

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ИБРАГИМОВ АЗИЗ БАХТИЯРОВИЧ

***n*-НИТРОБЕНЗОЙ КИСЛОТАСИ ВА ЭТАНОЛАМИНЛАР АСОСИДА
ОЛИНГАН МЕТАЛ ВА СУПРАМОЛЕКУЛЯР КОМПЛЕКСЛАРНИНГ
СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА БИОЛОГИК ФАОЛЛИГИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2017

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Ибрагимов Азиз Бахтиярович
n-нитробензой кислотаси ва этаноламинлар асосида
олинган метал ва супрамолекуляр комплексларнинг синтези,
тузилиши ва биологик фаоллиги5

Ибрагимов Азиз Бахтиярович
Синтез, строение и биологическая активность металло- и
супрамолекулярных комплексов на основе *n*-нитробензойной
кислоты и этаноламинов23

Ibragimov Aziz
Synthesis, structure and biological activity of metal
and supramolecular complexes on the base of
p-nitrobenzoic acid and ethanalamines43

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works47

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.К.01.03
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

УМУМИЙ ВА НООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ

ИБРАГИМОВ АЗИЗ БАХТИЯРОВИЧ

***n*-НИТРОБЕНЗОЙ КИСЛОТАСИ ВА ЭТАНОЛАМИНЛАР АСОСИДА
ОЛИНГАН МЕТАЛ ВА СУПРАМОЛЕКУЛЯР КОМПЛЕКСЛАРНИНГ
СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА БИОЛОГИК ФАОЛЛИГИ**

02.00.01-Ноорганик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2017

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси
Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида
B2017.2.PhD/K28 рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Умумий ва ноорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (ik-kinuo.nuu.uz) манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим портали www.ziyo.net.uz манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Закиров Бахтиёр Сабиржанович

кимё фанлари доктори

Расмий

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

оппонентлар:

кимё фанлари доктори, доцент

Даминова Шахло Шариповна

кимё фанлари номзоди, доцент

Етакчи ташкилот:

Тошкент фармацевтика институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.27.06.2017.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «_____» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертацияси билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (_____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел: (99871) 227-12-24, факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: nauka@nuu.uz).

Диссертация автореферати 2017 йил «___» _____ тарқатилди.

(2017 йил «___» _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси).

Х. Т. Шарипов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д. А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби, к.ф.д.

Н. А. Парпиев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор, академик

Кириш (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё аҳолисининг кун сайин кескин кўпайиб бораётганлиги, табиий равишда, озиқ-овқат танқислигини кучайтириб, ушбу хавфни жаҳон ҳамжамиятининг энг долзарб муаммоларидан бирига айлантормоқда. Ушбу ҳолатни бартараф қилиш, салбий оқибатларини имкон қадар юмшатиш эса қишлоқ хўжалик экинлари маҳсулдорлигини янада оширишни тақозо этади. Бунинг учун турли замонавий илмий ёндашувларни қўллашнинг янги ва самарадор усулларини ишлаб чиқиш жоиз. Хусусан, экинлар ўсишини тезлаштириш ва ҳосилдорлигини ошириш учун янги самарадор стимуляторларни тадбиқ этиш ҳамда зараркунандаларга қарши ишлатиладиган янги моддаларни синтез қилиш ана шундай ёндашувлар сирасига киради.

Ҳозирги вақтда жаҳонда яратилаётган стимуляторлар ва антифунгицидларнинг аксарияти таннархи қиммат органик моддалар асосида олинган. Металл комплекслар асосидаги препаратлар эса фақат монолигандли координацион бирикмалар шаклида синтез қилинган. Бинобарин, қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини оширадиган ва уларни зараркунандалардан ҳимоя қиладиган аралаш-лигандли металл комплекслар асосидаги янги авлод препаратларини яратиш бугунги куннинг энг долзарб вазифаларидандир. Бундай талабларга жавоб берадиган препаратларни яратиш учун бирламчи модда сифатида содда тузилишли, арзон ва яхши маълум бўлган ҳамда, айтилган вақтда, антимикроб ва стимуляторлик хусусиятини намоён қиладиган моддалардан фойдаланиш катта истиқболга эга. Шундай моддалар сирасига бензой кислотасининг нитро ҳосиласи – нитробензой кислотаси (асосий лиганд) киради, ёрдамчи лиганд сифатида эса биофаоллиги бир хил бўлган этаноламинларни олиш мақсадга мувофиқдир. Ушбу органик моддалар асосида тайёрланган аралаш-лигандли металл комплекслар кучайтирилган биологик таъсирга эга бўлиб, қишлоқ хўжалик экинларини патогенлардан ҳимоя қилиш ҳамда ўсиши ва ҳосилдорлигини оширишда қўлланиладиган восита бўлиб хизмат қилиши мумкин. Бироқ, ёрдамчи лиганд сифатида хелатли координацион боғ ҳосил қилишга ўта мойил бўлган моноэтанолламинлардан фойдаланиш ёрдамчи лиганд асосий лигандни координацион сферадан сиқиб чиқариши эҳтимоли катта бўлганлиги сабабли аралаш-лигандли металл комплекс олишга йўл бермаслигининг эҳтимоли катта. Шу сабабли аралаш-лигандли металл комплекслар ҳосил бўлиш имкониятини тизимли тадқиқ қилиш, олинган моддаларнинг молекуляр ва кристалл тузилиши ҳамда уларнинг микробларга қарши ва ўсишни тезлаштирувчи фаоллигини аниқлаш лозим.

Республикамиз мустақилликка эришганидан сўнг янги турдаги стимуляторлар ва антифунгицид препаратлар яратишга катта эътибор берилиши сабабли қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини ошириш ва ўсимликларни зараркунанда фитопатоген микроорганизмлардан ҳимоя қилишда муайян натижаларга эришилди. Хусусан, юқори биофаолликка эга бўлган «Ҳосил», «Мадад», «ТЖ-85» каби стимуляторлар яратилди. Бироқ глобал иқлим

ўзгариши, жумладан, Оролбўйи экологик ўзгаришлари қишлоқ хўжалиги экинлари ҳосилдорлигига салбий таъсир қилмоқда, ўсимлик зараркунандалари кўпайишига олиб келаётганлиги янада самарадор препаратларга эҳтиёжни кучайтирмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясининг учинчи йўналишида «Глобал иқлим ўзгаришлари ва Орол денгизи қуришининг қишлоқ хўжалиги ривожланиши ҳамда аҳолининг ҳаёт фаолиятига салбий таъсирини юмшатиш бўйича тизимли чора-тадбирлар кўриш»¹ вазифалари белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, ўсимликларни ҳимоя қилишнинг янада юқори самарали воситаларини яратиш ва қишлоқ хўжалик экинлари ҳосилдорлигини оширадиган янги ва арзон препаратлар ишлаб чиқиш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикасининг 2000 йил 31 августдаги №116-II «Қишлоқ хўжалик экинларини зараркунанда, касаллик ва бегона ўтлардан ҳимоя қилиш тўғрисида»ги Қонуни ва Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2008 йил 15 июлдаги ПҚ-916-сон «Инновацион лойиҳа ва технологияларни ишлаб чиқаришга жорий қилишни рағбатлантиришнинг кўшимча чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарори, 2017 йил 2 февралдаги ПФ-4947-сон «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси» Фармони ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг V. Қишлоқ хўжалиги, биотехнология, экология ва атроф-муҳит муҳофазаси ва VII. Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Мавжуд адабиётни таҳлил қилиш бензой кислотасининг содда моноҳосилалари ва этаноламинлар асосида аралаш-лигандли металл комплекслар олиш бўйича тадқиқотлар ўтказилмаганини кўрсатди. Аммо, фақат бензой кислотасининг ҳосилалари ёки этаноламинлар билан монолигандли координацион бирикмалар ҳамда бошқа лигандлар ёрдамида аралаш-лигандли металл комплекслар синтез қилишга бағишланган бир қатор ишлар бажарилган. Жаҳонда координацион бирикмалар бўйича германиялик профессор У.Энглерт бошчилигидаги Аахен университети олимлари, Ҳиндистондаги Панжоб университети профессори С.Кумар гурухи, Хитой санъат ва илм-фан университетида металлкомплекслар бўйича Г.К.Ли раҳбарлигидаги олимлар, Африка давлат фан ва технология университетида профессор С.О.Дамиан бошчилигидаги гуруҳ ва бошқалар илмий тадқиқотлар олиб боришмоқда.

Республикада координацион бирикмаларнинг синтези, тузилиши ва хоссаларини академик Н.А.Парпиев бошчилигидаги илмий мактаб, профессор

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

Х.Т.Шарипов гуруҳи, профессор А.А.Шабилолов ва к.ф.д. Т.А.Азизов раҳбарлигидаги гуруҳ олимлари ўрганмоқдалар.

Ҳамдўстлик мамлакатларида Россия давлат аграр университетида аралаш лигандли металл комплексларининг синтези ва биофаоллигини аниқлаш устида профессор Н.М.Кебец раҳбарлигидаги гуруҳ фаолият олиб бормоқда, бензой кислотаси ҳосилаларининг координацион бирикмалари билан Озарбайжон Миллий Фанлар академиясининг Физика институтида марҳум академик Х.Мамедов бошчилигидаги олимлар шуғулланишган.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Умумий ва ноорганик кимё институтининг илмий-тадқиқот ишлари режаси доирасида ФА-А12-142 «Ресурстежамкор самарали стимуляторлар олиш, хавфсиз ўсимликларни ҳимоя қилиш воситаларининг технологиясини ишлаб чиқиш ва уларни тадбиқ этиш» мавзуидаги (2015-2017 йй.) амалий лойиҳаси бўйича бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади *n*-нитробензой кислотаси (ПНБК) ва этаноламинлар асосидаги металл ва супрамолекуляр комплексларни синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва биологик фаолликларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

металл комплексларни бир хил реакция шароитларида синтез қилиш;

супрамолекуляр комплексларни олиш ва замонавий физик усуллар ёрдамида олинган моддалар тузилишининг асосий жиҳатларини аниқлаб бериш;

рентген структура таҳлили орқали молекуляр ва кристал тузилишни аниқлаш;

микробларга қарши ва экинларнинг ўсишини тезлаштирувчи фаолликларини аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти бўлиб ПНБК, моноэтанолламин (МЭА) ва триэтанолламин (ТЭА), турли металл тузлари ҳамда улар асосида олинган синтез маҳсулотлари хизмат қилади.

Тадқиқотнинг предмети этиб олинган моддаларнинг молекуляр ва кристал структураси ҳамда уларнинг биологик фаоллиги танланган.

Тадқиқотнинг усуллари сифатида элементлар таҳлили, масс- ва ИҚ-Фурье-спектрометрия, термогравиметрия ва калориметрия, кукунли ва монокристал рентген структура таҳлили ҳамда олинган моддаларнинг биологик фаоллигини аниқлаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор 12 та металл ва супрамолекуляр комплекс синтез қилинган, жумладан 6 та аралаш-лигандли комплекс – миснинг ПНБК ва МЭА билан ҳосил қилган 2 та моно- ва биядроли комплекси ҳамда турли металлларнинг ПНБК ва ТЭА билан ҳосил қилган 4 та комплекси олинган, уларнинг молекуляр ва кристал тузилиши аниқланган;

ПНБК ва ТЭА асосидаги аралаш-лигандли комплексларнинг тузилиши билан комплекс ҳосил қилаётган металл тури ўртасида кучли боғланиш мавжудлиги исботланган;

илк бор ишқорий ер металллар билан ПНБК асосида координацион полимерлар олинган;

битта металл комплексга полиморфизм ва баъзи координацион бирикмалар учун изоморфизм ҳодисаси ҳослиги исботланган;

аралаш-лигандли металл комплекслар тайёрлаш орқали биофаолликни сезиларли ошириш мумкинлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

бир хил реакция шароитларида ПНБК, МЭА ёки ТЭА ва муайян бир металл тузи бўлган сувли спиртдаги эритмадан координацион ва супрамолекуляр бирикмалар ҳосил бўлиши ва тузилишидаги хусусиятлар кўрсатиб берилган;

агар асосий ва ёрдамчи лиганд кислота ва асос гуруҳига мансуб бўлса, уларнинг биофаоллигини ошириш (жумладан, сувда эрувчан қилиш) учун лигандлар асосида супрамолекуляр бирикма (туз) тайёрлаш усули тавсия этилган;

бир вақтнинг ўзида турли биофаолликни намоён қиладиган, масалан ўсимликларни патоген микроорганизмлардан химоя қиладиган ва уларнинг ўсишини тезлаштирадиган металл ва супрамолекуляр комплекслар тайёрлашнинг имконияти мавжудлиги исботланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги олинган моддаларнинг тузилиши кимёвий моддаларнинг структурасини аниқлашнинг абсолют методи ҳисобланган рентген структура таҳлили (РСТ) усули ёрдамида аниқланганлиги билан изоҳланади. Моддалар тузилишини аниқлашнинг ҳаққонийлиги муайян структуранинг R-фактори нол билан 10% ўртасида эканлиги билан белгиланади (кристалларининг сифати ёмон бўлган битта структурани ҳисобга олмаганда олинган барча моддаларнинг R-фактори кўрсатилган ораликдан ўрин олган).

