil boʻlish reaksiyasi kuzatiladi.

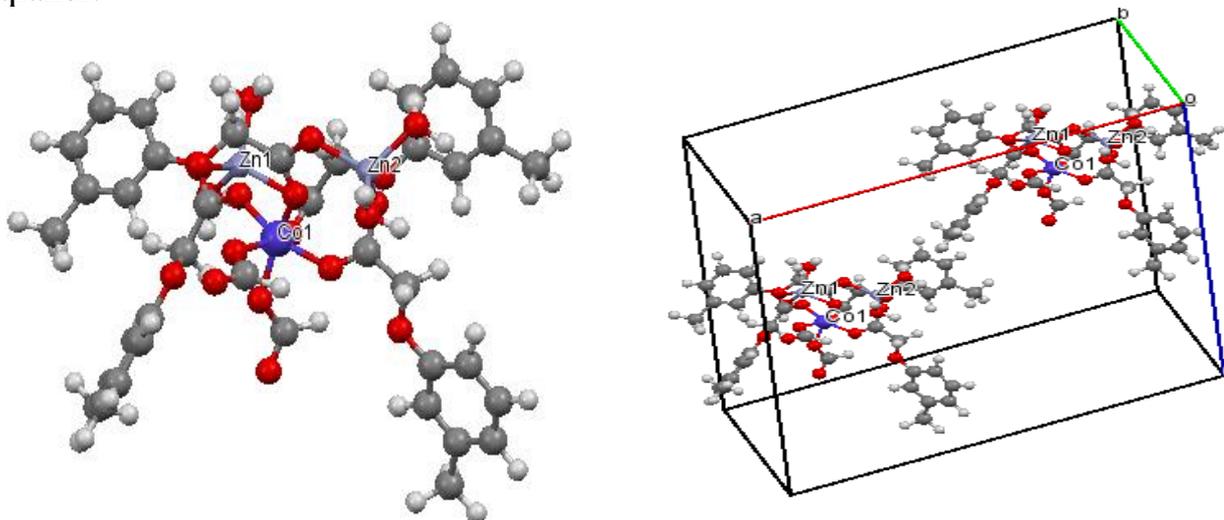
6-rasmida kobalt (II) formiat va natriy metakrezoksietsetat asosida olingan kompleks birikmaning diffuz qaytarilish elektron spektri keltirilgan. Elektron spektr metal ionlari va ularning ligandlar bilan oʻzaro taʼsiri natijasida hosil boʻladigan d-d oʻtishlarni aniqlash imkonini beradi. Grafikda 5 ta aniq maksimum (choʻqqi) mavjud. Bu choʻqqilar turli elektron oʻtishlarni bildiradi, ular esa kobalt (II) ionining ligandlar bilan kompleks hosil qilganligini koʻrsatadi. Agar faqatgina erkin kobalt (II) ion boʻlganida, bu qadar murakkab va koʻp choʻqqili spektr kuzatilmay edi. Ligand maydonining taʼsiri kobalt(II) ionining energiya sathlarini boʻlib yuboradi, bu esa spektrda turli toʻlqin uzunliklarida yutilishni yuzaga keltiradi. Grafikda koʻrinayotgan choʻqqilar, aynan ligandlar bilan koordinatsiyalangan kobalt(II) ioniga xos boʻlib, bu kompleks hosil boʻlganining isboti sifatida qabul qilinadi. 5 ta

cho‘qqi (1-5) va ularning taxminiy to‘lqin uzunliklari (nm) hamda intensivlik cho‘qqilari asosida qaysi elektron o‘tishga to‘g‘ri kelishi mumkinligi keltirilgan.



6-rasm.  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  kompleks birikmasining diffuz qaytarilish elektron spektri.

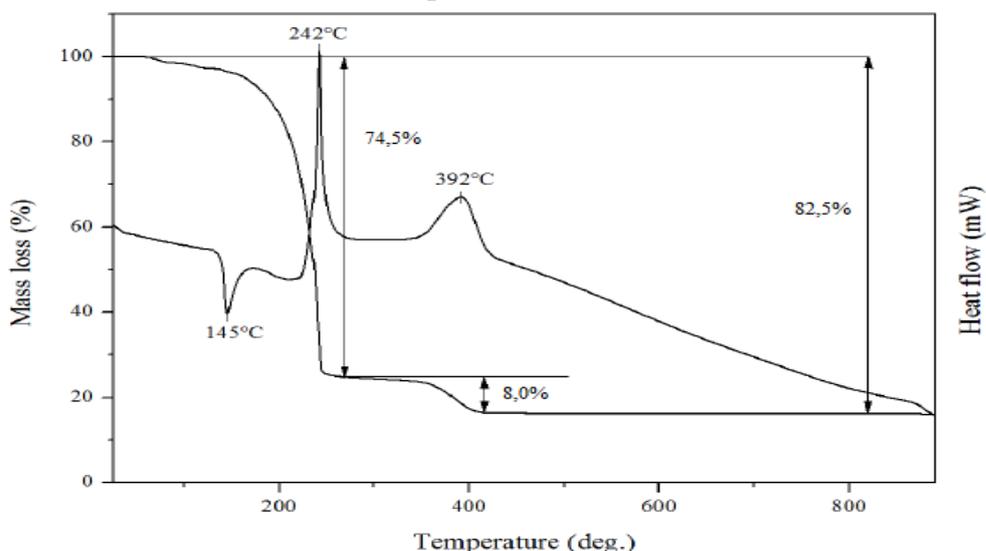
Moddalarning fazaviy va kristallik tuzilmasini chuqur o‘rganish uchun zamonaviy difraktometrik usullar bilan bir qatorda, eksperimental difraktogrammalarni matematik modellashtirish va ularni nazariy model bilan taqqoslash muhim ahamiyat kasb etadi. Bunda Rietveld tahlili asosida ishlovchi FullProf dasturi samarali vosita sifatida keng qo‘llaniladi. Ushbu tahlil usuli yordamida kobalt (II) formiat va rux metakrezoksiatsetat hamda mis (II) formiat va marganes (II) metakrezoksiatsetat asosida olingan kompleks birikmalarning kristallografik ma‘lumotlari hamda strukturasi aniqlik kirituvchi parametrlar aniqlandi.



7-rasm.  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleks birikmaning molekulyar tuzilishi va kristall yacheykada joylashuvi.

Kompleks birikmalarning termik barqarorligi va parchalanish bosqichlarini o‘rganish maqsadida TG (termogravimetrik) hamda DTG (differensial termogravimetrik) va DTA (differensial termik analiz) usullari qo‘llanildi. Termik analiz  $25\text{ }^\circ\text{C}$  dan  $700\text{ }^\circ\text{C}$  gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida, havo muhitida olib borildi. Olingan termogrammalarda ikki asosiy termik bosqich aniqlangan bo‘lib, ular har

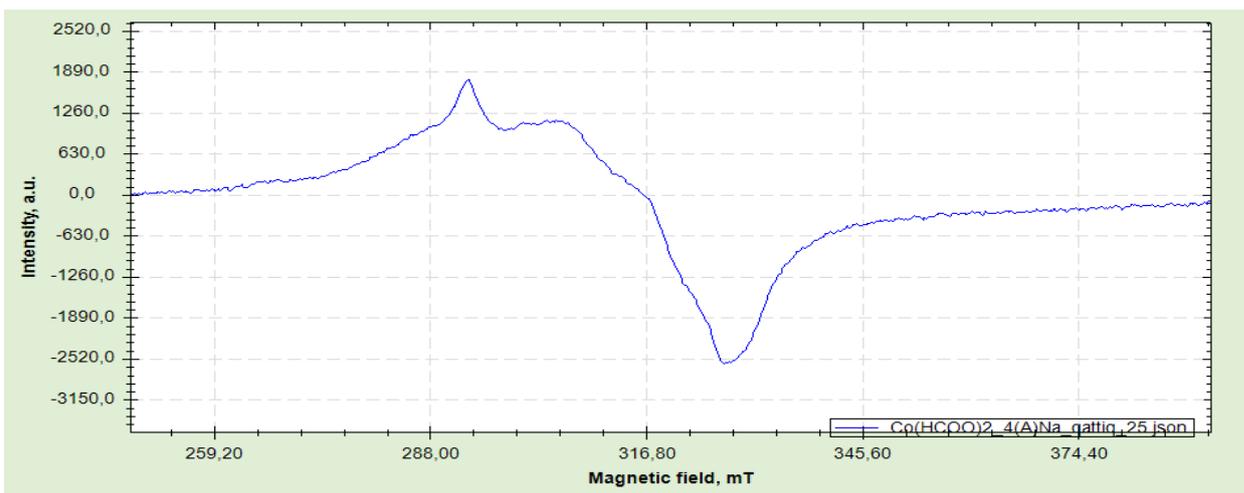
bir analiz turi bo'yicha izohlandi. 8-rasmda  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleks birikmasining termik tahlili keltirilgan. Kompleks birikmaning termik barqarorligi, parchalanish bosqichlari va suv molekularining koordinatsion holatini aniqlash maqsadida TG (termogravimetrik) hamda DSC (differensial skanerlovchi kalorimetriya) analizlari o'tkazildi. Tahlil  $25\text{ }^\circ\text{C}$  dan  $850\text{ }^\circ\text{C}$  gacha bo'lgan harorat oralig'ida havo muhitida olib borildi. Termogrammada uchta asosiy bosqichda termik o'zgarishlar aniqlandi. Agar modda massasining kamayishi (TG) bo'yicha tahlil qilinsa, I bosqichda ( $25\text{-}145\text{ }^\circ\text{C}$ ) massaning kamayishi  $7,0\%$  ni tashkil qildi. Ushbu bosqichda kompleks tarkibidagi 4 ta koordinatsiyalangan suv molekulasi ajralib chiqadi. Bu suvlar Zn(II) ionlari bilan koordinatsiyada bo'lib, ichki sferaga tegishlidir. Bu jarayon endotermik xarakterga ega, bu esa DSC chizig'ida  $145\text{ }^\circ\text{C}$  da kuzatilgan endotermik effekt bilan tasdiqlanadi.



8-rasm.  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  kompleks birikmasining termogrammasi.

### **Kompleks birikmalarning EPR spektroskopik tadqiqoti.**

EPR (Elektron Paramagnit Rezonans) spektroskopiyasi – bu paramagnit xossaga ega bo'lgan atomlar yoki ionlar, ya'ni juftlanmagan elektronlarga ega bo'lgan zarrachalarni o'rganishga mo'ljallangan spektroskopik usuldir. Kompleks birikmalar tarkibidagi metallar ko'pincha juftlanmagan elektronlarga ega bo'ladi, shuning uchun EPR spektroskopiyasi ularni tadqiq qilishda juda muhim hisoblanadi. Ushbu usul yordamida kompleksdagi markaziy ionning oksidlanish darajasini, koordinatsion muhit va geometriyasini (tetraedrik, oktaedrik, kvadrat planar), ligandlarning tabiati va ularning elektron donorlik xossalarini, kovalentlik darajasini (ionli yoki kovalent bog'lanish), spin holatlarini (yuqori yoki past spinli holatlar) aniqlash mumkin.



9-rasm.  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  EPR spektri.

$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  EPR spektrida g-faktoring yuqoriligi (2.1979) – bu Co(II) ionining deformatsiyalangan oktaedrik koordinatsiya muhitida ekanini bildiradi. EPR parametri  $\Delta H$  ning qiymati liniya kengligi (13.65 mT) – bu spin-spin o‘zaro ta’sirlarning mavjudligini va kristall panjara ichida Co(II) ionlarining zich joylashganini tasdiqlaydi. Na(I) ionlarining diamagnitligi EPR signalining shakliga sezilarli ta’sir qilmaydi, shuning uchun asosiy signal Co(II) markazidan kelib chiqadi (9-rasm.).