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти синтез қилинган моддаларнинг тури (таркиби ва тузилиши) координацион сферадаги жойларни эгаллаш учун лигандлар ўртасидаги рақобат ва металл ионининг тури билан белгиланишини кўрсатиб берилгани ҳамда бирикмаларнинг структурасидаги ўзига хос хусусиятларнинг аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти модел моддалар мисолида биофаоллиги кам бўлган бирикмаларнинг биологик таъсирини яхшилаш усули ишлаб чиқилгани ҳамда бир вақтнинг ўзида антифунгицид ва экинларни ўстириш таъсирига эга бўлган моддалар таклиф этилгани билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий килиниши. ПНБК, МЭА ва ТЭА иштирокида синтез қилинган янги координацион бирикмаларнинг тузилиши ҳамда уларнинг биологик фаоллигини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ТЭА ва ПНБК асосидаги аралаш-лигандли металл комплексларининг таркиби ва тузилиши бўйича олинган маълумотлардан хориждаги 3 та импакт-фактори юқори илмий журналларда синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий таҳлили учун фойдаланилган (RSC Advances, 2016, V.6, №2, Journal Impact Factor, IF 3,108; Inorganic Chimica Acta, 2016, V.444, Journal

Impact Factor, IF 2,002; Zeitschrift für Kristallographie 2016, V.231, Journal Impact Factor, IF 1,31). Натижада янги аралаш-лигандли комплексларни синтез қилиш ва уларнинг электрон спектри ва магнит хоссаларини тавсифлаш имконини берган;

ПНБК ва этаноламинлар асосида аралаш-лигандли метал комплексларни олиш усули Ф7-Т048 рақамли «Янги супрамолекуляр материаллар олиш мақсадида баъзи биологик фаол қуйи молекуляр органик моддаларнинг универсал клатратогенлар ва микроэлементлар билан комплекс ҳосил қилишини, ҳамда уларнинг мембранага нисбатан фаоллигини тадқиқ қилиш» мавзусидаги лойиҳада экинларнинг ўсишини тезлаштирадиган бир қатор янги аралаш-лигандли координацион бирикмалар синтез қилишда қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологиялар агентлигининг 2017 йил 13 октябрдаги ФТА-02-11/870-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган усул ўсимликларнинг ўсишини тезлаштирувчи препаратлар яратишга асос бўлиб хизмат қилган;

синтез қилинган 12 та янги модданинг тузилиши Англиядаги халқаро маълумотлар базасига киритилган (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>). Натижада базага киритилган янги моддалар ўхшаш моддаларни синтез қилишда тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 10 та, жумладан 5 та халқаро ва 5 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 13 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 1 та мақола республика ва 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация таркиби кириш, 4 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалар, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, унинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш истиқболлари бўйича хулоса қилинган ҳамда чоп этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Металл комплексларининг тузилиши, полиморфизми, изоморфизми ва биологик фаоллиги. Нитробензой кислоталари ва этаноламинларнинг хоссалари”** деб номланган биринчи

бобида металл комплексларининг тузилиши ва биологик фаоллиги бўйича бажарилган ишларнинг адабиётлари шарҳи берилган, унда координацион бирикмалар соҳасидаги баъзи бир тушунчалар, уларнинг классификацияси, полиморфизми ва изоморфизми, биологик фаоллиги турлари ҳамда тадқиқот объектларининг хоссалари муҳокама қилинган.

Диссертациянинг иккинчи боби тадқиқот объектлари ва усулларига бағишланган бўлиб, унда металл ва супрамолекуляр комплекслар қандай синтез қилингани кўрсатилган, элементлар таҳлили, ИҚ-Фурье- ва масс-спектрометрияси, ТГ-ДСК, РСТ каби моддаларнинг тузилишини аниқлайдиган усуллар тавсифланган ҳамда олинган моддаларнинг микробларга қарши ва ўсимликларнинг ўсишини тезлаштиришдаги фаоллигини аниқлаш усуллари шарҳланган.

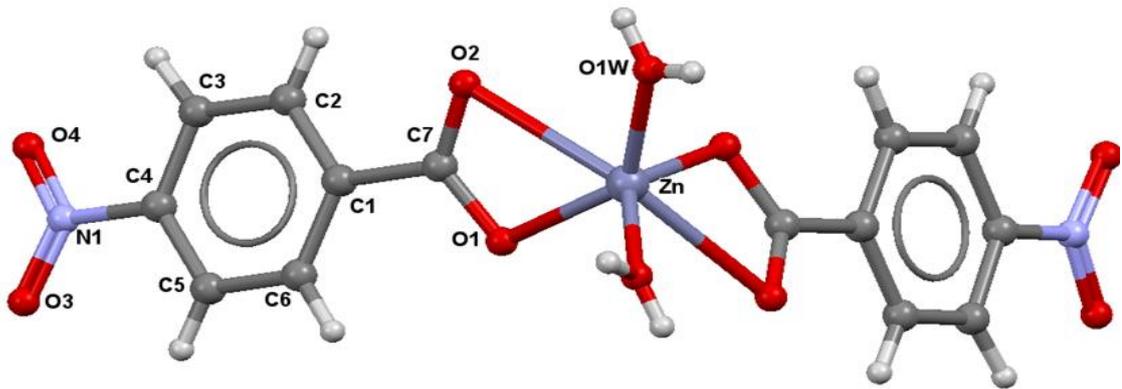
Диссертациянинг **“*n*-Нитробензой кислотаси ва этаноламинлар асосидаги металл комплексларнинг тузилиши”** деб номланган учинчи бобида ПНБК ва этаноламинлар асосида синтез қилинган металл ва супрамолекуляр комплексларнинг тузилиши муҳокама қилинган.

Мақсаддаги аралаш лигандли комплексларни синтез қилиш учун асосий лиганд ПНБК (L1), ёрдамчи лиганд МЭА ёки ТЭА (L2) ҳамда муайян бир металл (M) тузи спиртли сувда эритилган. Реагентларнинг нисбати, тозалиги, эритманинг ҳарорати каби барча реакция шароитлари иложи борица бир ҳил қилиб ушланган ва тажрибаларда фақат металл тузининг тури ўзгартириб борилган.

Назарий жиҳатдан олганда ишлатилган эритмалардан монолигандли металл комплекслар M(L1) ёки M(L2), мақсаддаги металл комплекс M(L1+L2), ташқи координацион сферада ПНБК тутган супрамолекуляр комплекс (туз) M(L2)+L1, аралаш лигандли комплекс молекулаларнинг лигандлардан бири билан ҳосил қилган клатратлари M(L1+L2)+L1 ёки M(L1+L2)+L2, фақат лигандлар асосидаги туз L1+L2 ҳамда ишлатилган металл тузи ҳосил бўлиши мумкин. Диссертацияда клатратлардан ташқари барча қайд этилган бирикмаларни олишга муваффақ бўлинган.

Монолигандли металл комплекслар дискрет ва полимер координацион бирикмалар кўринишида олинди. Формулasi $[Zn(ПНБК)_2+(H_2O)_2]$ шаклида ифодаланган **дискрет металл комплекс** таркибида ПНБК, МЭА ва $Zn(CH_3OO)_2$ бўлган эритмадан ҳосил бўлди. Мазкур комплексда Zn(II)-иони иккинчи даражали ўқдан ўрин олгани сабабли, унга иккита симметрия орқали боғланган ПНБК молекулasi O1 ва O2 кислород атомлари ёрдамида бидентат усулда координация қилинган (1-расм). Марказий атомнинг координация сони ички сферадаги икки позициянинг сув молекулalари билан тўлдирилгани учун олтигача ошган. Рух ионининг мусбат заряди карбоксилат кўринишига ўтган иккита лиганд молекуласининг манфий зарядлари ҳисобига мувозанатлашади.

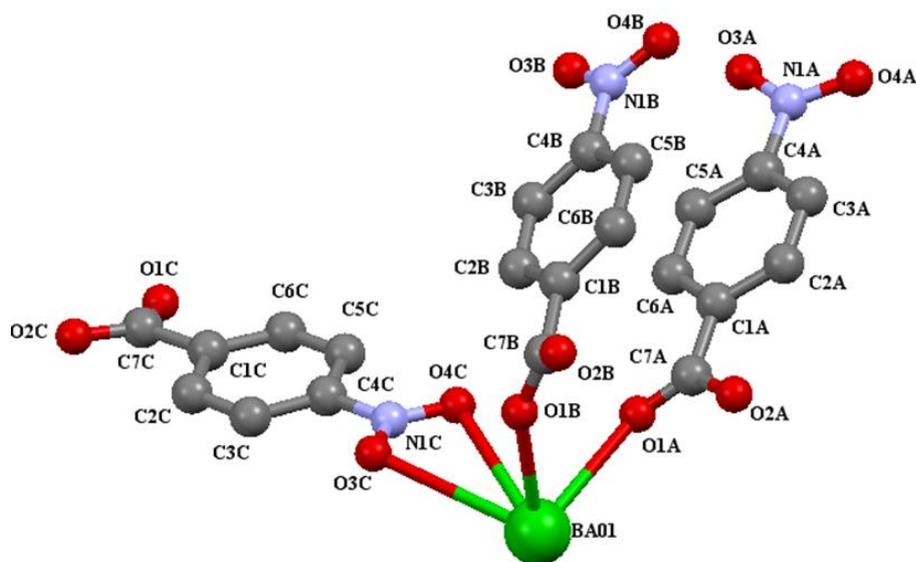
Металл ионининг координацион полиэдри асосида O1, O2 и O1w атомлари ётган бузилган тригонал призма шаклини олган. Рух иони валент боғларининг узунлиги ниҳоятда катта оралиқдан (1.9918(12)-2.5108(10)Å) ўрин олган. ПНБК молекуласида карбоксилат ва нитрогруппалар ароматик ядронинг текислиги билан мос равишда 17.20 ва 6.98° бурчак ҳосил қилади.



1-расм. $[Zn(PNBK)_2+(H_2O)_2]$ бирикмасидаги комплекс молекуланинг тузилиши. Фақат элементар ячейканинг мустақил қисмида жойлашган атомларнинг рақамланиши кўрсатилган.

Ҳозиргача маълум бўлган ПНБКнинг металл комплексларида координацион боғлар карбоксил гуруҳининг кислород атомлари ҳисобига ҳосил бўлади, бироқ нитрогуруҳнинг кислород атомлари металл ионлари билан боғ ҳосил қилмайди. Нитро- ва карбоксилат гуруҳларининг кислород атомлари ҳисобига координацион боғ ҳосил бўлиши натижасида кўприкли координацион полимер биринчи марта 2013 йили G.Smith томонидан ишқорий металл цезий мисолида олинди. Ишқорий ер металллар асосидаги биринчи **монолигандли полимер металл комплекси** биз Sr ва Ba нинг координацион бирикмалари мисолида олишга муваффақ бўлдик.

Карбоксилат ва нитрогуруҳнинг кислород атомлари орқали барий ионларига 3 та, симметрия нуқтаи назаридан мустақил ПНБК молекуласи мос равишда моно-ва бидентат равишда боғланган (2-расм). Икки қалпоқли тригонал бипризма кўринишидаги полиэдрни координацион сферада жойлашган 10 та кислород атоми ҳосил қилади.

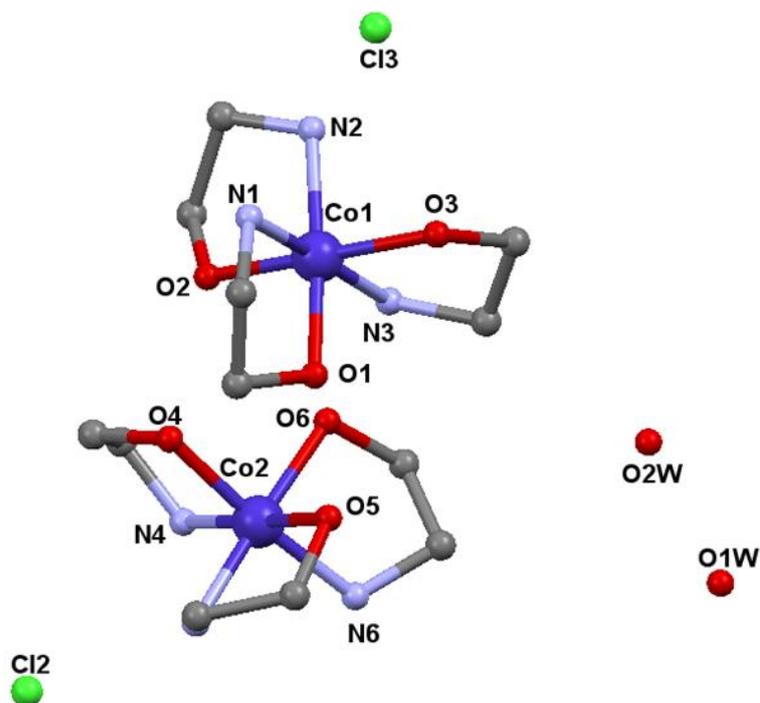


2-расм. Барийнинг ПНБК билан ҳосил қилган полимери кристаллининг мустақил қисмининг тузилиши. Соддалаштириш мақсадида Н атомлари кўрсатилмаган.

Стронций асосидаги координацион полимернинг тузилиши барий негизидаги полимер билан бир хил (изоструктурали) бўлишига қарамай, уларнинг тузилишида муҳим бир фарқ бор – барийнинг полимерида колонкалар лиганд молекулаларининг 4 та боғи билан 2-D структурага бириккан бўлса, стронцийнинг полимерида бундай боғларнинг сони 2 тани ташкил этади. Иккала полимерда ниҳоятда узун ғайриоддий координацион боғлар кузатилади.

$Zn(CH_3OO)_2$ тузи $CoCl_2$ га алмаштирилганда ПНБКнинг монолигандли металл комплекси ўрнига элементар ячейкасининг мустақил қисми 2 та комплекс молекуладан ташкил топган кобальтнинг МЭА билан ҳосил **монолигандли комплекси** ҳосил бўлади.

Ҳар бир комплекс молекулада +2 зарядли марказий ионга 3 та МЭА молекуласи кислород ва азот атомлари ёрдамида хелатли равишда координация қилинган (3-расм). $Co1$ ионига учала МЭА молекуласи нейтрал ҳолатда боғланган, бироқ $Co2$ ионига координация қилинган молекулалардан бирининг $O4-H$ гидроксил гуруҳи водород атомини йўқотган (депротонлашган).



3-расм. $[Co_2(MEA)_5+(MEA)]^++3Cl^-(H_2O)_2$ бирикмасининг тузилиши. Расмни соддалаштириш мақсадида водород атомлари кўрсатилмаган.

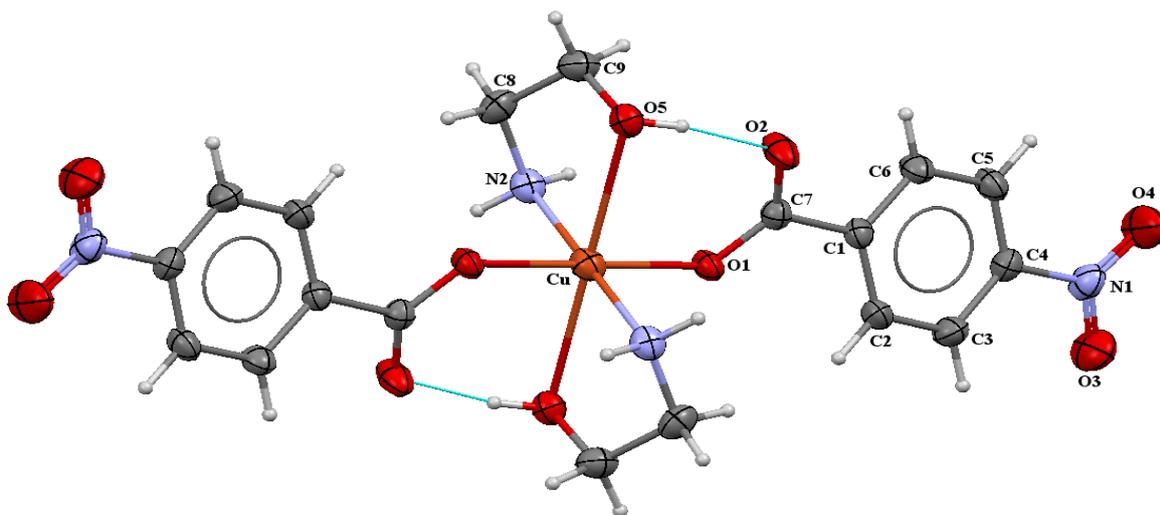
Шу сабабли икки металл атомининг мусбат зарядини компенсация қилиш учун умумий заряди -3 бўлган компонента талаб этилади. Шундай компонента ёки аксилон сифатида бензоат кўринишидаги ПНБК молекулалари эмас, балки $CoCl_2$ тузининг 3 та хлор ионлари иштирок этади. Бирикма дигидрат бўлиб, унинг таркибига 2 молекула сув ҳам киради.

Миснинг ПНБК ва МЭА асосидаги аралаш-лигандли комплекси икки кўринишда – моно- ва биядроли комплекс шаклида синтез қилинди. Таркибида $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ тузи, ПНБК ва МЭА бўлган эритмадан моноядроли комплекс,

металл тузи $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{OO})_2$ га алмаштирилганда эса биядроли мис комплекси олинди.

Синтез қилинган деярли барча моддалар РСТдан ташқари ИҚ-Фурье-, масс-спектрометрия ҳамда термогравиметрия ва дифференциал-сканирловчи калориметрия усуллари ёрдамида ўрганилди. Миснинг моноядроли аралаш-лигандли комплекси мисолида ушбу усуллар моддаларнинг тузилишини ўрганишга қандай тадбиқ қилинганини қуйида намоиш этилади.

Миснинг моноядроли аралаш-лигандли комплексининг ИҚ-Фурье-спектри қуйидаги частотали чўққилардан ташкил топган (cm^{-1}): (3600-2400) кенг, 2947 кучсиз ($\nu^{\text{as}}\text{-CH}_2$), 1558 кучли ($\nu^{\text{as}}(\text{NO}_2)+\delta\text{-NH}$), 1509 ўртача ($\nu^{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1432 кучсиз, 1402 ўртача, 1381 ўртача, 1340 жуда кучли ($\nu^{\text{s}}(\text{NO}_2)$), 1320 жуда кучли ($\nu^{\text{s}}(\text{COO}^-)+\delta\text{-OH}$), 1161 кучсиз ($\sigma\text{-NH}$), 1102 ўртача ($\nu\text{-}(\text{C-OH})$), 1064 ўртача, 1023 ўртача, 1009 ўртача, 877 кучсиз, 833 кучсиз, 796 кучли, 720 жуда кучли, 651 кучли, 512 кучли (Cu-N). Металл комплекси ва лигандларнинг спектри таққослаб кўрилганда, ПНБКнинг карбоксилат ва нитрогуруҳларининг ҳамда МЭАнинг гидроксил ва аминогуруҳларининг валент ва деформацион тебранишларига мос келган частоталар комплексларда кичик тўлқин сонлари томонига силжиши аниқланди. Мазкур ҳолат металл ионлари ва иккала лиганд молекулалари ўртасида координацион боғ ҳосил бўлганидан далолат беради, бироқ координацион сферанинг таркиби бўйича маълумот бермайди. Синтез қилинган бирикманинг таркиби элементлар таҳлили ва масс-спектрометрия усуллари орқали аниқланиб, тузилиши ўрганилаётган модда учун $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2+(\text{МЭА})_2)]$ формуласи таклиф этилди ва кейинчалик РСТ ёрдамида тасдиқланди. Термогравиметрия ва дифференциал сканирловчи калориметрия усули эса ташқи сферада сув ёки бошқа эритувчи молекулаларининг мавжуд эмаслигини кўрсатди.



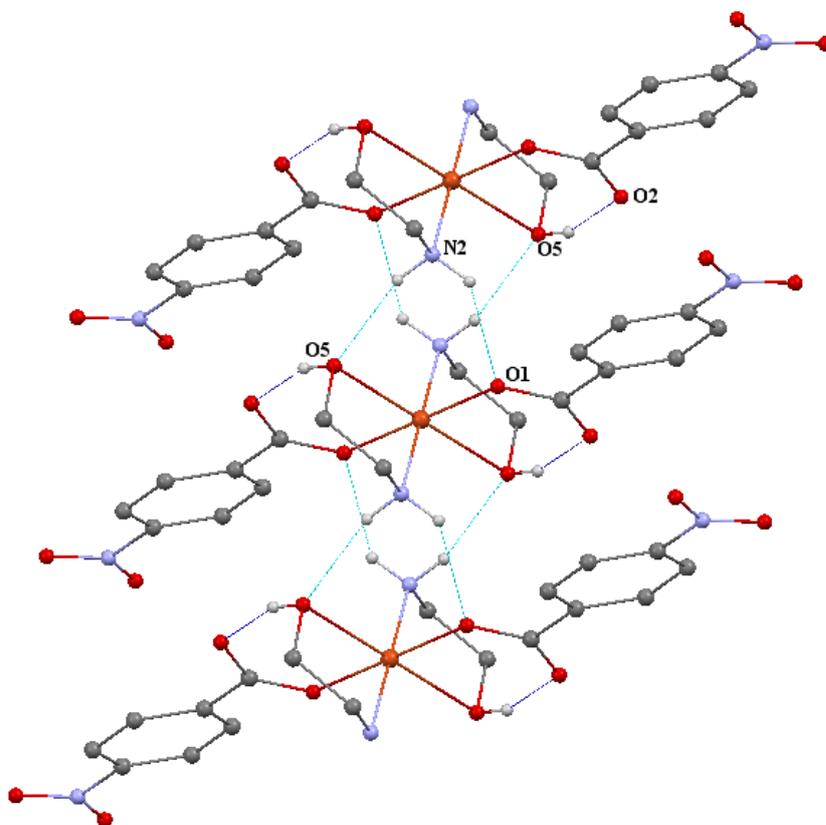
4-расм. $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2+(\text{МЭА})_2)]$ бирикмасидаги комплекс молекуланинг тузилиши. Симметрия орқали боғланмаган атомларнинг рақамлари кўрсатилган.

РСТ натижаларига кўра моноядроли комплекснинг кристалларида Cu(II)-ионлари инверсия марказларида жойлашган. Улар МЭА молекулаларининг кислород ва азот атомлари орқали хелатли услубда координация қилган (4-расм). Металл ионларига яна 2 та ПНБК молекулалари уларнинг мусбат зарядларини компенсация қилиш учун карбоксилат кўринишига ўтган карбоксил гуруҳларининг 1 та кислород атоми орқали боғланган. Карбоксилат гуруҳлари бензол ҳалқаси билан бир текисликда ётмайди ва тегишли икки қиррали бурчак 25.28° ни ташкил этади. Нитрогуруҳ ароматик ядрога нисбатан 11.51° га оғишган.

Мис ионининг координацион полиэдри Ян-Теллер эффеќти таъсирида кучли равишда бузилган октаэдрдан иборат. Унинг экваториал текислигида боғларининг узунлиги $2.000 \pm 0.03 \text{ \AA}$ атрофида бўлган ПНБКнинг кислород ва МЭАнинг азот атомлари жойлашган. Апиќал позициялардан МЭА молекулаларининг кислород атомлари $2.552(4) \text{ \AA}$ масофада ўрин олган.

Идеал 90° ли бурчакдан энг катта оғиш O5-Cu-N2 ($76.20(13)^\circ$) ва O5-Cu-N2(1-x, 1-y, -z) ($103.80(13)^\circ$) бурчаклари ҳиссасига тўғри келади. Валент боғларининг узунлиги ва бурчакларини MERCURY комплексига интеграция қилинган MOGUL дастури ёрдамида таҳлил қилинганда, уларнинг орасида ғайриоддий узунликли ёки бурчакли боғлар йўқлиги маълум бўлди.

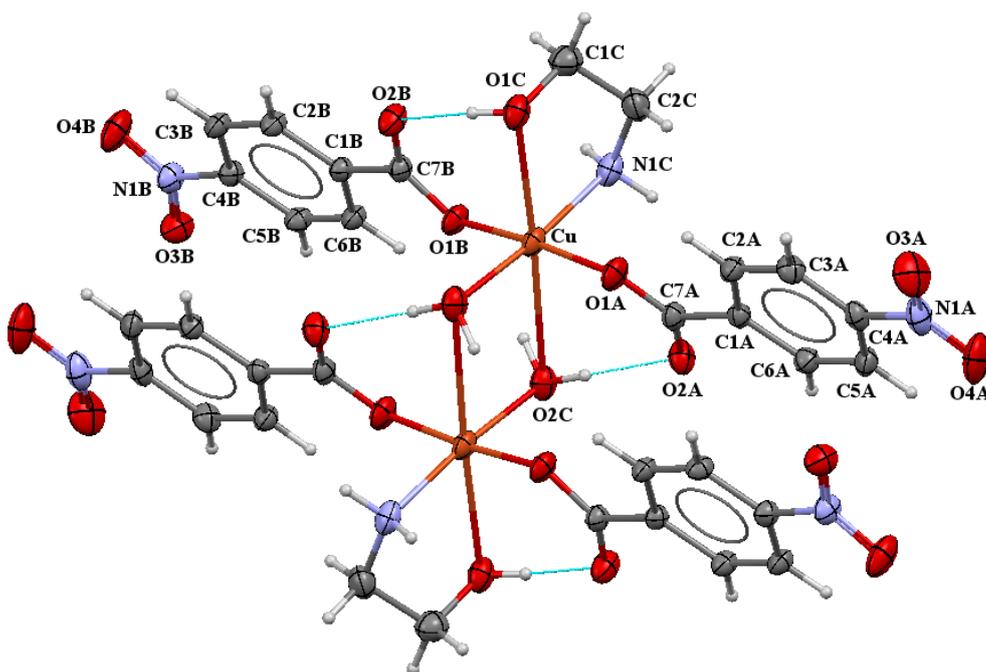
МЭАнинг гидроксил гуруҳи ПНБК карбоксилат гуруҳининг координация қилинмаган кислород атоми билан жуда кучли ички молекуляр водород боғи ҳосил қилади ва ушбу боғ $S^1_1(6)$ граф-сети билан ифодаланган 6-аъзоли циклни ёпади (5-расм).