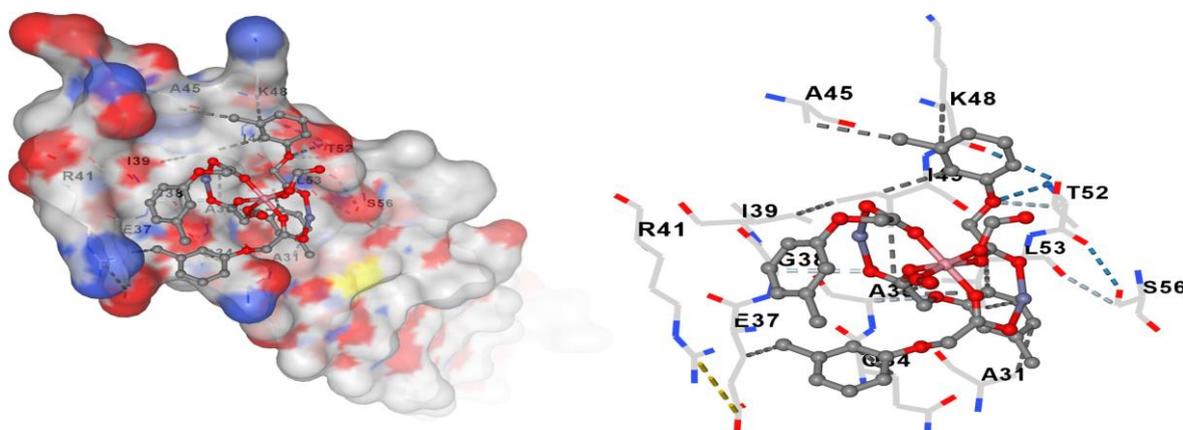
$[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksining EPR spektri keltirilgan bo‘lib, aniq anizotropiyali singletlar va asimmetrik intensivlik kuzatiladi (ilova 5-rasm), bu axial ( $D_{4h}$ ) simmetriya komponenti borligidan dalolat beradi. Spektrdagi asosiy signallar  $\sim 321$  mT atrofida joylashgan bo‘lib, bu  $g \approx 2.1786$  va  $g \approx 2,11081$  qiymatga to‘g‘ri keladi.

5-jadvalga ko‘ra (ilova, 14-17-rasmlar), g-faktor qiymati 2.1786, chiziq kengligi ( $\Delta H$ ): 26.51 mT, bu spin-yaqinlashuv va Mn(II) ionlari bilan yaqin joylashuv tufayli chiziqning kengayganini g-faktor qiymati 2.1181 ko‘rsatadi. Paramagnit markazlar soni (N):  $5.563 \times 10^{18}$  spin/mm<sup>3</sup>, bu kompleksning yuqori paramagnit xususiyatga ega ekanligini bildiradi. Spin konsentratsiyasi esa  $7.947 \times 10^{18}$  spin/mm<sup>3</sup> ga teng, bu ko‘rsatkich Cu(II)ning yuqori konsentratsiyadagi paramagnit markazlar bilan birikkanini ko‘rsatadi. g-faktoring 2.1786 bo‘lishi d-orbitalda yagona juftlashmagan elektronning  $\text{Cu}^{2+}$  ning  $dx^2-y^2$  orbitalida joylashganini tasdiqlaydi.  $\Delta H$  ning katta bo‘lishi (26.51 mT) Cu-Mn o‘zaro ta’siri mavjudligidan dalolat beradi. Paramagnit markazlar sonining yuqoriligi ( $N \approx 5.563 \times 10^{18}$  spin/mm<sup>3</sup>) va spin zichligining katta qiymati kompleksning yuqori spinli holatda ekanligini tasdiqlaydi. Bu ma’lumotlar birgalikda tahlili  $[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksida kuchli metall-ligand o‘zaro ta’siri va Mn(II) ionlarining qo‘shma paramagnit hissa qo‘shishini ko‘rsatadi. EPR tahlili  $[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kompleksining oktaedrik koordinatsiya tuzilishiga ega bo‘lgan Cu(II) markaziy ionini va Mn(II) ioni tetraedr koordinatsiya tuzilishini ko‘rsatadi. g-faktorlari 2.1786 qiymati va 2,11081  $\Delta H$  ning kattaligi elektronlarning  $dx^2-y^2$  orbitalida lokallashganligini hamda spin o‘zaro ta’sirlar mavjudligini tasdiqlaydi.

## EPR spektraskopik tahlil natijalari

Birikma	$\Delta H$	g-faktor	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>	$N_{PM}$ M	Spin/ mm <sup>3</sup> Kons	Molyarli k
$Na_4[Ni(F)_2(MKA)_4] \cdot 8H_2O$	13.65 5	2.1979 5	2.3 2	2.1 3	1.23 1 $10^{17}$	$1.759 \cdot 10^{16}$	$2.923 \cdot 10^{-2}$
$[Co(F)_2(MKA)_4Cr_2(H_2O)_4]$	25.01	2.1461 1 2.1786 5	2.2 8	2.0 7	5.56 3 $10^{18}$	$6.262 \cdot 10^{16}$	$5.420 \cdot 10^{-2}$
$[Cu(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$	11.93 5	2.2035 5	2.3 2	2.0 9	1.46 4 $10^{18}$	$2.092 \cdot 10^{17}$	$3.476 \cdot 10^{-1}$
$[Cu(F)_2(MKA)_4Cr_2(H_2O)_4]$	24.76	2,1261 1 2.1922 5	2.3 0	2.0 8	8.62 4 $10^{17}$	$7.232 \cdot 10^{17}$	$5.046 \cdot 10^{-1}$
$Na_4[Cu(F)_2(MKA)_4] \cdot 7H_2O$	11.41	2.0867	2.1 5	2.0 2	1.53 5 $10^{18}$	$2.193 \cdot 10^{17}$	$3.643 \cdot 10^{-1}$
$[Cu(F)_2(MKA)_4Mn_2] \cdot 4H_2O$	26.51	2,1108 1 2.1786 5	2.2 9	2.0 8	5.56 3 $10^{18}$	$7.947 \cdot 10^{17}$	$1.320 \cdot 10^{-2}$

Indigofera tinctoria o'simligining atpH geniga nisbatan kobalt formiati va rux m-krezoksiatsetati asosida sintez qilingan kompleks birikmaning immunomodulyatorlik xususiyati hamda u orqali kompleks birikmaning turli faol joylar bilan bog'lanish potentsiali molekulyar doking usuli yordamida baholandi. Doking tahlili AutoDock Vina dasturida bo'yicha amalga oshirildi.



10-rasm. Kobalt formiati va rux m-krezoksiatsetati asosidagi kompleks birikmaning atpH genining faol markazi bilan molekulyar doking orqali hosil qilgan o'zaro ta'sirlari.

CurPocket ID	Vina $\uparrow$ score	Cavity $\uparrow$ volume (Å <sup>3</sup> )	Center (x, y, z)	Docking size (x, y, z)
⊙ C2	-8.1	52	-13, 0, 10	25, 25, 25
○ C4	-7.2	36	11, -1, -20	25, 25, 25
○ C5	-6.4	32	10, -5, -8	25, 25, 25
○ C3	-5.6	49	-9, -5, 14	25, 25, 25
○ C1	-5.3	87	15, -7, -17	25, 25, 25

11-rasm. Molekulyar doking natijalari.

Kobalt (II) formiati va rux m-krezoksiatsetati asosida sintez qilingan kompleks birikmaning *Indigofera* o‘simligiga ta’siri molekulyar doking usuli orqali nazariy jihatdan baholandi. Doking tahlillari orqali birikmaning o‘simlikning stressga javob beruvchi asosiy fermentlari bilan potensial bog‘lanish qobiliyati aniqlandi. Olingan nazariy natijalarga asoslanib, laboratoriya va dala sharoitida amaliy tajribalar olib borildi hamda birikmaning stressbardoshlilikni oshiruvchi samarasi tajribada isbotlandi.

2021-2023-yillar davomida o‘tkazilgan tajriba tadqiqotlari natijasida mis(II) formiat va kalsiy metakrezoksiatsetat asosida sintez qilingan kompleks birikmaning sholi (*Oryza sativa*) o‘simligiga bo‘lgan immunomodulyatorlik ta’siri nazariy (molekulyar doking) hamda amaliy jihatdan baholandi.

Tajriba shuni ko‘rsatdiki, kompleks birikma bilan ishlov berilgan variantlarda sholi o‘simligining vegetativ o‘sish jarayoni nazorat variantiga nisbatan ancha faol kechgan. Jumladan, 1 m<sup>2</sup> dagi hosildor poyalar soni har uch yilda ham nazoratga qaraganda yuqori bo‘lib, ayniqsa 0,01 %li konsentratsiya eng yaxshi natija ko‘rsatdi (267 dona/m<sup>2</sup> gacha).

Shuningdek, o‘simlik bo‘yi (131-140 sm), ro‘vak uzunligi (28-31 sm), va ro‘vakdagi donlar soni (140-153 dona) bo‘yicha ham yuqori ko‘rsatkichlar kuzatildi. Bu esa o‘simlikning generativ organlarining rivojlanishida ham preparat ijobiy ta’sir ko‘rsatganini bildiradi.

Don sifati bo‘yicha 1 ta ro‘vakdagi don og‘irligi va 1000 ta don og‘irligi ko‘rsatkichlari ham yuqoriligi bilan ajralib turdi. Masalan, 2023-yilda 0,01 %li konsentratsiya bilan ishlov berilgan o‘simliklarda 1 ta ro‘vakdagi don og‘irligi 3,6 g, 1000 ta don og‘irligi esa 32,8 g ni tashkil etdi, bu esa nazoratga nisbatan sezilarli ustunlikni ko‘rsatdi.

Preparat bilan ishlov berilgan variantlarda, ayniqsa 0,01 %li va 0,001 %li konsentratsiyalarda, kasallikka chalinish kuzatilmadi, bu esa preparatning immunomodulyatorlik faolligini tasdiqlaydi. Nazorat guruhida esa yildan-yilga kasallik belgilari qayd etilgan. Bu holat, kompleks birikmaning o‘simlik immunitet tizimini faollashtirib, biotik stresslarga qarshi kurash qobiliyatini oshirganidan dalolat beradi.

Hosildorlik bo‘yicha eng yuqori natijalar 0,01 %li konsentratsiyada qayd etildi. 2023-yil natijalariga ko‘ra, ushbu variantda hosildorlik 24,9 kg/25 m<sup>2</sup> ni tashkil etdi, bu esa nazoratga (20,8 kg/25 m<sup>2</sup>) nisbatan 19,7 %ga yuqoridir.

## XULOSALAR

1. Kompleks birikmalarning fazoviy tuzilishlari, energetik va geometrik parametrlari hamda ular tarkibidagi dastlabki moddalarning o‘zaro mol nisbatlari Gaussian 09 dasturiy paketi yordamida DFT nazariyasi doirasida B3LYP usulida model tizimlarni yaratish va vizualizatsiyalash GausView dasturlari orqali kvant-kimyoviy tahliliga ko‘ra  $[M(F)_2]:[MKA)_4M^I_2]$  1:2 nisbatda hamda  $[M(F)_2]:[MKAM^{II}]$  1:4 nisbatda koordinatsion soni 6 ga ekanligi taklif qilindi.

2. Ilk bor natriy, kaliy, kalsiy, bariy, rux, qo‘rg‘oshin(II), xrom(II) va marganes(II) metakrezoksiatsetatlar bilan, Co(II), Ni(II) va Cu(II) formiatlari asosida 21 ta yangi anion, neytral koordinatsion birikmalari sintez qilingan; kompleks birikmalari 76,8-83 %gacha unumda hosil bo‘lishi hamda komplekslarning IQ-spektroskopiya yaordamida bog‘ tabiyati, EPR-spektroskopiya usuli bilan paramagnit metall ionlarining  $Cr^{+2}(3d^4)$ ,  $Mn^{+2}(3d^5)$ ,  $Co^{2+}(3d^7)$ ,  $Cu^{2+}(3d^9)$  gomo va aralash ligandli komplekslari hosil bo‘lishi isbotlandi.