5-расм. $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2+(\text{МЭА})_2)]$ бирикмасининг кристал структурасида ҳўќи йўналишида колонкаларнинг ҳосил бўлиши ($x0y$ -текислигидаги проекция).

Комплекс молекулада водород боғларида донор сифатида иштирок эта оладиган O5-H- ва N2-H₂-гурухлари мавжуд. Гидроксил гуруҳ фақат ички водород боғида донор сифатида иштирок этса, МЭАдаги азотнинг иккала водород атоми O1 ва O5 атомлари билан молекулалараро водород боғлари ҳосил қилади. Нитрогуруҳнинг кислород атомлари водород боғлари ҳосил қилишда иштирок этмайди. Параллел жойлашган ароматик ядроларнинг центроидлари орасидаги нисбатан катта бўлган масофа 4.781 Å сезиларли стекинг-таъсирлашувнинг мавжуд эмаслигидан далолат беради. Натижада кристал структурани ҳосил қилишда фақат МЭА аминогуруҳининг бир жуфт водород боғлари иштирок этади ва *x*-ўқи бўйича йўналган колонкалар ҳосил қилади (5-расм).

[Cu₂((ПНБК)₄+(МЭА)₂+(H₂O)₂)] формуласига эга бўлган биядроли аралаш-лигандли металл комплекс билан моноядроли металл комплекс ўртасида жуда кўп ўхшашликлар мавжуд (6-расм). Биядроли металл комплексда моноядроли комплексдаги иккита хелатли МЭА молекулаларидан бирининг ўрнини икки молекула сув эгаллаб, мис асосидаги иккита координацион марказни бирлаштиради. Симметрия маркази шу икки сув молекуласи ва мис ионлари ўртасида жойлашади. Натижада ҳар бир мис иони битта МЭА молекуласини бидентат ва иккита ПНБК молекуласини монодентат усулда боғлайди.

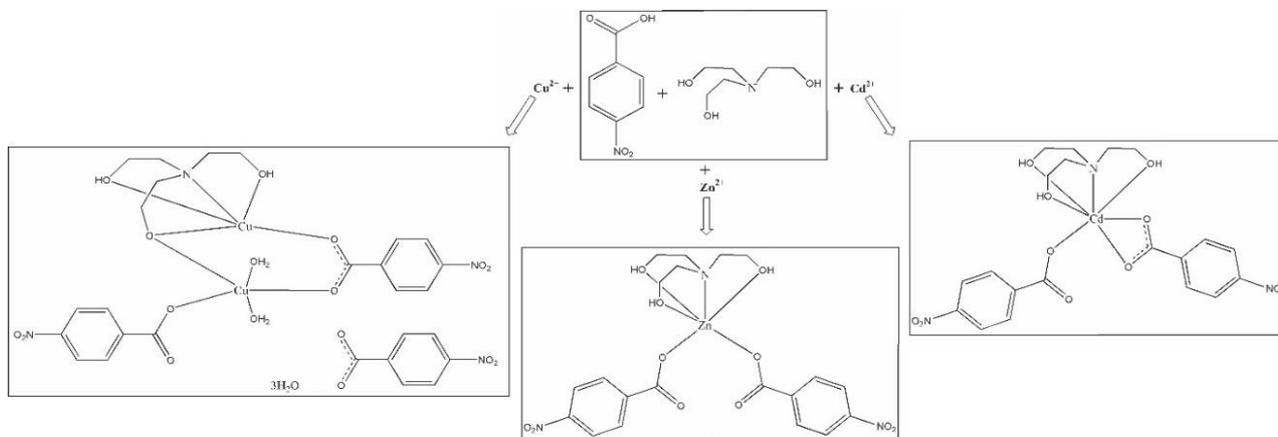


6-расм. [Cu₂((ПНБК)₄+(МЭА)₂+(H₂O)₂)] бирикмасидаги комплекс молекуланинг тузилиши. Симметрия нуқтаи назаридан мустақил бўлган атомларгина рақамланган.

ПНБК ва ТЭА асосидаги аралаш-лигандли металл комплекслар Cu, Zn, Cd (7-расм) ва Ni (8-расм) ионлари мисолида синтез қилинган. Олинган комплексларнинг тузилиши бир биридан тубдан фарқ қилади. Барча бирикмаларда ТЭА ўзининг координацияга киришиш қобилиятини тўлиқ

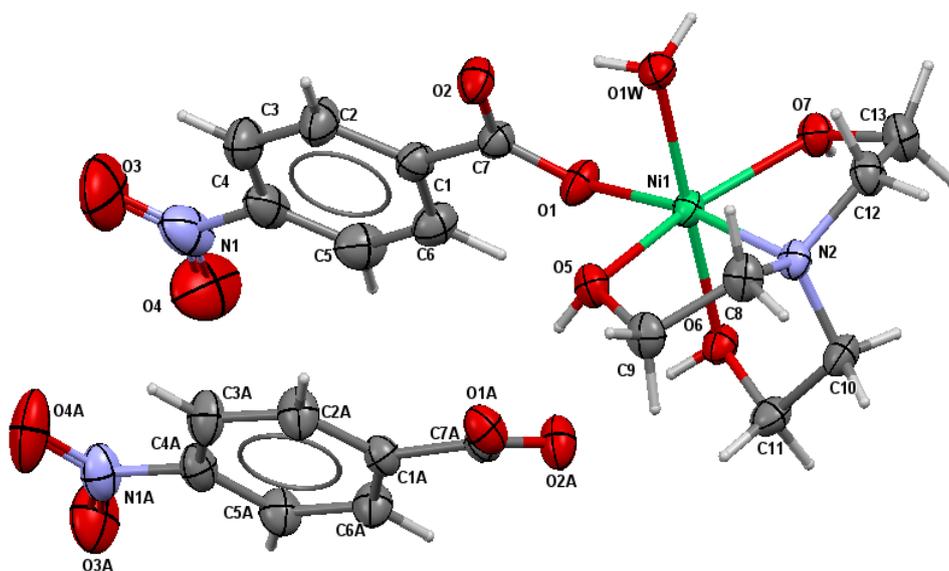
намоён қилади – ҳамма донор атомлари иштирокида тетрадентат координация амалга оширилади.

Cu, Zn ва Cd нинг комплексларида мусбат икки зарядли марказий ионга 1 молекула ТЭА ва 2 молекула ПНБК боғланган бўлиб, фақат миснинг комплексида яна бир молекула ПНБК ташқи сферада ётади.



7-расм. Cu, Zn, Cd нинг ТЭА ва ПНБК билан ҳосил қилган комплексларининг тузилиши.

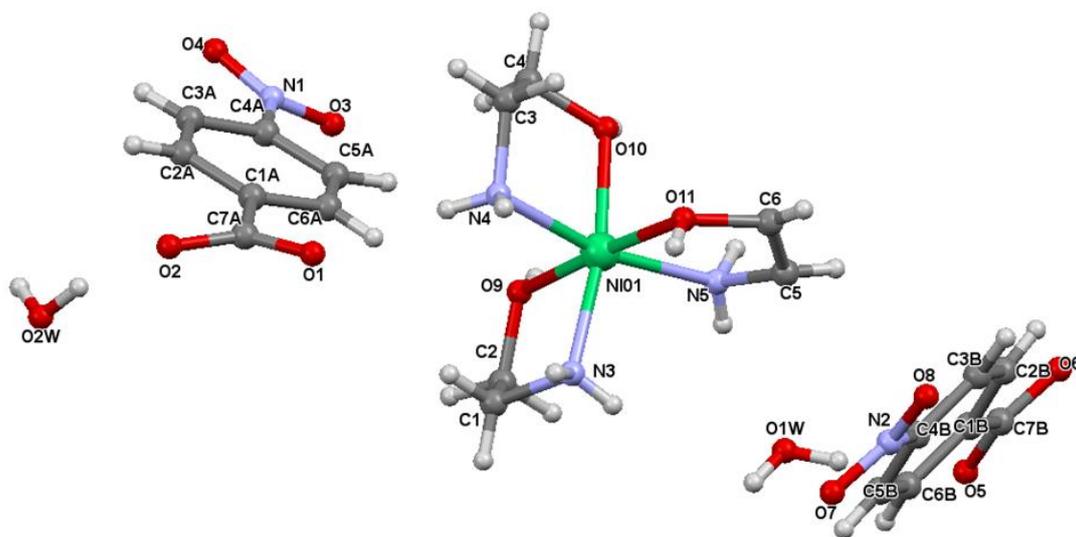
Мисдан бошқа металлларнинг комплекслари моноядерли комплекслар бўлиб, фақат Cu биядролри бирикма ҳосил қилади. Координация сонлари ўзгарувчан бўлиб, 5, 6 ва 7 га тенг бўлиши мумкин. Нитрогуруҳнинг кислород атомлари биронта ҳам моддада металл атомлари билан боғ ҳосил қилмайди. Кэмбридж структуралар банкининг таҳлили шуни кўрсатдики, ТЭА тетрадентат координацияга киришиши учун никел атоми нейтрал ёки бир зарядли ҳолатда бўлиши керак. Шу сабабли биз синтез қилган никел комплекс мусбат **икки зарядли Ni асосидаги тетрадентат ТЭА комплексларининг биринчи мисолидир.**



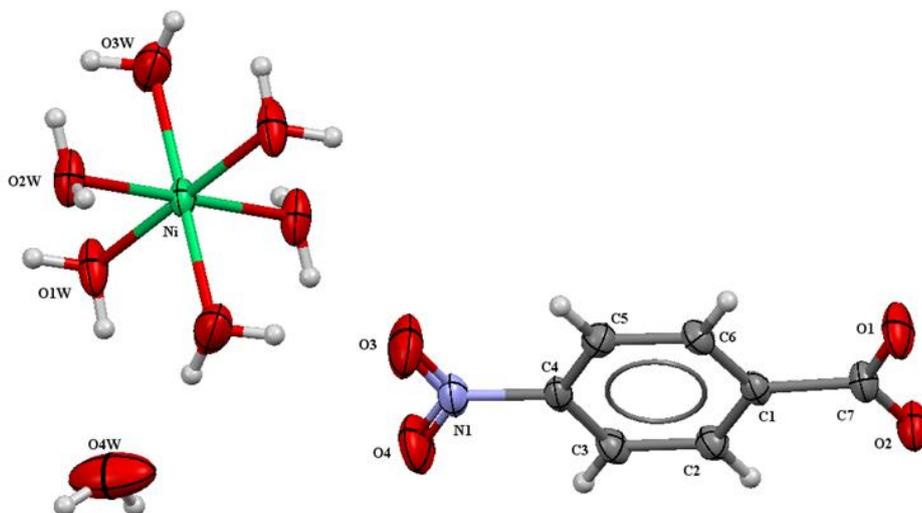
8-расм. Никелнинг ТЭА ва ПНБК билан ҳосил қилган комплексининг тузилиши.

Супрамолекуляр комплекслар ташқи сферада иккита ПНБК тутган никел комплекслари мисолида тайёрланган бўлиб, уларнинг бирида марказий ионга 3 та МЭА молекуласи боғланган бўлса (9-расм), иккинчисида 6 молекула сув координация қилинган (10-расм). Таркиби $[\text{Ni}(\text{МЭА})_3]+2(\text{ПНБК})+3(\text{H}_2\text{O})$ ва $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]+2(\text{ПНБК})+2\text{H}_2\text{O}$ формулалари билан ифодаланган ушбу тузларнинг тузилиши келтирилган расмларда яққол кўриниб турибди.

Мазкур ишда олинган баъзи бир моддаларга **полиморфизм** ва **изоморфизм** ҳодисалари хосдир. Масалан, бизнинг 6 та сув молекуласилик триклинк сингониядаги супрамолекуляр комплексимиз (10-расм) илгари бошқа авторлар томонидан олинган моноклинк комплекснинг полиморф модификацияси бўлиб чикди. Барий ва стронцийнинг координацион полимерлари изоструктурали эканлиги юқорида қайд этилди.