3. Sintez qilingan komplekslarning termik barqarorligi DTA usulida aniqlanib Co(II)<Ni(II)<Cu(II) qatorida ortib borishi ko‘rsatildi.

4. Ilk bor  $[Co(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$  hamda  $[Cu(F)_2(MKA)_4Mn_2] \cdot 4H_2O$  polikristallarining rentgenfazaviy tahlil natijasida olingan difraktogrammalar asosida FullProf dasturi orqali strukturaviy tahlil amalga oshirilib, kompleks birikmalarining molekulyar va kristall tuzilishi xarakteristikalarini, atomlar orasidagi bog‘ uzunliklari, valent burchaklar, vodorod bog‘lar bilan bog‘langanligi isbotlandi.

5. Sintez qilingan  $[Co(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$  va  $Ca_2[Cu(F)_2(MKA)_4] \cdot 4H_2O$  komplekslarning immunomodulyatorlik xususiyati yuqorligi molekulyar doking usuli yordamida aniqlandi.  $[Co(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$  kompleksi biologik faol immunomodulyator sifatida “Indigofera (*Indigofera tinctoria* L.) o‘simligini yetishtirish agrotexnologiyasini ishlab chiqish” amaliy loyihasida amaliyotga joriy qilindi.  $Ca_2[Cu(F)_2(MKA)_4] \cdot 4H_2O$  kompleksi biologik faol modda sifatida sholi o‘simligiga immunomodulyator sifatida taklif etildi va qishloq xo‘jaligida amaliyotga joriy qilindi.

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

---

**УРГЕНЧСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**ЯХШИМУРАТОВ МУРОДЖОН РАДЖАПБОЙ УГЛИ**

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ М-КРЕЗОКСИАЦЕТАТОВ С ФОРМИАТАМИ  
КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И МЕДИ (II)**

**02.00.01-Неорганическая химия**

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

**Ташкент – 2025**

**Тема диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан под номером B2023.2.PhD/K618.**

Диссертация выполнена в Ургенчском государственном университете.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета (ik-kimyo.nuu.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» (www.ziynet.uz).

Научный руководитель:

**Хасанов Шодлик Бекпулатович**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

**Официальные оппоненты:**

**Рафиков Адхам Салимович**  
доктор химических наук, профессор

**Разақова Сурайё Раззоқовна**  
PhD по химическим наук, доцент

**Ведущая организация:**

**Институт общей и неорганической химии  
Академии наук Республики Узбекистан.**

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета под номером DSc.03/30.12.2019.K.01.03 в Национальном университете Узбекистана \_\_\_\_\_ 2025 года в \_\_\_\_\_ часов. Адрес 100174, г.Ташкент, ул. Университетская, 4 Тел. (99871) 246-07-88; (99871) 227-12-24, Факс: (+99871) 246-53-21.). e.mail: ilmiy\_kengash@nuu.uz

С диссертацией можно ознакомиться в Центре информационных ресурсов Национального университета Узбекистана (зарегистрирован под номером \_\_\_\_\_). Адрес 100174, г.Ташкент, ул. Университетская, 4 Тел. (99871) 246-07-88; (99871) 227-12-24, Факс: (+99871) 246-53-21.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_\_ » « \_\_\_\_\_ » 2025 года. (Реестр за № \_\_\_\_\_ от « \_\_\_\_\_ » 2025 года).

**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 необходимость темы диссертации.** Сегодня рост числа различных заболеваний человека, растений и животных в мире обуславливает необходимость разработки лекарственных препаратов для их лечения, обладающих универсальными свойствами и низкой токсичностью. К таким препаратам относятся координационные соединения атомов гетерометаллов, связанных с различными лигандами, которые широко используются в качестве противовоспалительных, противораковых и антимикробных средств, катализаторов в промышленности, иммуномодуляторов, стимуляторов роста растений в сельском хозяйстве, дефолиантов и пестицидов. Поэтому синтез комплексных соединений с высокой биологической активностью и их применение в сельском хозяйстве имеет большое практическое значение.

Сегодня в мире ведутся интенсивные исследования, направленные на синтез супрамолекулярных координационных соединений, содержащих атомы гетерометаллов, определение их структуры, физико-химических и биологических свойств, поиск и совершенствование оптимальных условий их образования. В частности, большое научное значение имеет установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами координационных соединений формиатного типа d-металлов с лигандом м-крезоксиацетатного типа, а также разработка теоретических основ их практического применения. В развитии агропромышленного комплекса нашей республики достигнуты определённые успехи в разработке и практическом применении новых видов высокоэффективных, экономически доступных и импортозамещающих иммуномодуляторов для растениеводства на основе полиядерных гетерометаллических координационных соединений. В стратегии «Узбекистан — 2030» в качестве приоритетных задач поставлены «увеличение доходов фермерских хозяйств не менее чем в 2 раза и увеличение ежегодных темпов роста аграрного сектора не менее чем на 5 процентов за счёт интенсивного развития сельского хозяйства на научной основе». С этой точки зрения особое значение приобретает синтез новых видов недорогих и экологически безопасных препаратов, способных сократить вегетационный период сельскохозяйственных культур, стимулировать ростовые процессы и обеспечить устойчивый рост урожайности. Данное диссертационное исследование в определенной мере послужит реализации задач, обозначенных в Указе Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы», № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовой устойчивости предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью», № ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной эффективности в области химии и биологии», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», № 2018 года Постановлении

Республики Узбекистан от 25 октября № ПП-3983 “О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан” и других нормативно-правовых актах, связанных с этой деятельностью.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением VII «Химия, химические технологии и нанотехнологии» развития науки и технологий республики.

**Степень изученности проблемы.** В мировой науке химия гетерометаллических полиядерных координационных соединений рассмотрена в работах таких ученых, как Balzani V., Juris A., Venturi M., Aboshyan-Sorgho L., Besnard C., Pattison P., Kittilstved K.R., Aebischer A., Bunzli J.C., Hauser A., Piguet C. В результате исследований осуществлен синтез гомо- и гетерометаллических координационных соединений, проанализированы их структура, химические и некоторые физические свойства.

В странах СНГ координационными соединениями и их практическим применением занимались научные группы и школы ученых под руководством И. П. Столарова, Н. В. Черкашиной, И. А. Якушева, А. В. Чуракова, А. Б. Корнева, В. С. Сергиенко, Г. Г. Александрова, И. И. Сейфуллиной. Учеными был проведен анализ ряда работ по структуре, составу, свойствам и биологической активности комплексных соединений.

В научных работах таких ученых, как Н.А. Парпиев, Ш.А. Кадилова, Т.А. Азизов, Х.Т. Шарипов, Б.Б. Умаров, О.Ф. Ходжаев, Ш.Ш. Даминова, З.Ч. Кадилова, работавших в области химии координационных соединений в нашей республике, были синтезированы производные тиазолина, основания Шиффа, шестичленные гетероциклические соединения, координационные соединения на основе карбоксилатов металлов и амидов, определены их состав, строение и физико-химические свойства. На основании приведенных данных установлено, что синтез полиядерных координационных соединений на основе карбоксилатов переходных металлов, анализ состава, структуры и физико-химических свойств полученных соединений является малоизученной областью. Поэтому синтез и анализ координационных соединений, содержащих различные металлы, имеет как теоретическое, так и практическое значение.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация.**

Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Ургенчского государственного университета по прикладному проекту №П-402104238 «Разработка агротехнологии выращивания растения *Indigofera (Indigofera tinctoria L.)*» (2022-2024 гг.).

**Цель исследования** заключается в синтезе, изучении структуры и свойств координационных соединений м-крезоксиацетатов s и d-металлов с формиатами кобальта(II), никеля(II) и меди(II).

**Задачи исследования.** В диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

- проведение синтеза гетерометаллических комплексных соединений двухвалентных формиатов кобальта, никеля и меди с м-крезоксиацетатами;
- определение состава, структуры и физико-химических свойств с использованием современных методов физико-химического анализа;
- квантово-химический расчет геометрии, энергетических параметров и реакционной способности синтезированных полиядерных координационных соединений;
- изучение ростостимулирующих свойств продуктов реакций синтеза гетерометаллических комплексов.

**Объектом исследования** являются метакрезоксиацетаты кальция, бария, цинка, марганца (II), формиаты Co (II), Ni (II) и Cu (II).

**Предметом исследования** являются методы синтеза, состав, строение, индивидуальность, физико-химические и биологические свойства координационных соединений метакрезоксиацетатов кальция, бария, цинка, марганца (II) с формиатами Co (II), Ni (II) и Cu (II).

**Методы исследования:** рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, структурный анализ, элементный, термический анализ, квантово-химические методы расчета.

**Научная новизна исследования заключается в следующем:**

Методами квантовой химии путем теоретических расчетов установлено, что оптимальными условиями для геометрических и энергетических параметров координационных соединений, распределения зарядов на атомах, геометрии и реакционной способности соединения  $[\text{Ni}(\text{F})_2]_2 : [\text{MKA}]_4 \text{Zn}_2$  являются в соотношении 1:2 при координационном числе 6 и значении электронной энергии -358,49 кДж/моль.

Впервые синтезированы 18 новых анионных и нейтральных координационных соединений с выходами 76,8–83% на основе метакрезоксиацетатов натрия, калия, кальция, бария, цинка, хрома(II) и марганца(II) и формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II). Наблюдаемый сдвиг коротковолновой линии связи Ni-O в ИК-спектре синтезированных комплексных соединений в области 688–642  $\text{см}^{-1}$  м-крезоксиацетата  $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}-)$  -  $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}-) = 203 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует об образовании монодентатной связи с атомом металла, а метод ЭПР-спектроскопии доказал, что структура и магнитохимические свойства комплексов парамагнитных ионов металлов с различной электронной структурой  $\text{Cr}^{+2}(3d^4)$ ,  $\text{Mn}^{+2}(3d^5)$ ,  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ ,  $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$  с гомо- и смешанными лигандами зависят от электронной конфигурации центральных ионов и природы лиганда;

Впервые синтезированы поликристаллы  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4 \text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  и  $\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4 \text{Mn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , кристаллическая структура комплексных соединений доказана обработкой в программе FullProf на основе рентгенофазовых дифрактограмм;

Синтезированное комплексное соединение  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4 \text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  повышало устойчивость растения индигоферы к неблагоприятным факторам внешней среды, а комплексное соединение  $\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]4\text{H}_2\text{O}$  усиливало развитие риса, количество зерен в метелке и ее высоту по сравнению с

контролем, а также было установлено, что растение обладает высокими иммуномодулирующими свойствами против грибковых заболеваний, таких как пирикулёз и другие.

#### **Практические результаты исследования:**

Впервые синтезировано 18 новых гомо- и смешаннолигандных координационных соединений на основе двух разработанных методов синтеза с использованием формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II) и метакрезоксиацетатных лигандов натрия, калия, кальция, бария, цинка, хрома(II) и марганца(II).

Подтверждена биологическая активность синтезированных комплексов  $\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]4\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ , полученных методом молекулярного докинга;

Подтверждено, что синтезированные комплексные соединения повышают устойчивость растений риса к бактериальным и грибным заболеваниям, увеличивают их урожайность на 5-6 центнеров с гектара по сравнению с контрольным вариантом, а также обладают иммуномодулирующими свойствами, повышающими толерантность растений индигоферы к неблагоприятным факторам внешней среды.

**Достоверность результатов исследования** подтверждена современными методами исследования, такими как инфракрасная, электронная спектроскопия диффузного отражения, элементный, рентгенофазовый, структурный, дериватографический и биологический анализ, а также квантово-химические расчеты. Выводы сделаны на основе анализа результатов эксперимента.

**Научная значимость результатов исследования** заключается в том, что впервые в республике определены оптимальные параметры синтеза 18 новых координационных соединений на основе метакрезоксиацетатов кальция, бария, цинка, марганца (II), формиатов Co (II), Ni (II) и Cu (II), результаты определения состава, структуры, стабильности и свойств новых комплексных соединений, а также выводы основаны на результатах современных физико-химических методов анализа и обогащают химию координационных соединений теоретически новыми материалами.