9-расм. Катиони никелнинг 3 молекула МЭА билан ҳосил қилган комплексдан иборат бўлган супрамолекуляр комплекс (туз) нинг тузилиши.



10-расм. Катиони никелнинг 6 та сув молекуласи билан ҳосил қилган комплексдан иборат бўлган супрамолекуляр комплекс (туз) нинг тузилиши.

Тўртинчи боб “Биологик фаоллик” деб номланган ва унда моддаларнинг биологик фаоллигини ўрганиш натижалари келтирилган. ПНБК, МЭА ва улар асосида синтез қилинган бирикмаларнинг микробларга қарши фаоллиги *Fusarium oxysporum* ва *Aspergillus niger* замбуруғларида 0.25 ва 0.50 мг/мл концентрацияларда ўрганилди.



a

b

Fusarium oxysporum



Aspergillus niger

11-Расм. ПНБК ва МЭА асосидаги моддаларнинг *Fusarium oxysporum* [(a, 0.25 мг/мл): МЭА (-), ПНБК (12 мм), 2 (28 мм); (b, 0.50 мг/мл): ПНБК (16 мм), ПНБК·МЭА (24 мм), 1 (28 мм), 2 (35 мм)] ва *Aspergillus niger* [0.50 мг/мл): ПНБК (20 мм), ПНБК+МЭА (25 мм), 1 (30 мм), 2 (35 мм)] замбуруғларининг ўсишига қарши таъсири.

ПНБК моддаси МЭАга нисбатан сал кўпроқ биологик фаолликни намоён қилади (1-жадвал, 11-расм). Монолигандли металл комплексларида бирикмаларнинг фунгицидлик таъсири янада ошади ва аралаш-лигандли комплексларда энг юқори фаолликка эришилади.

1-жадвал. ПНБК ва МЭА асосидаги моддалар томонидан замбуруғлар ўсиш зонасининг чекланиши (мм)

№	Бирикма	<i>Fusarium oxysporum</i>		<i>Aspergillus niger</i>	
		0.25 мг/мл	0.50 мг/мл	0.25 мг/мл	0.50 мг/мл
1	ПНБК	12	16	13	20
2	МЭА	-	6	-	7
3	[ПНБК+МЭА]	15	24	15	25
4	[Zn(ПНБК)]	10	14	11	13
5	[Co(МЭА)]	8	10	9	12
6	[Cu((ПНБК) ₂ (МЭА) ₂)](1)	24	28	28	30
7	[Cu ₂ ((ПНБК) ₄ (МЭА) ₂ (H ₂ O) ₂)](2)	28	35	30	35

Қайд этиш лозимки, биядроли аралаш-лигандли комплекс моноядроли бирикмага караганда юқорироқ фаолликка эга. Органик туз алоҳида олинган лигандларнинг ва аралаш-лигандли металл комплексларнинг биофаоллигига нисбатан оралик қийматларга эга. Ўрганган моддаларнинг антифунгицид таъсири *Aspergillus niger* га нисбатан кўпроқ эканлиги маълум бўлди.

2-жадвал. ПНБК ва МЭА асосидаги ўсиш стимуляторларининг пахтанинг ривожланиши ва ҳосилдорлигига таъсири (5 тажриба бўйича ўртача қиймат)

№	Бирикма	Ҳосил (грамм/1 та идиш)	Чаноклар сони (сони/1 та идиш)	Битта чанокнинг оғирлиги (г)	Кўракнинг оғирлиги (г)	Ҳосилдорликнинг ошиш фоизи
1	N ₂₀₀ P ₁₄₀ K ₆₀ фон	114,6	26,00	4,40	19,30	100
2	Моноядроли Cu-комплекси	147,0	33,75	4,35	11,30	128,3
3	Органик туз	126,8	30,00	4,23	19,00	110,6
4	Биядроли Cu-комплекси	146,9	29,00	5,06	18,70	128,2
5	ПНБК	117,9	24,75	4,76	38,70	102,9

ПНБК, моноядроли ва биядроли аралаш-лигандли комплекслар ҳамда органик туз ПНБК+МЭАнинг пахтанинг “Оқдарё-6» навининг ўсиши, ривожланиши ва ҳосилдорлигига таъсирини ўрганиш натижалари 2-жадвалда келтирилган. Натижаларнинг кўрсатишига қараганда, ПНБК пахтанинг ўсишига деярли таъсир қилмайди. Органик туз ишлатилганда унинг таъсири контролга нисбатан 10 фоизга кўпаяди. Аралаш-лигандли металл комплекслар таъсирида пахтанинг ўсиши ва ҳосилдорлиги кескин ортади. Моно- ва биядроли металл комплекслар бир хил таъсир қилади ва ҳосилдорликни деярли 30 фоизга оширади.

Шундай қилиб, дастлабки органик модданинг фунгицидларга қарши фаоллиги ҳамда пахтанинг ўсиши ва ҳосилдорлигига таъсири қуйидаги тартибда ортиб боради: $L1, L2 \rightarrow M(L1) \approx M(L2) \rightarrow L1+L2 \rightarrow M(L1+L2)$. Мазкур қонуниятни очиб берилиши муҳим аҳамиятга эга, чунки у туз ва металл комплекслари ҳосил қилиши мумкин бўлган бошқа моддаларнинг фаоллигини оширишга ва улар асосида такомиллашган препаратларни етказиб беришга хизмат қилади.

Хулоса

1. Бир хил реакция шароитларида таркибида муайян бир металлнинг тузи, ПНБК, МЭА ёки ТЭА бўлган эритмадан 12 та янги бирикма олинди. Уларнинг тузилишини аниқлашга ИҚ-Фурье, масс-спектрометрия ва ТГ-ДСК усуллари тадбиқ қилинди, бироқ барча моддаларнинг аниқ тузилиши монокристалларнинг рентген структура таҳлили ёрдамида аниқланган. Уларнинг 10 таси металл комплексларга ва 2 таси супрамолекуляр комплексларга мансуб бўлиб, металл комплекслардан 6 таси мақсаддаги аралаш-лигандли комплекслардир.
2. Металл комплексларда ПНБК карбоксил гуруҳининг кислород атомлари орқали моно- ёки бидентат усулда координация қилинади. Дискрет металл комплексларда нитрогуруҳнинг кислород атомлари координацион боғларни ҳосил қилишда иштирок этмайди. Шунга қарамай, нитрогуруҳ кўприксимон координацион боғларда катнашадиган ишқорий ер металлларнинг биринчи координацион полимерлари Ва ва Sr комплекслари мисолида кўрсатиб берилган.
3. Аралаш-лигандли ва супрамолекуляр комплексларда ёрдамчи лиганд (МЭА ва ТЭА) ўзининг донорлик қобилиятини максимал равишда намоён қилади ва металл ионлари томонидан би- ва тетрадентат усулда координация қилинади. Асосий лиганд ПНБКнинг молекулалари ички координацион сферадаги қолган жойларни эгаллайди ёки ташқи сферадан ўрин олади. Фақат $[Zn(МЭА)_2+(H_2O)_2]$ ва иккита Sr ва Ва координацион полимерлари мисолида этаноламин молекулалари лигандлар ўртасидаги конкуренцияда мағлуб бўлиши исботланди.
4. ТЭАнинг МЭАга нисбатан аралаш-лигандли металл комплекслар ҳосил қилишга кўпроқ мойиллиги исботланди ҳамда тузилиши ва таркиби тубдан

фарқ қиладиган 4 та металл (Cu, Zn, Ni ва Cd) билан аралаш-лигандли комплекс ҳосил қилиши аниқланди.

5. Катиони никелнинг 6 молекула сув билан ҳосил қилган комплексдан ва аниони ПНБКдан иборат бўлган супрамолекуляр комплекснинг полиморфизм, ишқорий ер металллар Sr ва Ba асосида олинган координацион полимерлар ҳамда $[Zn+(MЭA)_2+(H_2O)_2]$ комплекси эса изоморфизм хусусиятини намоён қилиши кўрсатиб берилди.
6. Асосий ва ёрдамчи лиганд билан монолигандли металл комплекс, лигандлар асосида органик туз ва аралаш-лигандли металл комплексларининг ҳосил бўлиши билан бирикмаларнинг микробларга қарши биофаоллиги қуйдаги схема бўйича ортиб боради: $L1, L2 \rightarrow M(L1) \approx M(L2) \rightarrow L1+L2 \rightarrow M(L1+L2)$. Олинган моддаларнинг ғўзанинг ўсиши ва ҳосилдорлигига таъсири ҳам шундай тартибда ошади ва максимал биофаоллик аралаш-лигандли металл комплексларда кузатилади. Шу сабабли аралаш-лигандли металл комплекслар кучайтирилган ва икки ёқлама таъсирга эга бўлган моддалар бўлиб, қишлоқ хўжалиги учун бир вақтнинг ўзида ўсимликларни химоя қиладиган ва ҳосилдорлигини оширадиган препаратлар сифатида тавсия этилади.
7. Органик моддалар асосида аралаш-лигандли металл комплексларнинг ёки супрамолекуляр комплексларнинг ҳосил бўлиши натижасида биофаолликнинг ортиши биологик таъсирни оширишнинг янги усули сифатида тавсия этилиши ва бошқа биофаоллиги кам бўлган моддалар учун ҳам қўлланилиши мумкинлиги кўрсатилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc27.06.2017.К.01.03
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИБРАГИМОВ АЗИЗ БАХТИЯРОВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛО-
И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ *n*-
НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЭТАНОЛАМИНОВ**

02.00.01 - Неорганическая химия

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

Ташкент - 2017

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № В2017.2PhD/К28.

Диссертация выполнена в Институте общей и неорганической химии.

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

Научный руководитель: **Закиров Бахтиёр Сабиржанович**
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Кадирова Шахноза Абдухалиловна**
доктор химических наук, доцент

Даминова Шахло Шариповна
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация: Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «_____» _____ 2017 г. в _____ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4, Тел.: (99871) 227-12-24; факс: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрировано за № _____). (Адрес: 100174, Ташкент, ВУЗ городок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871) 246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «_____» _____ 2017 года.
(протокол рассылки № «___» от _____ 2017).

Х. Т. Шарипов
Председатель научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д. А. Гафурова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

Н. А. Парпиев
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. Постепенное **увеличение** населения мира в последние годы приводит к усилению нехватки продовольствия, и эта опасность превращается в одну из актуальных проблем мирового сообщества. Для предотвращения этой опасности и смягчения негативных последствий необходимо поднять урожайность продовольственных растений, что требует использования современных наукоёмких подходов. В частности, такими подходами являются использование новых высокоэффективных стимуляторов для усиления роста и улучшения урожайности сельхозкультур, а также синтез антифунгицидов с сильным биологическим действием для защиты растений от вредителей.

Созданные в последнее время в мире стимуляторы и антифунгициды в основном получены на основе дорогостоящих органических соединений, а препараты на основе металлокомплексов синтезированы только в форме монолигандных координационных соединений. В связи с этим, на сегодняшний день разработка препаратов нового поколения на основе смешанно-лигандных металлокомплексов, одновременно демонстрирующих как рост стимулирующие, так и антифунгицидные свойства, представляет собой наиболее актуальную задачу. Для создания таких препаратов весьма перспективным является подход, в котором в качестве исходных веществ будут использованы простые по строению, дешёвые и коммерчески доступные вещества, одновременно проявляющие как антимикробное, так и рост стимулирующее действие. К числу таких веществ относится простейшее монопроизводное бензойной кислоты – нитробензойная кислота, а в качестве вспомогательного лиганда целесообразно выбрать этаноламины, проявляющие идентичное биологическое действие. Полученные на их основе смешанно-лигандные металлокомплексы могут демонстрировать улучшенную биологическую активность и могут служить средством для одновременной борьбы с патогенами и стимуляции роста значимых сельхозкультур. Однако, использование в качестве вспомогательных лигандов моноэтанолламинов с ярко выраженной хелатирующей способностью может препятствовать образованию целевых смешанно-лигандных комплексов, поскольку они могут вытеснять из координационной сферы металла основной лиганд. Поэтому необходимо проводить систематическое исследование возможности образования смешанно-лигандных металлокомплексов, установить молекулярную и кристаллическую структуру полученных соединений и определить их рост стимулирующую и антифунгицидную активности.

За годы независимости в нашей Республике особое внимание уделялось созданию эффективных стимуляторов и антифунгицидных препаратов и достигнуты определённые успехи в увеличении урожайности основных сельхозкультур и защите растений от фитопатогенных микроорганизмов. Например, созданы стимуляторы роста «Хосил», «Мадад», «ТЖ-85» и др., характеризующиеся высокой биологической активностью. Однако, глобальное изменение климата, в частности Аральская экологическая катастрофа,

отрицательно влияют на урожайность основных сельхозкультур, увеличивают количество вредных фитопатогенных микроорганизмов, что требует разработку более продуктивных препаратов. Для решения подобных проблем в третьем направлении Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан отмечается необходимость «принятия системных мер по смягчению негативного воздействия глобального изменения климата и высыхания Аральского моря на развитие сельского хозяйства и жизнедеятельности населения»¹. Среди этих мер, в частности, особое значение имеют создание высокоэффективных средств защиты растений и разработка новых и дешёвых препаратов для повышения урожайности сельхозкультур.