**Практическая значимость результатов исследования** определяется выявлением высокоэффективного иммуномодулятора, повышающего устойчивость сельскохозяйственных культур к болезням, методами синтеза и использованием полученных теоретических материалов при выполнении государственных научно-технических проектов.

**Внедрение результатов исследования.** Синтезированное комплексное соединение  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  было использовано в качестве иммуномодулятора для растения индигофера в проекте ИЛ-402104238 «Разработка агротехнологии выращивания Индигоферы красильной (*Indigofera tinctoria* L.)» (заявка Министерства высшего образования, науки и инноваций № 4/17-4/4-11227 от 2 июля 2024 года), выполняемом в Ургенчском государственном университете в 2022-2024 годах. В результате проведен анализ количества минеральных солей в составе для повышения плодородия почв в зонах распространения Индигоферы. Комплексное соединение

$\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4]4\text{H}_2\text{O}$  было использовано в качестве иммуномодулятора для растения риса. (Справка Национального центра знаний и инноваций в сельском хозяйстве Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистан №05/01-05/02-05/04-04-116 от 29 марта 2024 года). В результате установлено, что развитие риса, количество зерен в борозде и их высота были выше, чем в контроле, а случаев поражения растений грибковыми заболеваниями и другими болезнями не наблюдалось. Доказано, что всхожесть, развитие и урожайность риса при обработке комплексным препаратом увеличились на 5-6 центнеров с гектара по сравнению с контрольным вариантом.

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

**Публикация результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 6 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций доктора философии (PhD).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 118 страниц.

### **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обоснована актуальность проведенного научного исследования, конкретно определены цель и задачи исследования. Уточнены объект и предмет исследования, исследование осуществлено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий Республики Узбекистан. В качестве научной новизны предложены новые научные подходы и взгляды на вопросы, ранее недостаточно освещенные в научной литературе, а практические результаты приобрели прикладное значение благодаря внедрению теоретических идей в практику. Достоверность полученных результатов обоснована соответствующими доказательствами и анализом, особо подчеркнута их теоретическая и практическая значимость. Также приведена подробная информация об организациях и предприятиях, где внедрены результаты исследования, список опубликованных научных статей, а также сведения о структуре диссертации.

В первой главе диссертации, заглавной **«Гетерометаллические комплексы биогенных металлов и крезоксиуксусных кислот (обзор литературы)»** рассматриваются особые свойства биогенных металлов, то есть металлических элементов, выполняющих важные физиологические функции в живых организмах (например, Fe, Cu, Zn, Mn и другие), и крезоксиуксусных кислот, а также их химическая и биологическая активность. В обзоре анализируется роль этих двух классов веществ в образовании гетерометаллических комплексов, механизмы комплексообразования и факторы, влияющие на их структуру. Также на основе существующих научных источников представлены выводы о синтезе, спектроскопических

свойствах, значении этих комплексов в координационной химии, а также возможностях их применения в фармацевтике, биоорганической химии и катализе. Целью работы является углубленное изучение новых гетерометаллических комплексов на основе биогенных металлов для освещения их теоретического и практического значения.

Во второй главе диссертации «Синтез координационных соединений формиатов кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с м-крезоксиацетатами (экспериментальная часть)» приведены результаты синтеза соединений, элементного анализа синтезированных соединений методами сканирующей электронной микроскопии и пламенной фотометрии, изучения некоторых физико-химических свойств комплексных соединений. (рис. 1).

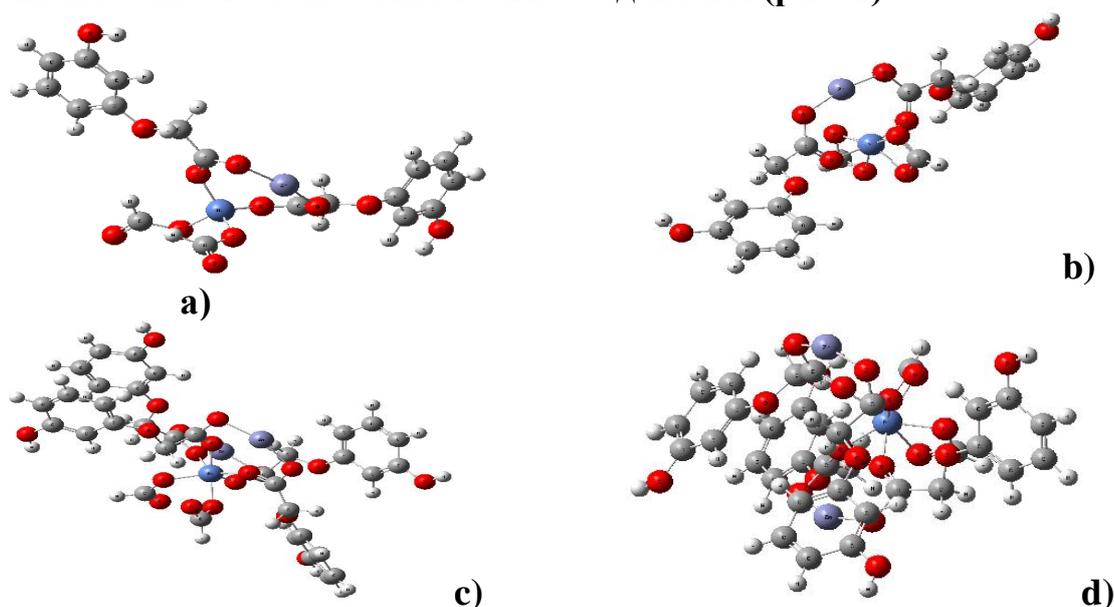
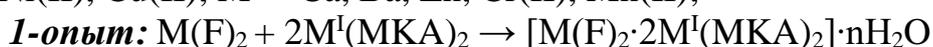


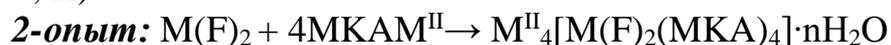
Рисунок 1. Варианты координационной структуры, которые могут быть получены на основе формиата Ni (II) и метакрезоксиацетата Zn: при соотношении 1:1 с координационными числами 4 (а) и 6 (б), при соотношении 1:2 с координационными числами 6 (в) и 8 (г)

Структура возможных комплексных соединений была оптимизирована методом 3-21G V3LYP в рамках теории DFT программного обеспечения Gaussian 9.0. Рассмотрены четыре возможных варианта координационной структуры: формиат никеля и метакрезоксиацетат цинка с координационными числами 4 и 6 в соотношении 1:1, координационные числа 6 и 8 в соотношении 1:2. Стабильность комплексных соединений определялась на основе минимальной свободной энергии. Согласно полученным результатам анализа, свободная энергия соединения с координационным числом 4 в соотношении 1:1 составляет -11,52 кДж/моль и 366,18 кДж/моль в соединении с координационным числом 6, 358,49 кДж/моль в соединении с координационным числом 6 в соотношении 1:2 и 847,11 кДж/моль в соединении с координационным числом 8. Отсюда следует, что при соотношении 1:2 свободная энергия соединения с координационным числом 6 составляет минимальное значение.

**Синтез комплексных соединений формиатов Co (II), Ni (II) и Cu (II) с метакрезоксиацетатами Ca, Ba, Cr (II) и Mn (II):** Синтез комплексных соединений проводили следующим методом: 0,01 моль  $M^I$  формиата растворяли в 15 мл воды. В другом стакане 0,02 моль  $M^{II}$  метакрезоксиацетата нагревали на горячей водяной бане (при 50-55<sup>0</sup>С) в 20 мл смеси вода:ацетонитрил в соотношении 1:1 и растворяли. Затем по каплям в раствор формиата  $M^I$  добавляли горячий раствор метакрезоксиацетата  $M^{II}$  и выпаривали в течение 4 часов до уменьшения объема смеси в 1,5 раза. Полученный раствор оставляли на 2 дня. Полученное порошкообразное вещество растворяли в смеси 2 мл дистиллированной воды и 2 мл спирта и оставляли на 72 часа для перекристаллизации. Выход массы полученных веществ по отношению к массе исходных веществ составил 76,8-83% ( $M = Co(II), Ni(II), Cu(II)$ ;  $M^I = Ca, Ba, Zn, Cr(II), Mn(II)$ );



**Синтез комплексных соединений формиатов Co (II), Ni (II) и Cu (II) с М-крезоксиацетатами натрия и калия:** 0.04 моль  $NaOCH_2COO-C_6H_4CH_3$  или  $KOCH_2COO-C_6H_4CH_3$  растворяли в 100 мл водно-этанольной смеси (1:1). При постоянном перемешивании раствора по каплям добавляли раствор 0.01 моль солей  $Co(F)_2$ ,  $Cu(F)_2$  или  $Ni(F)_2$  в смеси 50 мл воды + 10 мл этанола. Для поддержания рН в пределах 5-7 добавляли также муравьиную кислоту. Раствор перемешивали в магнитной мешалке при температуре 50-60<sup>0</sup>С в течение 2-3 часов. Полученный раствор выпаривали до уменьшения объема в 2 раза с целью увеличения концентрации. Затем для перекристаллизации комплексного соединения постепенно добавляли ацетон ( $M = Co (II), Ni (II), Cu (II)$ ;  $M^{II} = Na, K$ ).



С целью определения щелочных и щелочноземельных элементов в комплексных соединениях, полученных на основе метакрезоксиацетатов натрия, калия, кальция, бария и формиатов Co (II), Ni (II) и Cu (II), использовали метод пламенной фотометрии. Комплексный раствор получают и разбавляют дистиллированной водой. Поскольку эти ионы находятся во внешней сфере, дополнительный реагент не требуется (рис. 2).

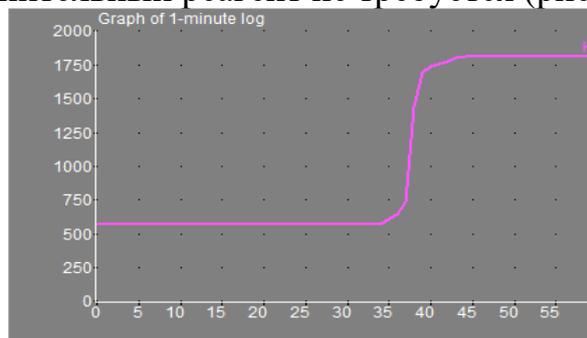
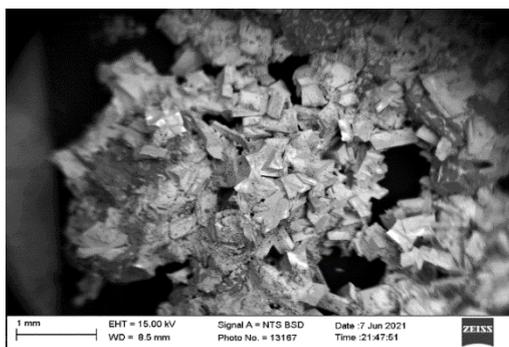
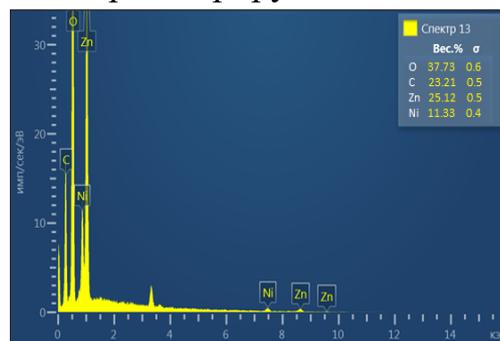


Рис. 2. Спектр комплексного соединения состава  $K_4[Co(F)_2(MKA)_4] \cdot 6H_2O$

Количество углерода, кислорода и металлов в полученных комплексных соединениях также определяли методом СЭМ-ЭДТ. На основании полученных данных видно, что координация ионов металлов с лигандами



приводит к изменению микроструктуры лигандов и регистрируется многими



пиками металлов. Это подтверждено EDT (рис. 3).