Данное диссертационное исследование в определённой степени способствует выполнению задач, выдвинутых в Законе Республики Узбекистан № 116-П «О защите сельскохозяйственных растений от вредителей, болезней и сорняков» от 31 августа 2000 года, Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-916 от 15 июля 2008 года «О дополнительных мерах по стимулированию внедрения инновационных проектов и технологий в производство», Указе Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии Республики V. Сельское хозяйство, биотехнология, экология и защита окружающей среды и VII. Химическая технология и нанотехнология.

Степень изученности проблемы. Результаты анализа литературных данных показывают, что исследования по получению смешанно-лигандных металлокомплексов на основе простейших монопроизводных бензойной кислоты и этаноламинов не проводились. Однако, существует много работ, которые посвящены синтезу координационных соединений только с производными бензойной кислоты или этаноламинами, а также разнолигандные комплексы с участием других соединений. В мире в настоящее время изучением координационных соединений занимаются учёные из Аахенского университета Германии во главе с профессором У.Энглертом, члены группы профессора С.Кумара из Панджабского университета Индии, учёные в Китайском университете науки-технологии и искусства под руководством профессора Г.К.Ли, а исследованием биоактивности металлокомплексов в Африканском государственном университете науки и технологии группа учёных во главе с профессором С.О.Дамианом и другие.

В нашей республике синтезом, установлением строения и изучением свойств координационных соединений занимаются учёные школы академика

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

Парпиева Н.А., группы профессоров Шарипова Х.Т., Шабилалова А.А. и д.х.н. Азизова Т.А.

В странах СНГ синтезом и изучением биоактивности смешанно-лигандных комплексов металлов занимается группа профессора Кебец Н.М., а синтезом металлокомплексов простых производных бензойной кислоты занимались учёные во главе с покойным академиком Мамедовым Х. из Института физики Национальной АН Азербайджана.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения. Диссертация выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Института общей и неорганической химии по прикладному проекту (2015-2017 г.) ФА-А12-142 «Получение эффективных ресурсосберегающих стимуляторов, разработка технологии безопасных средств защиты растений и их применение».

Целью исследования является синтез смешанно-лигандных координационных соединений и супрамолекулярных комплексов на основе п-нитробензойной кислоты (ПНБК) и этаноламинов, определение их строения и биологической активности.

Задачи исследования:

синтез при одинаковых условиях металлокомплексов;
получение супрамолекулярных комплексов и установление деталей структуры полученных продуктов современными физическими методами;
определение молекулярной и кристаллической структуры методом рентгеноструктурного анализа;
определение антимикробной и рост стимулирующей активности.

Объектами исследования являются ПНБК, моноэтаноламин (МЭА) и триэтаноламин (ТЭА), соли различных металлов, а также продукты синтеза, полученные на их основе.

Предметом исследования выбраны молекулярные и кристаллические структуры синтезированных продуктов и их биологическая активность.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы элементный анализ, масс-, ИК-Фурье-спектрометрия, термогравиметрия и калориметрия, порошковый и монокристалльный рентгеноструктурный анализ, а также определения антимикробной и рост стимулирующей активности.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезировано 12 металло- и супрамолекулярных комплексов, в том числе 6 смешанно-лигандных комплексов – 2 комплекса меди с ПНБК и МЭА в моно- и биядерной форме и 4 комплекса четырёх различных металлов с ПНБК и ТЭА, определены их молекулярные и кристаллические структуры;

доказана существование сильной структурной зависимости строения смешанно-лигандных металлокомплексов на основе ПНБК и ТЭА от типа металла-комплексобразователя;

впервые получены полимерные координационные соединения щелочноземельных металлов с ПНБК;

доказано свойственность явления полиморфизма для одного из металлокомплексов никеля и изоморфизма для некоторых координационных соединений;

определено возможность существенного усиления биоактивности путем приготовления смешанно-лигандных металлокомплексов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

установлены особенности формирования при одинаковых условиях реакции координационных и супрамолекулярных соединений из водно-спиртовых растворов, содержащих ПНБК, МЭА или ТЭА и соли различных металлов, выявлена специфика строения полученных соединений;

для усиления биологического действия (в том числе для придания водорастворимости) можно использовать метод приготовления супрамолекулярных комплексов между лигандами (солей), если они относятся к кислотам и основаниям;

доказано существование возможности приготовления металло- или супрамолекулярных комплексов, одновременно демонстрирующих различные типы биологического действия, например, защищающие растения от патогенных микроорганизмов и стимулирующие их рост.

Достоверность результатов исследования обосновывается тем, что строение полученных соединений определено методом рентгеноструктурного анализа (РСА), который считается абсолютно объективным методом установления структуры химических веществ. Критерием правильности определения структур служит близость к нулю значений R-факторов, которые обычно находятся в интервале ниже 10% (за исключением одной структуры с кристаллами плохого качества, R-факторы расшифрованных в данной диссертации структур существенно ниже этого значения).

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость полученных результатов исследования заключается в установлении зависимости типа (состава и строения) полученных соединений от степени конкуренции между лигандами для оккупации мест в координационной сфере и типа соли металла, а также в выяснении особенностей их строения.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке метода улучшения биологического действия малоактивных органических веществ на модельных соединениях, а также в предложении новых веществ с одновременными рост стимулирующими и антифунгицидными действиями.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов, полученных при синтезе, установлении строения и биологической активности смешанно-лигандных металлокомплексов на основе ПНБК, МЭА или ТЭА:

сведения по составу и строению смешанно-лигандных металлокомплексов на основе ПНБК и ТЭА были использованы для физико-химического анализа синтезированных комплексных соединений в статьях, опубликованных в трёх зарубежных журналах с высокими импакт-факторами (RSC Advances, 2016, V.6, №2, Journal Impact Factor, IF 3,108; Inorganic Chimica Acta, 2016, V.444,

Journal Impact Factor, IF 2,002; Zeitschrift für Kristallographie 2016, V.231, Journal Impact Factor, IF 1,31). В результате стало возможным синтезировать новые смешанно-лигандные комплексы и интерпретировать их электронные спектры и магнитные свойства;

метод получения новых смешанно-лигандных металлокомплексов на основе ПНБК и этаноламинов был использован в проекте Ф7-Т048 «Исследование комплексообразования некоторых низкомолекулярных биологически активных веществ с универсальными клатратогенами и микроэлементами с целью получения новых супрамолекулярных материалов, а также их биоактивности относительно мембран» для создания новых смешанно-лигандных координационных соединений с рост стимулирующей активностью (справка №ФТА-02-11/870 Агентства по науке и технологиям Республики Узбекистан от 13 октября 2017 года). В результате этого разработанный метод служил основой для получения новых стимуляторов роста растений;

структуры 12 синтезированных соединений включены в международную базу данных в Англии (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>). В результате внесённые в базу новые вещества используются при синтезе аналогичных веществ.

Апробация результатов исследования. Результаты настоящих исследований докладывались и обсуждались в 10 научно-практических конференциях, в том числе в 5 международных и в 5 республиканских.

Опубликованность результатов. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 научных трудов, в том числе 2 статьи в международных журналах и 1 в республиканском журнале, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских (PhD) диссертаций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 117 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, а также объекты и предмет исследования, приведено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснованы достоверность полученных результатов, раскрыта теоретическая и практическая значимость результатов диссертации, даны сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **«Строение, полиморфизм, изоморфизм и биологическая активность металлокомплексов. Свойства нитробензойных кислот и этаноламинов»** проводится литературный обзор работ по строению и биологической активности металлокомплексов,

приведены основные понятия, классификация, полиморфизм и изоморфизм координационных соединений, типы их биологической активности и свойства объектов исследования.

Вторая глава диссертации посвящена объектам и методам исследований, в ней указан синтез металло- и супрамолекулярных комплексов, описаны методы установления структуры, такие как элементный анализ, ИК- Фурье-спектрометрия, масс-спектрометрия, ТГ-ДСК, РСА, а также методика определения антифунгицидной и рост стимулирующей активности полученных соединений.

В третьей главе диссертации под названием «**Строение металлокомплексов и супрамолекулярных соединений на основе ПНБК и этаноламинов**» обсуждается строение металло- и супрамолекулярных комплексов, синтезированных на основе ПНБК и этаноламинов.

Для синтеза целевых смешанно-лигандных комплексов были использованы водно-спиртовые растворы, содержащие основной лиганд ПНБК (L1), вспомогательный лиганд (МЭА) или ТЭА (L2), соль определённого металла (M), которая менялась от опыта к опыту. При этом старались максимально выдержать условия реакции – соотношение и чистоту реагентов, температуру раствора и т.д.

Теоретически из используемых растворов могут формироваться монолигандные металлокомплексы M(L1) или M(L2), требуемые смешанно-лигандные комплексы M(L1+L2), супрамолекулярные комплексы (соли) с ПНБК во внешней сфере M(L2)+L1, клатраты смешанно-лигандной комплексной молекулы с одним из лигандов- M(L1+L2)+L1 или M(L1+L2)+L2, а также органическая соль на основе лигандов L1+L2, кристалл L1 и соль M. Нами в диссертации были получены соединения всех этих типов, за исключением клатратов.

Монолигандные металлокомплексы с ПНБК получены в виде дискретных и полимерных координационных соединений. **Дискретный металлокомплекс** имеет состав $[Zn(ПНБК)_2+(H_2O)_2]$ и образуется при проведении реакции синтеза из среды, содержащей ПНБК, МЭА и $Zn(CH_3OO)_2$. В данном комплексе ион Zn(II) расположен на оси второго порядка, поэтому две симметрически связанные молекулы ПНБК бидентатно скоординированы через атомы кислорода O1 и O2 (Рис.1). Координационное число центрального атома доведено до шести за счёт заполнения двух позиций внутренней сферы молекулами воды. Положительный заряд иона цинка компенсируется отрицательными зарядами двух молекул лиганда, которые находятся в карбоксилатной форме.

Координационный многогранник иона металла-искаженная тригональная призма, в основании которой находятся атомы O1, O2 и O1w. Длины связей ионов цинка находятся в достаточно широком интервале 1.9918(12)-2.5108(10) Å. В молекуле ПНБК карбоксилатные и нитрогруппы наклонены, соответственно, на 17.20 и 6.98° относительно ароматического цикла.

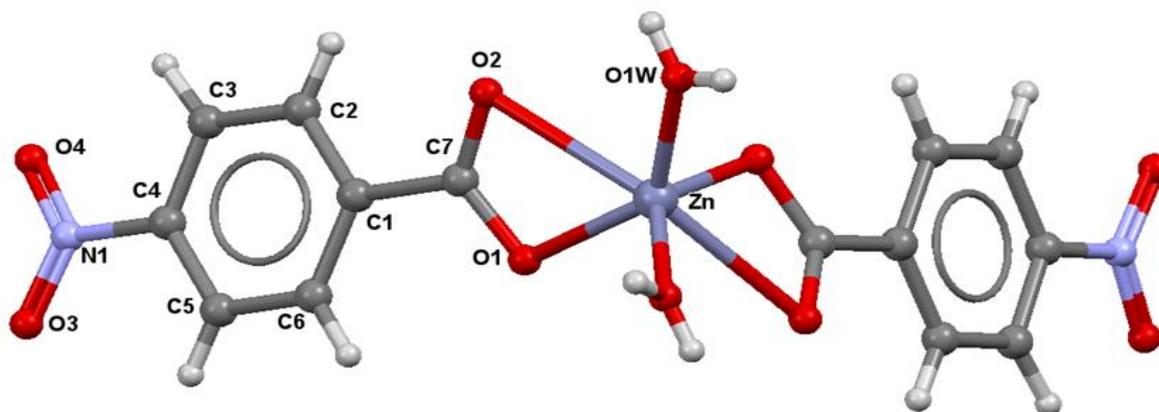


Рис. 1. Строение молекулы в соединении $[Zn(PNBC)_2+(H_2O)_2]$. Пронумерованы атомы, находящиеся в независимой части элементарной ячейки.

В известных металлокомплексах ПНБК координация идёт через атомы кислорода карбоксильной группы, не затрагивая нитрогруппу. Только в 2013 году G.Smith получил первое мостиковое полимерное соединение щелочных металлов (цезия), в котором атомы кислорода нитрогруппы участвуют в образовании координационных связей наряду с кислородами карбоксилатной группы. Нами были получены первые **монолигандные полимерные металлокомплексы** щелочноземельных металлов на примере координационных соединений Sr и Ba.

В полимере Ba к ионам металла связаны три независимые молекулы ПНБК через атомы кислорода карбоксилатной (монодентатно) и нитрогруппы (бидентатно) (Рис. 2). В координационной сфере расположены десять атомов кислорода, формируя полиэдр в форме двухшапочной тригональной бипризмы.

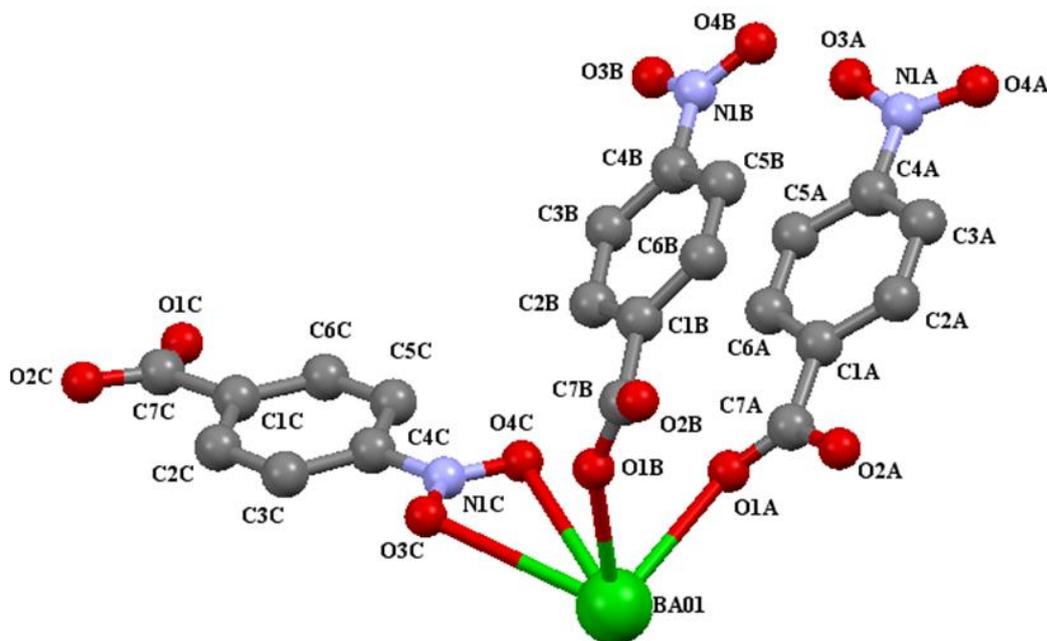


Рис. 2. Асимметрическая часть кристалла полимера бария с ПНБК. Для ясности атомы Н не показаны.

Координационный полимер стронция оказался изоструктурным с полимером бария, но имеется существенное различие в их строении – в полимере Ba колонки сшиваются четырьмя связями молекул лиганда в 2-D структуру, а в полимере Sr – двумя связями. В обоих полимерах наблюдаются необычно длинные координационные связи.

В работе установлено, что при замене $Zn(CH_3OO)_2$ на $CoCl_2$ вместо монолигандного металлокомплекса с ПНБК образуется **монолигандный Со-комплекс с МЭА**, в независимой части элементарной ячейки которого находятся две комплексные молекулы.

Из рис.3 видно, что в каждой комплексной молекуле к центральному иону с зарядом +2 скоординированы три молекулы МЭА хелатно через атомы азота и кислорода. Все три молекулы МЭА, связанные с ионом Co1, находятся в нейтральном состоянии, в то время как гидроксильная группа O4-H молекулы лиганда, связанной с ионом Co2, депротонирована. Поэтому для компенсации положительного заряда двух ионов металла требуется структурная компонента с суммарным зарядом -3. В данном соединении в качестве противоионов выступают не ПНБК в бензоатной форме, а три иона хлора соли $CoCl_2$. В данном соединении находятся также 2 молекулы кристаллизационной воды.

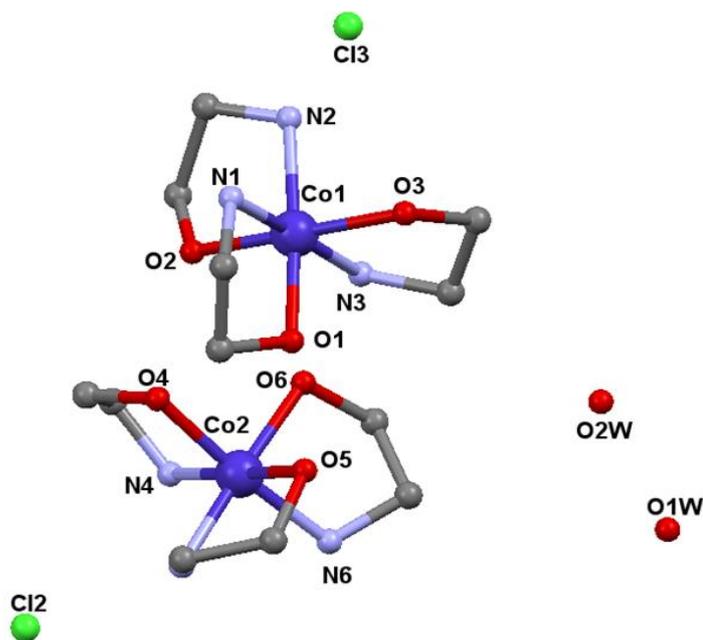


Рис. 3. Строение соединения $[Co_2(MЭА)_5+(MЭА)]+3Cl^-(H_2O)_2$. Для наглядности структуры атомы Н не показаны.

Смешанно-лигандные комплексы Cu на основе ПНБК и МЭА синтезированы нами в двух модификациях – в форме моно- и биядерных комплексов. Из растворов, содержащих соль $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, ПНБК и МЭА был получен моноядерный смешанно-лигандный комплекс, в то время как из раствора $Cu(CH_3OO)_2$ и тех же лигандов – биядерный разнолигандный комплекс.

Кроме монокристалльного РСА практически все нами синтезированные соединения были исследованы методами ИК-Фурье-, масс-спектрометрии, а также одновременной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей

калориметрии. На примере целевых смешанно-лигандных металлокомплексов показано применение этих вспомогательных методов исследования строения для наших веществ. ИК-Фурье-спектры **моноядерного медного разнолигандного комплекса** имеют следующие пики (см^{-1}): (3600-2400) шир., 2947 слаб. ($\nu^{\text{ас}}\text{-CH}_2$), 1558 сильн. ($\nu^{\text{ас}}(\text{NO}_2)+\delta\text{-NH}$), 1509 средн. ($\nu^{\text{ас}}(\text{COO}^-)$), 1432 слаб., 1402 средн., 1381 средн., 1340 оч.сильн. ($\nu^{\text{с}}(\text{NO}_2)$), 1320 оч.сильн. ($\nu^{\text{с}}(\text{COO}^-)+\delta\text{-OH}$), 1161 слаб. ($\sigma\text{-NH}$), 1102 средн. ($\nu\text{-C-OH}$), 1064 средн., 1023 средн., 1009 средн., 877 слаб., 833 слаб., 796 сильн., 720 оч.сильн., 651 сильн., 512 сильн. (Cu-N).

Проведенный нами сравнительный анализ спектров лигандов и металлокомплекса показал, что частоты валентных и деформационных колебаний карбоксилатной и нитрогруппы ПНБК, а также гидроксильной и аминогруппы МЭА, смещаются в сторону меньших волновых чисел. Это свидетельствует об образовании координационной связи между ионом меди и обоими лигандами, но не позволяет установить состав координационной сферы. Последний был определён на основе данных элементного анализа и масс-спектрометрии. Анализ масс-спектрометрических пиков позволил предложить для данного соединения формулу $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2+(\text{МЭА})_2)]$, которая была подтверждена впоследствии результатами РСА. ТГ-ДСК исследования свидетельствовали об отсутствии гидратных или сольватированных молекул во внешней сфере.

Согласно результатам РСА в кристаллах моноядерного комплекса Cu(II) ионы расположены в центрах инверсии. Они координируют две молекулы МЭА хелатно через атомы азота и кислорода (Рис. 4). К ним присоединены ещё две молекулы ПНБК монодентатно с помощью атома кислорода карбоксильной группы, которая находится в карбоксилатной форме для компенсации положительного заряда ионов меди. Карбоксилатная группа не копланарна с бензольным циклом – соответствующий диэдральный угол составляет 25.28° . Нитрогруппа наклонена относительно ароматического ядра на 11.51° .

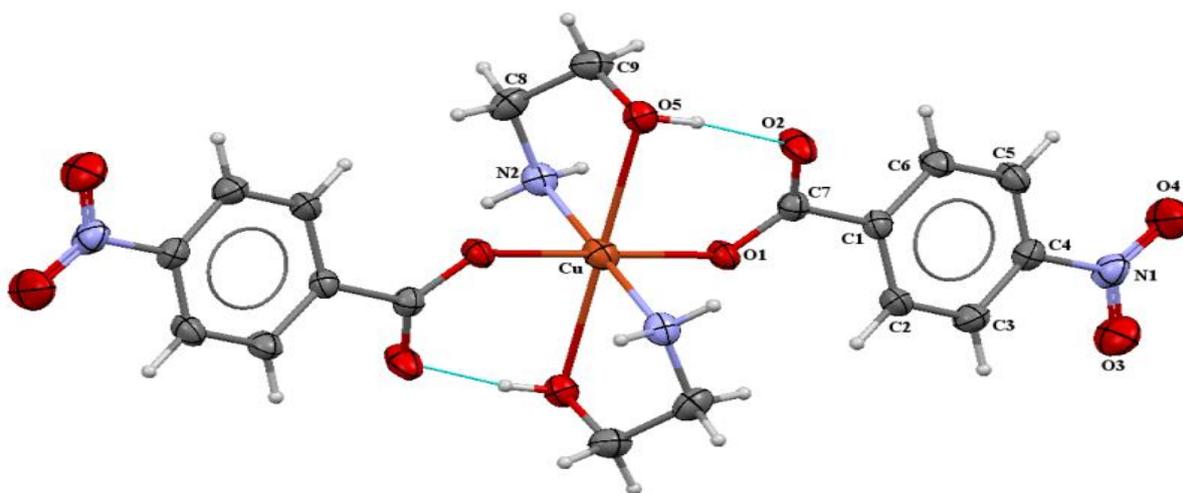


Рис. 4. Строение комплексной молекулы в соединении $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2+(\text{МЭА})_2)]$. Пронумерованы атомы симметрически независимой части молекулы. Эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов показаны с вероятностью 30%.

Координационный полиэдр иона меди представляет собой сильно искажённый октаэдр из-за эффекта Яна-Теллера. В экваториальной плоскости находятся атом кислорода ПНБК и атом азота МЭА с длинами связи около $2.000 \pm 0.03 \text{ \AA}$, в то время как апикальные позиции занимают атомы кислорода МЭА с длиной связи $2.552(4) \text{ \AA}$. Самое большое отклонение от 90° имеют валентные углы O5-Cu-N2 ($76.20(13)$) и O5-Cu-N2(1-x, 1-y, -z) ($103.80(13) \text{ \AA}$). Анализ длин связей и валентных углов с помощью программы MOGUL, интегрированной в комплекс MERCURY, свидетельствует об отсутствии необычных геометрических параметров.

В комплексной молекуле существует сильная внутримолекулярная Н-связь между гидроксильной группой МЭА и нескоординированным атомом кислорода карбоксилатной группы ПНБК, замыкающая шестичленный цикл с граф-сетом $S^1_1(6)$ (Рис. 5).