Рис. 3. Результат энергодисперсионного анализа  $[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1

Результаты элементного анализа комплексных соединений на основе формиатов металлов

Нет	Соединение	$\text{M}^{\text{I}}$		$\text{M}^{\text{II}}$		C		O	
		Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено	Рассчитано	Найдено
1.	$\text{K}_4[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.6	6.63	16.08	16.14	47.01	46.98	26.39	26.48
2.	$\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	7.06	7.01	10.15	10.16	50.33	50.26	28.22	28.31
3.	$\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.88	5.93	25.18	25.22	41.91	41.87	23.52	23.62
4.	$\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	7.16	7.11	8.94	8.83	51.01	49.51	28.63	28.49
5.	$[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Cr}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.97	6.91	11.32	11.3	49.67	49.64	27.88	27.96
6.	$[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	6.78	6.82	13.77	13.81	48.30	48.26	27.1	27.23
7.	$[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.93	6.88	11.91	11.89	49.35	49.31	27.7	27.11
8.	$\text{K}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.11	6.19	16.16	16,13	47.25	47.23	26.52	26.58
9.	$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.55	6.71	9.98	10.57	50.61	52.65	28.41	29.32
10.	$\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	5.45	5.39	25.3	25,52	42.11	42.13	23.63	23.69
11.	$\text{Ca}_2[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.63	6.69	8.99	9,03	51.3	51.27	28.79	28.82
12.	$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Cr}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.46	6.53	11.39	11.35	49.95	49.95	28.03	28.12
13.	$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	6.29	6.48	13.85	13.39	48.56	50.56	27.26	28.59
14.	$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	6.42	6.49	11.97	12.01	49.62	49.59	27.85	27.89
15.	$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.11	6.13	16.16	16.18	47.25	47.24	26.52	26.59
16.	$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	6.55	6.47	9.98	9.93	50.61	50.55	28.41	28.51
17.	$[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6.29	6.31	13.85	13.82	48.56	48.55	27.26	27.29
18.	$[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	6.42	6.44	11.97	11.96	49.62	49.61	27.85	27.93

Примечание:  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$        $\text{M}^{\text{II}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cr}, \text{Mn}$ ,

С целью определения реакций, протекающих в полученных комплексных соединениях, были изучены их химические свойства. В частности, были проведены качественные реакции на анион формиата и метакрезоксияцетатной кислоты, выполняющие роль лиганда, на катион центрального металла, а также на анионные комплексы воздействовали сильными и слабыми растворами серной кислоты, щелочи и соли для определения возможных реакций ионного обмена в комплексных

соединениях. Качественную реакцию на ион формиата проводили с катионом неодима (III), а на анион метакрезоксиацетата - с катионом кадмия. Для металлов, выполняющих роль центрального атома, использовался щелочной раствор.

Таблица 2

Результаты реакции

	Комплексные соединения	Реагенты			
		$\text{KH}_2\text{SbO}_4$	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$
1.	$\text{K}_4[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	Жёлтый осадок	-	-
2.	$\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Белый осадок	-	-	-
3.	$\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	Белый осадок
4.	$\text{Ca}_2[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	Белый осадок	-
5.	$[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Cr}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-
6.	$[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-	-	-	-
7.	$[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-
8.	$\text{K}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	Жёлтый осадок	-	-
9.	$\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Белый осадок	-	-	-
10.	$\text{Ba}_2[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	Белый осадок
11.	$\text{Ca}_2[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	-	Белый осадок	-
12.	$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Cr}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-
13.	$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-	-	-	-
14.	$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-	-	-	-
15.	$\text{K}_4[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	Жёлтый осадок	-	-
16.	$\text{Na}_4[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Белый осадок	-	-	-
17.	$[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-
18.	$[\text{Ni}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-	-	-	-

С целью определения ионов натрия, калия, кальция и бария в растворах комплексных соединений были проведены характерные для них качественные реакции. То есть ион натрия определяли с помощью дигидроантимоната калия, ион калия с помощью гексанитрокобальтата (III) натрия, ион кальция с помощью карбоната натрия и ионы бария с помощью сульфата натрия.

Раствор щелочи использовали для металлов Co (II), Ni (II), Cu (II), которые являются центральными атомами во всех комплексных соединениях. В результате этих реакций не образовались осадки, характерные для гидроксидов металлов. Кроме того, для определения нахождения катионов Zn, Mn (II) во внешней или внутренней сфере использовали раствор  $\text{Na}_2\text{S}$ , а для катиона Cr (II) - раствор щелочи. В результате не образовались характерные для них осадки.

**Таблица 3**

**Некоторые физические свойства комплексных соединений на основе  
формиата Cu (II)**

№	Соединение	Цвет	T <sub>жидкий</sub> С	растворимость в растворителях				
				Вода	Этанол	Ацетон итрил	Бензол	Вода:ац етони
1.	K <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	Темно-синий	255-260	Р	М	М	Н	Р
2.	Na <sub>4</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	Синий	213-214	Р	М	М	Н	Р
3.	Ba <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	Зелено-синий	297-300	Р	М	М	Н	Р
4.	Ca <sub>2</sub> [Cu(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Синий	268-271	Р	М	М	Н	Р
5.	[Cu(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Темно-синий	311-313	М	М	М	Н	Р
6.	[Cu(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Синий	256-258	М	М	М	Н	Р
7.	[Cu(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Темно-синий	244-245	М	М	М	Н	Р
8.	K <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	Красный	269-270	Р	М	М	Н	Р
9.	Na <sub>4</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	Темно-красный	252-256	Р	М	М	Н	Р
10.	Ba <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•7H <sub>2</sub> O	Красный	288-291	М	М	М	Н	М
11.	Ca <sub>2</sub> [Co(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•6H <sub>2</sub> O	Светло-красный	223-224	М	М	М	Н	М
12.	[Co(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Cr <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Буро-красный	273-274	Н	Н	М	Н	Р
13.	[Co(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Красный	200-206	Н	Н	М	Н	Р
14.	[Co(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Красный	293-294	М	Н	Н	Н	Р
15.	K <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•2H <sub>2</sub> O	Темно-зелёный	280-283	Р	Н	Н	Н	Р
16.	Na <sub>4</sub> [Ni(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> ]•8H <sub>2</sub> O	Темно-зелёный	259-260	Р	Н	Н	Н	Р
17.	[Ni(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Zn <sub>2</sub> ]•4H <sub>2</sub> O	Светло-зелёный	244-245	М	Н	Н	Н	М
18.	[Ni(F) <sub>2</sub> (МКА) <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	Темно-зелёный	282-284	М	М	М	Н	Р

**Примечание:** «Р»- растворяется, «М»- мало растворяется, «Н» - не растворяется

В III главе «Физико-химические исследования и биологическая активность координационных соединений кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с формиатметакрезоксиацетатом» приведены результаты современных физико-химических исследований координационных соединений кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с формиатметакрезоксиацетатом. Синтезированные соединения были проанализированы с использованием современных физико-химических методов, таких как дифференциально-термический, рентгенофазовый, ИК-,

ЭСДО и структурный анализ. На основе анализа предложены структуры синтезированных соединений. Биологическая активность комплексных соединений изучена теоретически и практически в полевых условиях методом молекулярного докинга.

Для определения того, является ли вещество чистым или примесью, был использован метод рентгенофазового анализа. Параметры кристаллической решетки были рассчитаны на основе параметров решетки и структуры вещества, а также угла ( $2\theta$ ) и интенсивности каждого пика. На графике, представленном на рисунке 4, сравниваются результаты рентгенофазового анализа (РФА) для формиата кобальта(II) (синий), метакрезоксиацетата цинка (красный) и комплексного соединения, полученного на их основе (зеленый). В дифракционном спектре формиата кобальта (II) присутствует множество интенсивных пиков, что указывает на его высокую степень кристалличности.

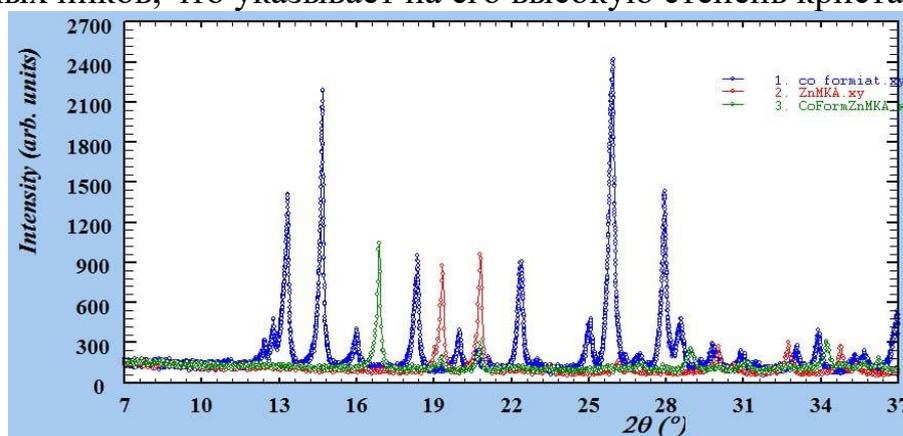


Рис.4. Рентгенограмма комплексного соединения  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  в сравнении с исходными веществами

Таблица 4

#### Сравнение результатов рентгенофазового анализа по свойствам

Вещество	Основные пики дифракции ( $2\theta$ )	Особенности кристаллической структуры
Формиат кобальта(II)	10-25°, наивысшие пики	Высококристаллическая фаза
Метакрезоксиацетат цинка	10-30°, меньше пиков	Малокристаллический или частично аморфный
$[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	15-25°, с новыми пиками	Сформирована новая кристаллическая фаза

Инфракрасный (ИК) спектр играет решающую роль в определении структуры комплексных соединений. ИК-спектроскопия помогает определить наличие и свойства связи функциональных групп в молекуле путем измерения частот их колебаний. В ИК-спектре комплексного соединения, полученного на основе формиата Ni (II) и метакрезоксиацетата Na, образовались пики при следующих частотах колебаний: область  $3035 \text{ см}^{-1}$  указывает на наличие гидроксильной группы в составе соединения. Колебания в области  $2924 - 2850 \text{ см}^{-1}$  относятся к связям СН в ароматическом кольце. Слабые колебания в области  $2718-2240 \text{ см}^{-1}$  могут принадлежать связям С-Н в радикале.  $1708-1595 \text{ см}^{-1}$  сильно вибрирующие карбоксилатные ( $\text{COO}^-$ ) группы С=О.

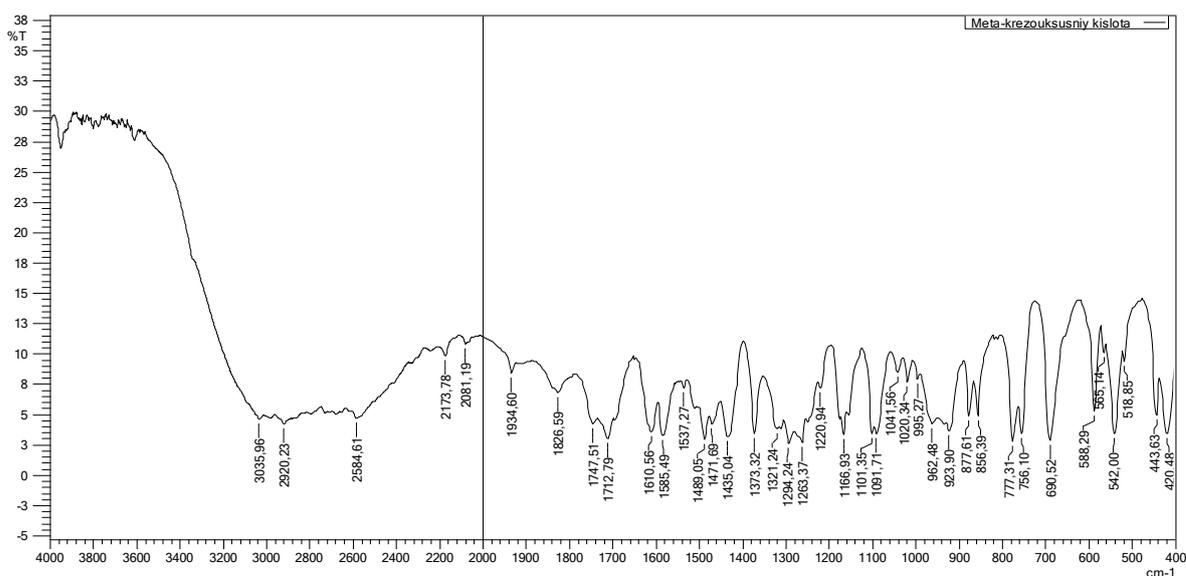


Рисунок (а) 5. ИР-спектр метакрезоксиацетатной кислоты

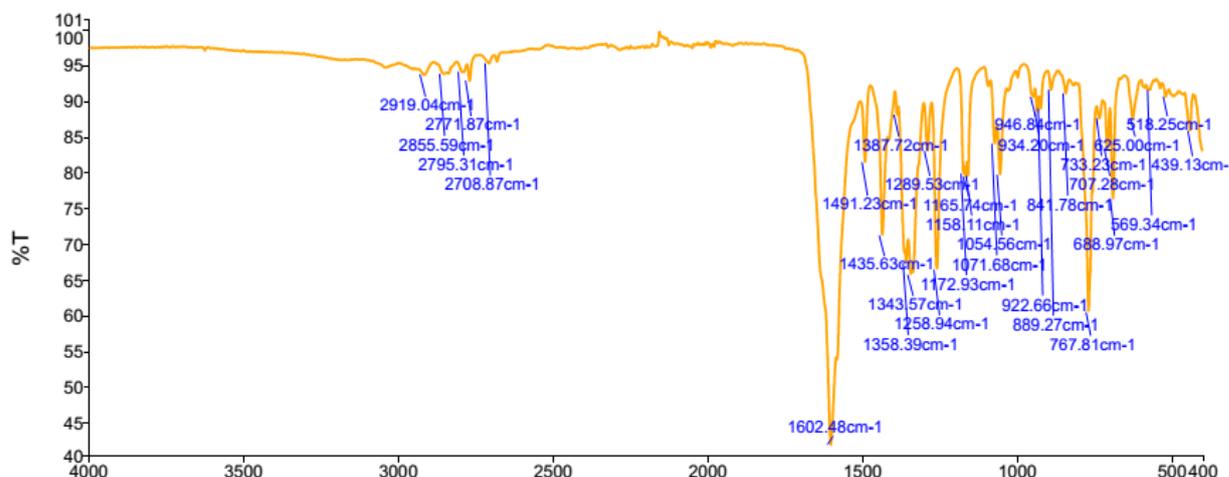


Рисунок (б) 5. ИР-спектр комплексного соединения, полученного на основе формиата Ni (II) и мета-крезоксиацетата Na

С помощью метода ЭСДО оценивается соотношение между лигандами и центральными ионами в комплексе. Анализируются спектральные различия соединений, связанных с различными лигандами, и наблюдается реакция образования комплексов.

На рис. 6 представлен электронный спектр диффузного восстановления комплексного соединения, полученного на основе формиата кобальта (II) и метакрезоксиацетата натрия. Электронный спектр позволяет определить d-d переходы, образующиеся в результате взаимодействия ионов металлов и их с лигандами. На графике 5 чётких максимумов (вершин). Эти пики указывают на различные электронные переходы, которые указывают на то, что ион кобальта (II) образует комплексы с лигандами. Если бы существовал только свободный ион кобальта (II), такой сложный и многопиковый спектр не наблюдался бы. Действие поля лиганда разделяет энергетические уровни иона кобальта (II), что вызывает поглощение в спектре при различных длинах волн. Видимые на графике пики характерны именно для иона кобальта (II), координированного с лигандами, что воспринимается как доказательство образования комплекса. На основе 5 пиков (1-5) и их приблизительных длин

волн (нм), а также пиков интенсивности, приведены возможные электронные переходы.

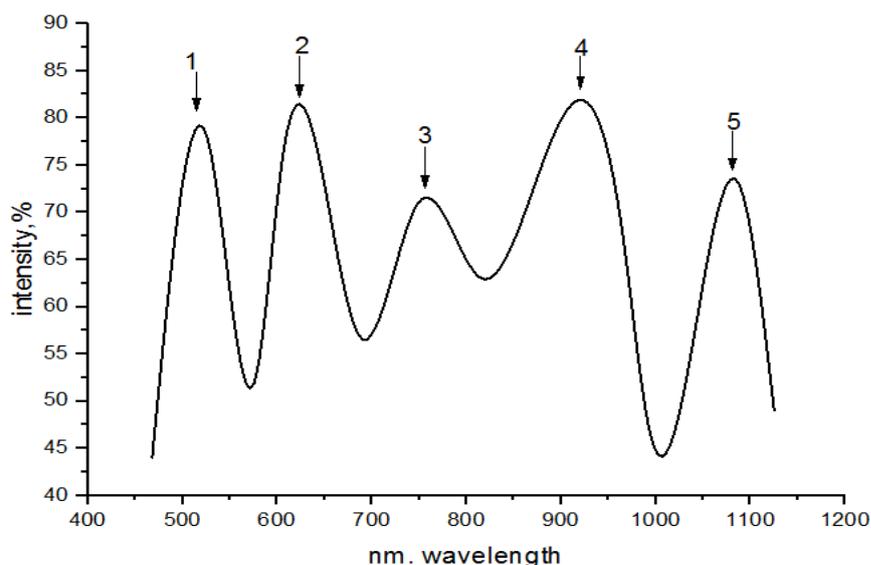


Рис.6. Электронный спектр диффузного отражения комплексного соединения  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{МКА})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Для глубокого изучения фазовой и кристаллической структуры веществ, наряду с современными дифрактометрическими методами, важное значение имеет математическое моделирование экспериментальных дифрактограмм и их сравнение с теоретической моделью. При этом программа FullProf, работающая на основе анализа Ритвельда, широко используется в качестве эффективного инструмента. С помощью этого метода анализа были определены кристаллографические данные и параметры, уточняющие структуру комплексных соединений, полученных на основе формиата кобальта (II) и метакрезоксиацетата цинка, а также формиата меди (II) и метакрезоксиацетата марганца (II).

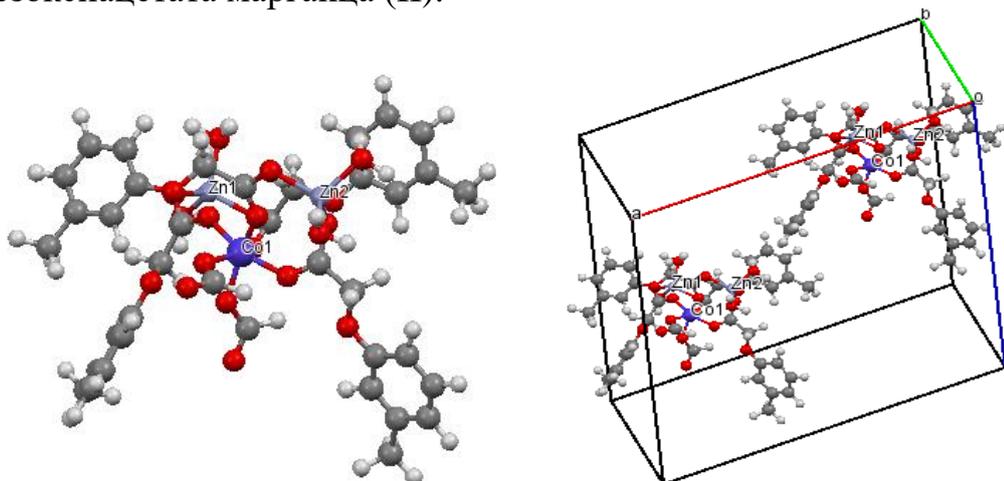


Рисунок 7. Молекулярное строение и расположение комплексного соединения  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{МКА})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  в кристаллической ячейке

Для изучения термической устойчивости и стадий разложения комплексных соединений были использованы методы ТГ (термогравиметрический), ДТГ (дифференциальный термогравиметрический) и ДТА (дифференциальный термический анализ). Термический анализ

проводился в воздушной среде в диапазоне температур от 25°C до 700°C. В полученных термограммах определены две основные термические стадии, которые интерпретировались по каждому виду анализа. На рис. 8 представлен термический анализ комплексного соединения  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . С целью определения термической устойчивости комплексного соединения, стадий разложения и координационного состояния молекул воды были проведены ТГ (термогравиметрический) и DSC (дифференциальная сканирующая калориметрия) анализы. Анализ проводился в воздушной среде в диапазоне температур от 25°C до 850°C. Термические изменения были обнаружены на термограмме в три основных этапа. Если анализировать по уменьшению массы вещества (УМ), то на I стадии (25-145 °C) уменьшение массы составило 7,0%. На этом этапе выделяются 4 координированные молекулы воды в комплексе. Эти воды находятся в координации с ионами Zn (II) и относятся к внутренней сфере. Этот процесс носит эндотермический характер, что подтверждается эндотермическим эффектом, наблюдаемым на линии DSC при 145 °C.

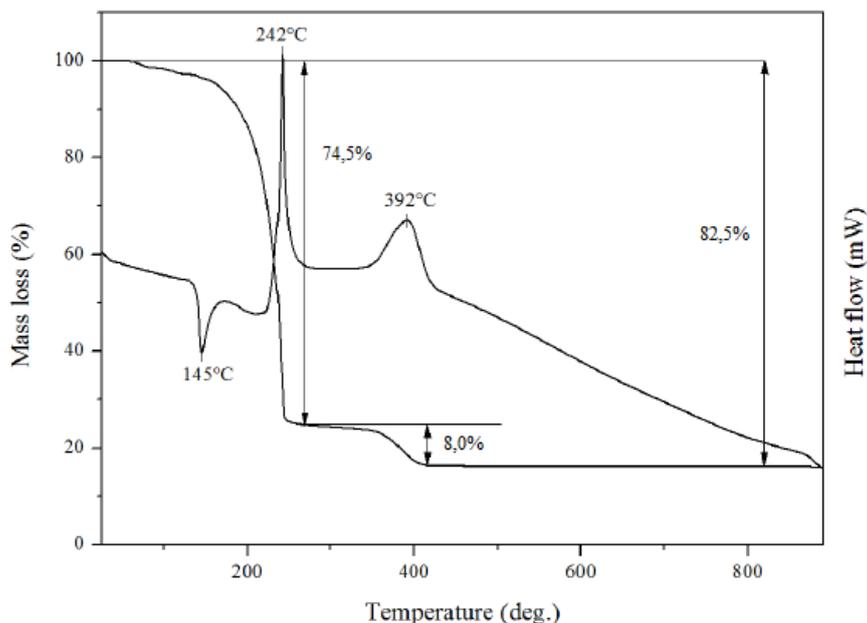
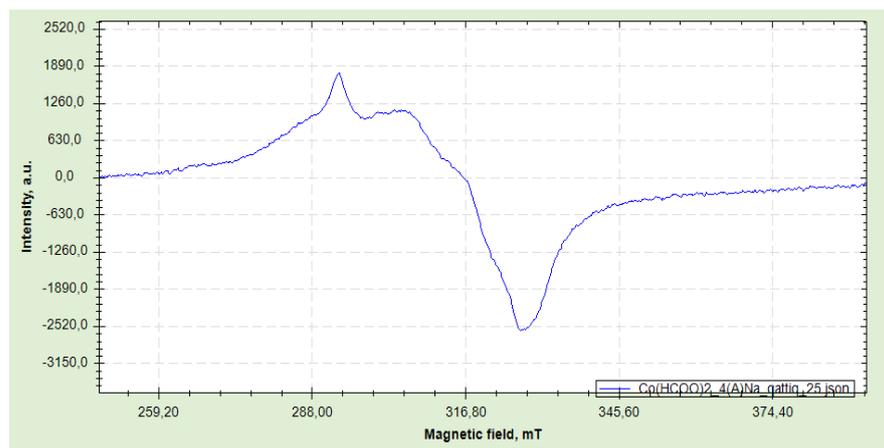


Рис.8. Термограмма комплексного соединения  $[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

### ЭПР-спектроскопическое исследование комплексных соединений

Спектроскопия ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) — спектроскопический метод, предназначенный для изучения атомов или ионов с парамагнитными свойствами, то есть частиц с неспаренными электронами. Металлы в комплексных соединениях часто имеют неспаренные электроны, поэтому спектроскопия ЭПР играет важную роль в их изучении. Этот метод позволяет определить степень окисления центрального иона в комплексе, координационное окружение и геометрию (тетраэдрическую, октаэдрическую, плоскоч квадратную), природу лигандов и их электронодонорные свойства, степень ковалентности (ионную или ковалентную связь) и спиновые состояния (высокоспиновые или низкоспиновые).



**Рисунок 9. Спектр ЭПР  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$**

Высокий  $g$ -фактор в спектре ЭПР  $\text{Na}_4[\text{Co}(\text{F})_2(\text{MKA})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (2,1979) свидетельствует о том, что ион  $\text{Co}(\text{II})$  находится в деформированном октаэдрическом координационном окружении. Значение параметра ЭПР  $\Delta H$ , представляющее собой ширину линии (13,65 мТл), подтверждает наличие спин-спиновых взаимодействий и плотное расположение ионов  $\text{Co}(\text{II})$  в кристаллической решетке. Диамагнетизм ионов  $\text{Na}(\text{I})$  не оказывает существенного влияния на форму сигнала ЭПР, поэтому основной сигнал исходит от центра  $\text{Co}(\text{II})$  (рис. 9).

Приведен спектр ЭПР комплекса  $[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , в котором наблюдаются синглеты с выраженной анизотропией и асимметричной интенсивностью (Приложение, рис. 5), что свидетельствует о наличии аксиальной ( $D_{4h}$ ) компоненты симметрии. Основные сигналы в спектре расположены около  $\sim 321$  мТл, что соответствует  $g \approx 2,1786$  и  $g \approx 2,11081$ .

Согласно таблице 5 ( $g$ -фактор составляет 2,1786, ширина линии ( $\Delta H$ ) – 26,51 мТл, что указывает на уширение линии вследствие спинового приближения и близкого расположения к ионам  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $g$ -фактор – 2,1181. Число парамагнитных центров ( $N$ ):  $5,563 \times 10^{18}$  спин/мм<sup>3</sup>, что свидетельствует о высокой парамагнитной активности комплекса. Спиновая концентрация составляет  $7,947 \times 10^{18}$  спин/мм<sup>3</sup>, что указывает на высокую концентрацию парамагнитных центров в  $\text{Cu}(\text{II})$ .  $G$ -фактор 2,1786 подтверждает, что единственный неспаренный электрон на  $d$ -орбитали находится на  $d_{x^2-y^2}$ -орбитали  $\text{Cu}^{2+}$ . Большое значение  $\Delta H$  (26,51 мТл) указывает на наличие взаимодействия  $\text{Cu}-\text{Mn}$ . Большое количество парамагнитных центров ( $N \approx 5,563 \times 10^{18}$  спин/мм<sup>3</sup>) и большая величина спиновой плотности подтверждают, что комплекс находится в высокоспиновом состоянии. Совместный анализ этих данных указывает на сильные взаимодействия металл-лиганд и совместный парамагнитный вклад ионов  $\text{Mn}(\text{II})$  в комплексе  $[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ЭПР-анализ комплекса  $[\text{Cu}(\text{F})_2(\text{MKA})_4\text{Mn}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  показывает наличие центрального иона  $\text{Cu}(\text{II})$  с октаэдрической координацией и тетраэдрического иона  $\text{Mn}(\text{II})$ .  $G$ -факторы 2,1786 и  $\Delta H$  2,11081 подтверждают локализацию электронов на орбитали  $d_{x^2-y^2}$  и наличие спиновых взаимодействий.

**Таблица 5**

**Результаты анализа методом ЭПР-спектроскопии**

Вложение	$\Delta H$	g-faktor	g $\parallel$	g $\perp$	$N_{PM}$ М	Вращатьс я /mm <sup>3</sup> Минусы	Молярност ь
$Na_4[Ni(F)_2(MKA)_4] \cdot 8H_2O$	13.65 5	2.19795	2.3 2	2.13	$1.231 \cdot 10^{17}$	$1.759 \cdot 10^{16}$	$2.923 \cdot 10^{-2}$
$[Co(F)_2(MKA)_4Cr_2(H_2O)_4]$	25.01	2.14611 2.17865	2.2 8	2.07	$5.563 \cdot 10^{18}$	$6.262 \cdot 10^{16}$	$5.420 \cdot 10^{-2}$
$[Cu(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$	11.93 5	2.20355	2.3 2	2.09	$1.464 \cdot 10^{18}$	$2.092 \cdot 10^{17}$	$3.476 \cdot 10^{-1}$
$[Cu(F)_2(MKA)_4Cr_2(H_2O)_4]$	24.76	2,12611 2.19225	2.3 0	2.08	$8.624 \cdot 10^{17}$	$7.232 \cdot 10^{17}$	$5.046 \cdot 10^{-1}$
$Na_4[Cu(F)_2(MKA)_4] \cdot 7H_2O$	11.41	2.0867	2.1 5	2.02	$1.535 \cdot 10^{18}$	$2.193 \cdot 10^{17}$	$3.643 \cdot 10^{-1}$
$[Cu(F)_2(MKA)_4Mn_2] \cdot 4H_2O$	26.51	2,11081 2.17865	2.2 9	2.08	$5.563 \cdot 10^{18}$	$7.947 \cdot 10^{17}$	$1.32010^{-2}$

Иммуномодулирующие свойства комплексного соединения, синтезированного на основе формиата кобальта и м-крезоксиацетата цинка в отношении гена *atpH* растения *Indigofera tinctoria*, и потенциал связывания комплексного соединения с различными активными участками оценивали методом молекулярного докинга. Анализ докинга проводился в программе AutoDock Vina.

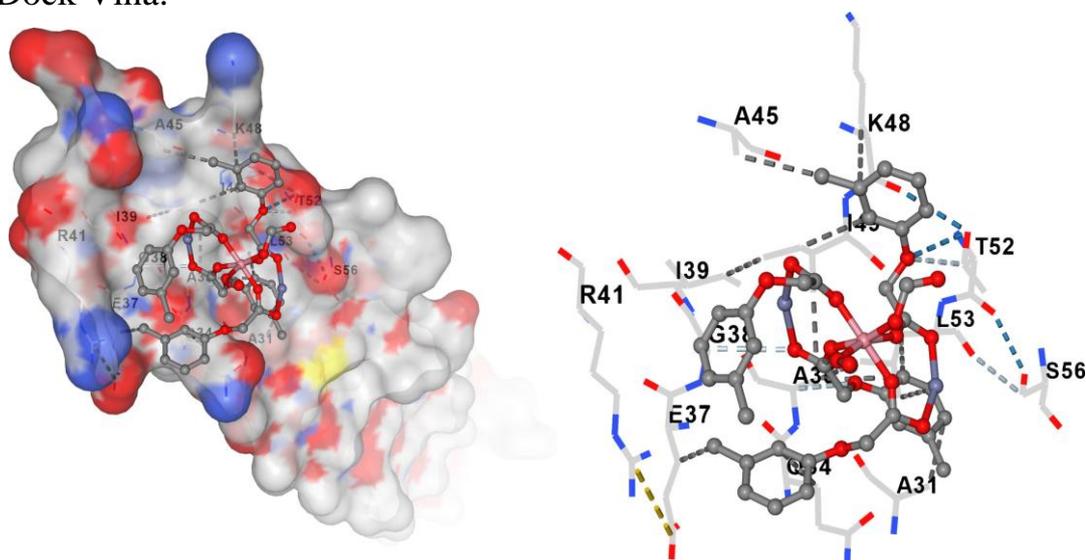


Рисунок 9. Взаимодействие комплекса на основе формиата кобальта и м-крезоксиацетата цинка посредством молекулярного докинга с активным центром гена *atpH*

CurPocket ID	Vina <sup>†</sup> score	Cavity <sup>†</sup> volume (Å <sup>3</sup> )	Center (x, y, z)	Docking size (x, y, z)
⊙C2	-8.1	52	-13, 0, 10	25, 25, 25
○C4	-7.2	36	11, -1, -20	25, 25, 25
○C5	-6.4	32	10, -5, -8	25, 25, 25
○C3	-5.6	49	-9, -5, 14	25, 25, 25
○C1	-5.3	87	15, -7, -17	25, 25, 25

Рисунок 10. Результаты молекулярного докинга

Теоретически оценена воздействие комплексного соединения на основе формиата кобальта (II) и м-крезоксиацетата цинка, на растение *Индигофера* методом молекулярного докинга. С помощью докинговых анализов была определена потенциальная способность соединения связываться с основными ферментами растения, реагирующими на стресс. На основании полученных теоретических результатов были проведены практические эксперименты в лабораторных и полевых условиях, а также экспериментально доказано повышающее действие соединения на стрессоустойчивость.

В результате экспериментальных исследований, проведенных в течение 2021-2023 годов, теоретически и практически оценено иммуномодулирующее действие комплексного соединения, синтезированного на основе формиата меди (II) и метакрезоксиацетата кальция, на растение риса (*Oryza sativa*).

Опыт показал, что в вариантах, обработанных комплексным соединением, вегетативный рост растения риса протекал более активно, чем в контрольном варианте. В частности, количество плодородных стеблей на 1 м<sup>2</sup> каждые три года было выше, чем в контрольном варианте, и наилучшие результаты были получены при концентрации 0,01% (до 267 шт./м<sup>2</sup>).

Также наблюдались высокие показатели по высоте растений (131-140 см), длине метелки (28-31 см) и количеству зерен в метелке (140-153 штук). Это свидетельствует о положительном влиянии препарата на развитие генеративных органов растений.

По качеству зерна также отличались высокими показателями масса зерна в одной метелке и масса 1000 зерен. Например, в 2023 году у растений, обработанных 0,01% концентрацией, масса зерна в одной метелке составила 3,6 г, а масса 1000 зерен - 32,8 г, что показало значительное преимущество по сравнению с контролем.

В вариантах, обработанных препаратом, особенно в концентрациях 0,01% и 0,001%, заболеваемость не наблюдалась, что подтверждает иммуномодулирующую активность препарата. В контрольной группе симптомы заболевания регистрировались из года в год. Это свидетельствует о том, что комплексное соединение активирует иммунную систему растений и повышает способность бороться с биотическим стрессом.

Самые высокие результаты по урожайности отмечены при концентрации 0,01%. По результатам 2023 года урожайность в этом варианте составила 24,9 кг/25 м<sup>2</sup>, что на 19,7% выше, чем в контроле (20,8 кг/25 м<sup>2</sup>).

## ВЫВОДЫ

1. Пространственные структуры, энергетические и геометрические параметры комплексных соединений, а также мольные соотношения исходных веществ построены и визуализированы с помощью программного пакета Gaussian 09 в рамках теории DFT методом B3LYP. По данным квантово-химического анализа с использованием программы GausView, установлено, что координационное число  $[M(F)_2]:[MKA)_4M^{I}_2]$  в соотношении 1:2 равно 6, а  $[M(F)_2]:[MKAM^{II}]$  в соотношении 1:4 равно 6.

2. Впервые синтезированы 18 новых анионных и нейтральных координационных соединений на основе метакрезоксиацетатов натрия, калия, кальция, бария, цинка, хрома(II), марганца(II), формиатов Co(II), Ni(II) и Cu(II); методом ИК-спектроскопии установлено образование комплексных соединений с выходами до 76,8-83% и характер связи в комплексах, методом ЭПР-спектроскопии предположено образование гомо- и смешаннолигандных комплексов парамагнитных ионов металлов  $Cr^{+2}(3d^4)$ ,  $Mn^{+2}(3d^5)$ ,  $Co^{+2}(3d^7)$ ,  $Cu^{+2}(3d^9)$ .

3. Термическая устойчивость синтезированных комплексов определена методом ДТА и показано, что она увеличивается в ряду  $Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$ .

4. Впервые проведен структурный анализ с использованием программы FullProf на основе дифрактограмм, полученных в результате рентгенофазового анализа поликристаллов  $[Co(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$  и  $[Cu(F)_2(MKA)_4Mn_2] \cdot 4H_2O$ , и доказано, что молекулярная и кристаллическая структуры сложных соединений связаны с характеристиками кристаллов, длинами связей между атомами, валентными углами и водородными связями.

5. Методом молекулярного докинга установлены высокие иммуномодулирующие свойства комплексов  $[Co(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$  и  $Ca_2[Cu(F)_2(MKA)_4] \cdot 4H_2O$ . Комплекс  $[Co(F)_2(MKA)_4Zn_2(H_2O)_4]$  был внедрен в практику в качестве биологически активного иммуномодулятора в практическом проекте «Разработка агротехнологии выращивания индигоферы красильной (*Indigofera tinctoria* L.)». Комплекс  $Ca_2[Cu(F)_2(MKA)_4] \cdot 4H_2O$  предложен в качестве биологически активного вещества в качестве иммуномодулятора для растений риса и внедрен в практику сельского хозяйства.

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN  
GRANT OF SCIENTIFIC DEGREES IN THE PRESENCE  
DSc.03 / 30.12.2019.K.01.03 DIGITAL SCIENTIFIC COUNCIL**

---

**URGENCH STATE UNIVERSITY**

**YAKHSHIMURATOV MURODJON**

**SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF COORDINATION  
COMPOUNDS OF M-CRESOXY ACETATES WITH COBALT (II),  
NICKEL (II), AND COPPER (II) FORMATES**

**02.00.01-Inorganic chemistry**

**DISSERTATION OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) IN CHEMISTRY  
AUTHORITY**

**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 the Republic of Uzbekistan with registration number of B2023.2.PhD/K618.**

The dissertation has been prepared at Urgench State University.

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

**Scientific supervisor:** **Khasanov Shodlik**  
Candidate of Chemical Sciences, senior  
researcher

**Official opponents:** **Rafikov Adkham Salimovich**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Leading organization:** **Razzoqova Surayyo Razzoqovna**  
PhD in Chemical Sciences, Associate Professor  
**Institute of General and Inorganic Chemistry,  
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan.**

The defense of the dissertation will take place on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 at \_\_\_ o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Ph.: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; (998 71) 246-02-24, e-mail:

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number \_\_\_\_). (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (998 71) 227-12-24); fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 year.

(protokol at the registr № \_\_\_\_\_ dated «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 year)

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

**N.Qutlimurodova**  
Scientific Secretary of Scientific  
Council on awarding of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Science, Professor

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

## **INTRODUCTION (annotation of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD))**

**Relevance and necessity of the dissertation topic.** Today, interest in the synthesis of polynuclear heterometallic coordination compounds is of great importance. The possibility of introducing groups of atoms with different properties opens up prospects for the use of these substances in many sectors of the national economy. The ability to form clusters with a large number of metal atoms allows these substances to be used in living organisms as carriers of biologically active substances.

Throughout the world, the search for ways to introduce low molecular weight compounds into the cavities of supramolecular complexes of biogenic metals continues. The products of these studies can be used in the pharmaceutical industry for obtaining nanopreparations.

Currently, there is a great interest in the field of geology in our country, and work on the identification of minerals, their extraction from the earth's interior, and separation from rocks is developing intensively on an industrial scale. The production of heterometallic coordination compounds for the extraction of micro-quantities of precious and non-ferrous metals is of practical importance.

Currently, work is underway to increase biological activity by synthesizing chelate coordination compounds of transition metals with biologically active substances. In this research area, the heteroligand coordination compounds of aromatic hydroxy acids are of great importance.

This dissertation research, to a certain extent, serves the fulfillment of the tasks stipulated in the Decree of the President of the Republic of Uzbekistan dated February 7, 2017 №UP-4947 “On the Action Strategy for the Further Development of the Republic of Uzbekistan,” in the Resolutions of the President of the Republic of Uzbekistan dated October 25, 2018 №PP-3983 “On Measures for the Accelerated Development of the Chemical Industry of the Republic of Uzbekistan,” dated April 3, 2019 №PP-4265 “On Measures for Further Reforming and Increasing the Investment Attractiveness of the Chemical Industry,” dated August 12, 2020 №PP-4805 “On Measures to Improve the Quality of Continuing Education and the Effectiveness of Science in the Fields of Chemistry and Biology,” as well as in other regulatory legal documents adopted in this area.

**Purpose of the research:** to determine the conditions for the formation of polynuclear coordination compounds with cobalt (II), nickel (II) and copper (II) formates based on m-cresoxy acetates, to establish the composition and structure of coordination compounds; to study the influence of their composition on the structure, to determine the dependence of thermal properties and complex properties on the composition and structure.

**Research objectives.** The following tasks were set in the dissertation:

- synthesis of complex compounds of divalent formates of cobalt, nickel, and copper with heterometallic m-cresoxy acetates;
- determination of composition, structure, and physicochemical properties using modern methods of physicochemical analysis;
- quantum chemical calculation of the geometry, energy parameters, and reactivity of the synthesized polynuclear coordination compounds;
- study of the growth-inducing properties of the products of heterometallic complex synthesis reactions.

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

for the first time, 21 new coordination compounds were synthesized based on calcium, barium, lead (II), manganese (II) metacresoxyacetates, Co (II), Ni (II) and Cu (II) formates;

The individuality of the synthesized compounds, methods of coordination of formate and metacresoxy acetate anions, and the geometry of the coordination unit were established using X-ray phase analysis, IR and DRES spectroscopy.

For the first time, the crystalline structure of 2 synthesized complex compounds was determined using the structural analysis method obtained by processing the results of X-ray diffractogram analysis in the FullProf program;

quantum-chemical methods were used to determine the geometric and energy parameters of coordination compounds, the distribution of charges on atoms, their geometry, and reactivity.

**Approbation of the research results.** The results of this study were reported and discussed at 8, including 3 international and 5 republican scientific and practical conferences.

**Publication of research results.** A total of 14 scientific papers have been published on the topic of the dissertation, including 6 scientific articles in scientific publications recommended by the Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan for the publication of the main scientific results of doctoral dissertations (PhD), including 4 in republican and 2 in foreign journals.

**Structure and volume of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 118 pages.

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLISHED WORKS**

**I бўлим (I част; part I)**

1. Яхшимуратов М.Р., Хасанов Ш. Б., Абдуллаева З.Ш. . Координационное соединение м-крезоксиацетата цинка с формиатом кобальта (II)// Universum: технические науки. -2022 - №12(105), С. 37.-41. (02.00.00; №1)
2. Yakhshimuratov M.R., Khasanov Sh.B, Abdullayeva Z.Sh., Jumaniyozova M.E. Synthesis and structure of a coordination compound based on nickel(II) metachresoxyacetate // Universum: химия и биология. – 2024 - №9(123), С. 35.-40. (02.00.00; №2)
3. Yaxshimuratov M.R., Hasanov SH.B., Abdullaeva Z.Sh. Natriy m-krezoksiasetatning kobalt (II) formiati bilan koordinatsion birikmasi // O‘zbekiston Milliy universiteti xabarlari-2023-№(3/1), 458-460 b (02.00.00; №12)
4. Yakhshimuratov M.R., Khasanov Sh.B.,Khudoyberganov O.I., Abdullayeva Z.Sh., Khallokov F.K.Synthesis and structure coordination compound based on copper format and manganese(II) metachresoxyacetate // Electronic journal of actual problems of modern science, educationand training. (URDU elektron jurnali). - 2024 - №1, 13-20 b. (02.00.00; №15)
5. Yakhshimuratov M.R., Khasanov Sh.B.,Khudoyberganov O.I., Abdullayeva Z.Sh. Synthesis and quantum chemical analysis of nickel(II) metachresoxyacetate // Electronic journal of actual problems of modern science, educationand training (URDU elektron jurnali). 2024 - №8, 19-26 b. (02.00.00; №15)
6. Yaxshimuratov M.R., Hasanov SH.B., Abdullaeva Z.Sh. Mis (II) formiatmetakrezoksiasetat kalsiy kompleks birikmasi kimyoviy va biologik xossalaring nazariy tahlili // Namangan davlat Universiteti Ilmiy axborotnomasi – 2024 - №10, 131-136 b. (02.00.00; №18)

**II бўлим (II част; part II)**

1. Яхшимуратов М.Р., Хасанов Ш.Б., Абдуллаева З.Ш. “квантово-химический анализ и синтез координационного соединения М-крезоксиацетата с меди (II) формиата // Международной научно-технической конференции молодых ученых г. Минск, Республика Беларусь, 21-23 марта 2023 г. 241 с.
2. Yaxshimuratov M.R., Hasanov Sh.B., Abdullaeva Z.Sh., Xudoyberganov O.I., Karimova D.Z. Kobalt (II) farmiati va kalsiy metakrezoksiasetati asosida geterometall poliyadroli koordinatsion birikma sintezi va tuzilishi // Tibbiyot sohasida tibbiy kimyo, biokimyo va biofizikada istiqbolli tadqiqotlar xalqaro ilmiy-amaliy anjuman materiallari, Buxoro. 2024, 736 b
3. Yakhshimuratov M.R., Khasanov Sh.B., Abdullayeva Z.Sh. Quantum-chemical analysis and synthesis of the Coordination compound of sodium mcresoxyacetate With copper (II) format // Actual problems of the chemistry of natural compounds konferensiya materiallari to’plami, Toshkent, 15-16 march 2023. 282p

4. Yaxshimuratov M.R., Hasanov Sh.B., Abdullaeva Z.Sh. Ruh m-krezoksiasetatning kobalt (II) formiati bilan Koordinasion birikmasi kvant-kimyoviy tahlili // “Kimyoning rivojida fundamental, amaliy Tadqiqotlar va ularning istiqbollari” Mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani, 22-23sentyabr 2022. 208-209 b

5. Yaxshimuratov M.R., Hasanov Sh.B., Abdullaeva Z.Sh. Natriy m-krezoksiasetatning kobalt (II) formiati bilan Koordinasion birikmasi sintezi // “O‘zbekistonda ilmiy tadqiqotlar: Davriy anjumanlar:” mavzusidagi respublika 45-ko‘p tarmoqli ilmiy masofaviy onlayn konferensiya materiallari to‘plami, Toshkent, 31 oktyabr 2022 16 b.

6. Yaxshimuratov M.R., Hasanov Sh.B., Xudoyberganov.O.I., Abdullaeva Z.Sh. Mis (II) formiati va marganes (II) m-krezoksiasetati asosida geterometall poliyadroli koordinasion birikma sintezi va tuzilishi // Сборник трудов республиканской научно-практической конференции «Достижения и перспективы супрамолекулярной химии»: материалы конференции, Ташкент, 15 мая 2024. 243-244 с

7. Yaxshimuratov M.R., Hasanov Sh., Abdullayeva Z., Xudoyberganov O. Ni(II) formiatining Zn m-krezoksiatsetati bilan kompleks birikmasi sintezi // “Kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. Urganch, 21-22 iyun 2024. 263-265 b

8. Yaxshimuratov M.R., Hasanov Sh., Abdullayeva Z., Xudoyberganov O. Mis (II) formiat metakrezoksiatsetat kalsiy kompleks Birikmasi sintezi va biologik xossalari // “Kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. Urganch, 21-22 iyun 2024. 263-265 b