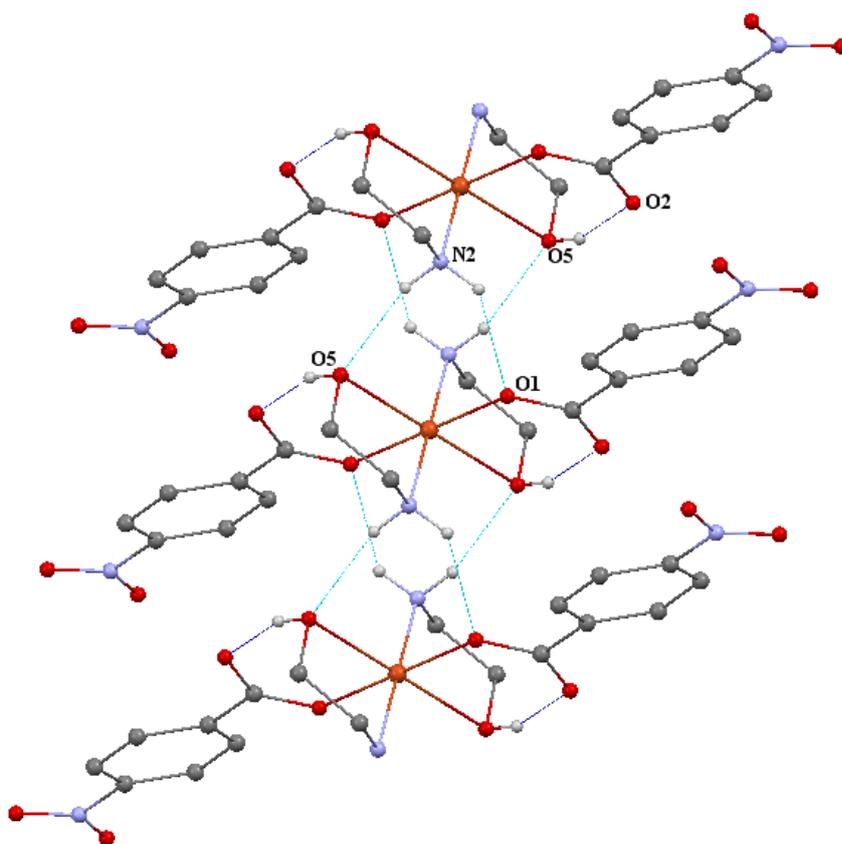


Рис. 5. Образование колонок в направлении оси x в кристаллической структуре $[\text{Cu}((\text{ПНБК})_2+(\text{МЭА})_2)]$ (проекция на плоскость xOy)

Следует отметить, что в комплексной молекуле имеются две донорные группы для Н-связей – гидроксильная группа O5-H и аминогруппа N2-H₂. Гидроксильная группа выступает в качестве донора только во внутримолекулярной Н-связи, в то время как оба водорода атома азота МЭА вовлечены в межмолекулярные Н-связи с атомами O1 и O5 комплексной молекулы, полученной от исходной путем трансляции в направлении оси x . Атомы кислорода нитрогруппы, не участвуют в водородных связях. Довольно

большое расстояние 4.781 Å между центроидами параллельно расположенных ароматических циклов свидетельствует об отсутствии заметного стекинг-взаимодействия. Поэтому упаковку в кристаллическую структуру определяет пара centrosymmetric Н-связей аминогруппы МЭА, генерирующих колонки, параллельные направлению оси *x* (Рис.5).

Было установлено, что **бидерный смешанно-лигандный комплекс Cu(II)** с формулой $[\text{Cu}_2((\text{ПНБК})_4+(\text{МЭА})_2+(\text{H}_2\text{O})_2)]$ имеет много общего с моноядерным координационным соединением (Рис.6). Место одной из двух хелатных молекул МЭА в моноядерном комплексе занимают в данном случае две молекулы воды, которые своими связями объединяют два координационных центра ионов меди. Центр инверсии расположен между этими молекулами воды и двумя ионами меди. Поэтому каждый ион меди координирует хелатно одну молекулу МЭА и монодентатно – две молекулы ПНБК.

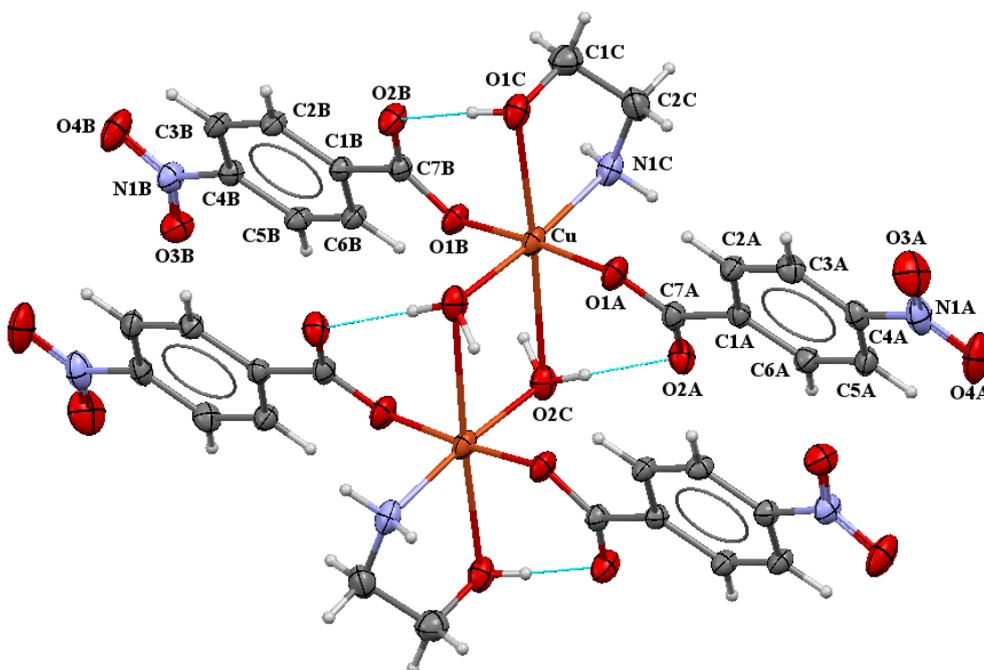


Рис. 6. Строение комплексной молекулы в соединении $[\text{Cu}_2((\text{ПНБК})_4+(\text{МЭА})_2+(\text{H}_2\text{O})_2)]$. Пронумерованы атомы симметрически независимой части молекулы. Эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов показаны с вероятностью 30%.

На основе ПНБК и ТЭА нами синтезировано 4 смешанно-лигандных комплекса четырёх различных металлов - Cu, Zn, Cd (рис.7) и Ni (рис.8). Примечательно, что эти комплексы имеют совершенно разное строение. Во всех комплексах ТЭА использует максимально свою координирующую способность и реализуется тетрадентатная координация через атом азота и все три атома кислорода.

На основе полученных данных установлено, что центральный ион в двухзарядном состоянии координирует одну молекулу ТЭА и две молекулы

ПНБК моно- или бидентатно через карбоксилатную группу, за исключением комплекса никеля, в котором внутренняя сфера содержит только одну молекулу ПНБК. В комплексах меди и никеля во внешней сфере также находится по одной молекуле ПНБК. Все соединения являются моноядерными за исключением биядерного комплекса меди, причем проявляются различные координационные числа – 5, 6 и 7. Ни в одном случае атомы кислорода нитрогруппы не участвуют в образовании координационных связей.

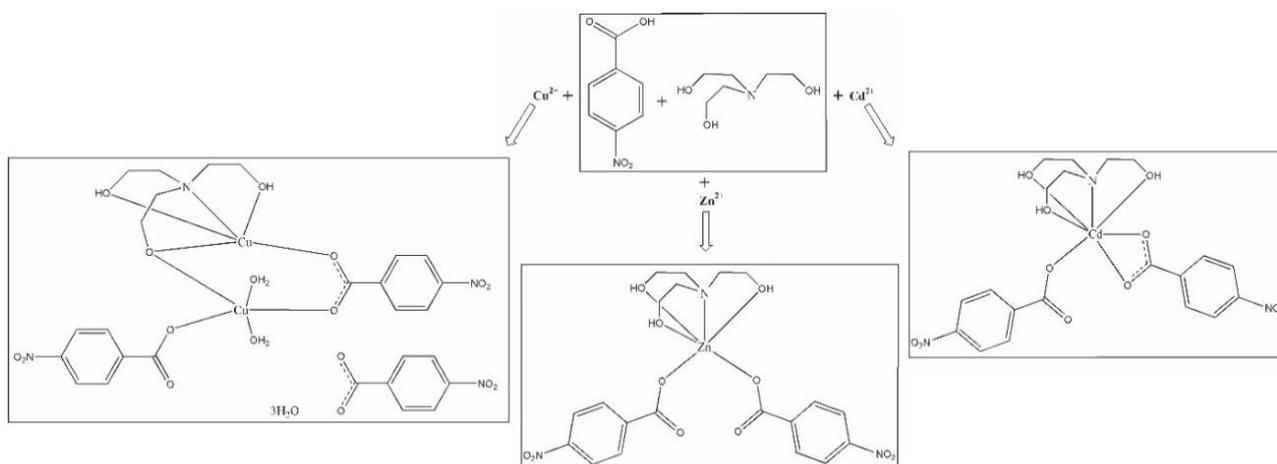


Рис. 7. Структура комплексов Cu, Zn, Cd с ТЭА и ПНБК.

Анализ КБСД свидетельствует, что тетрадентатная координация ТЭА атомом никеля реализуется, если он находится в нейтральном или однозарядном состоянии. Поэтому синтезированный нами смешанно-лигандный комплекс Ni является **первым примером** тетракоординации никеля в двухзарядном состоянии.

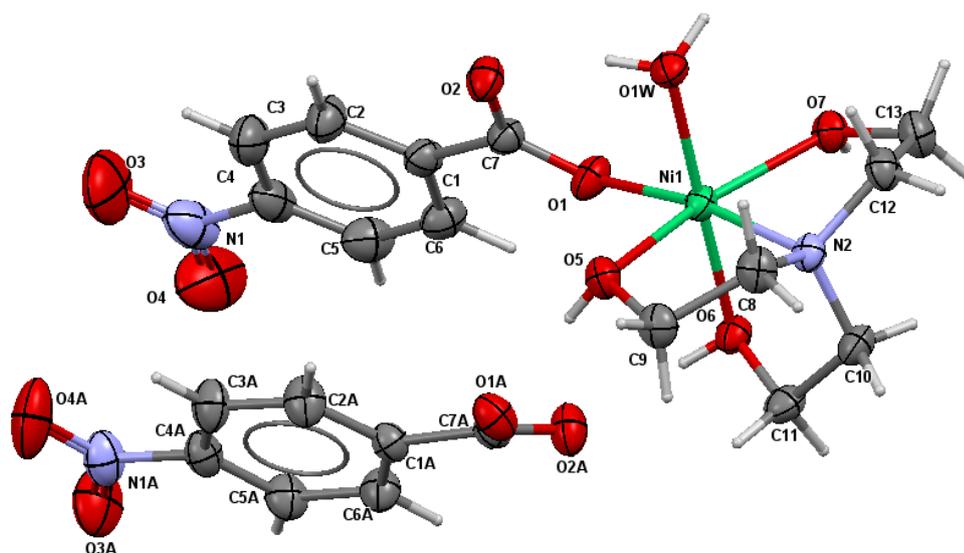


Рис. 8. Структура смешанно-лигандного комплекса никеля с ТЭА и ПНБК.

Супрамолекулярные комплексы были приготовлены нами на примере двух Ni-комплексов с внешнесферной ПНБК, в одном из которых к центральному атому скоординированы три молекулы МЭА (Рис.9), а во втором – шесть молекул воды (Рис.10). Особенности строения этих солей с составами $[\text{Ni}(\text{МЭА})_3]+2(\text{ПНБК})+3(\text{H}_2\text{O})$ и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]+2(\text{ПНБК})+2\text{H}_2\text{O}$ хорошо видны из приведённых рисунков 9 и 10.

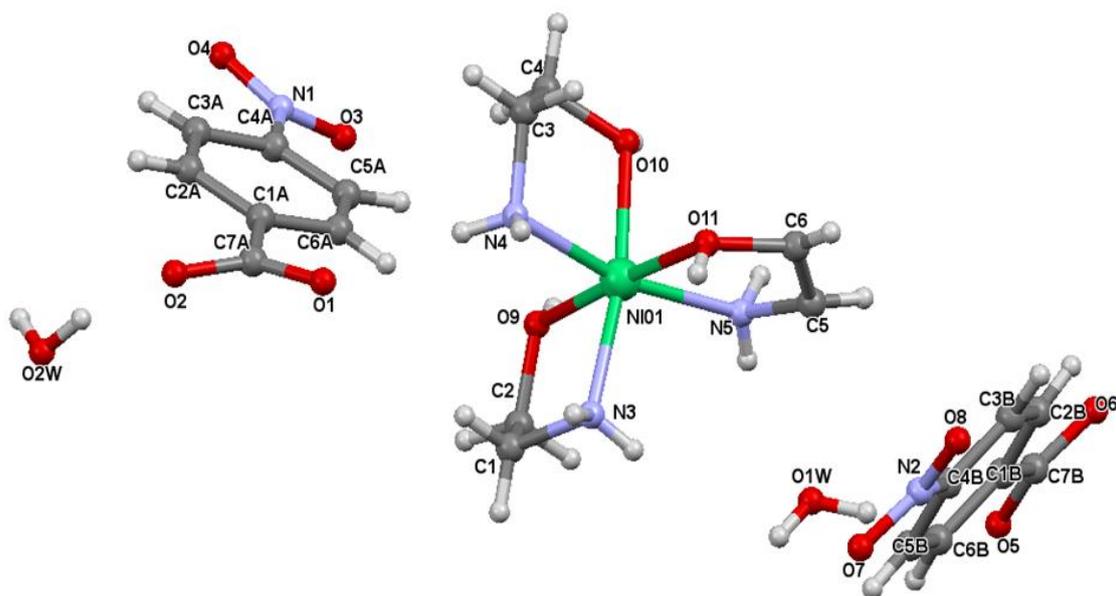


Рис. 9. Строение супрамолекулярного соединения на основе катиона в форме комплекса никеля с тремя молекулами МЭА и аниона ПНБК.

Изоструктурными являются координационные полимеры Sr и Ba с ПНБК.

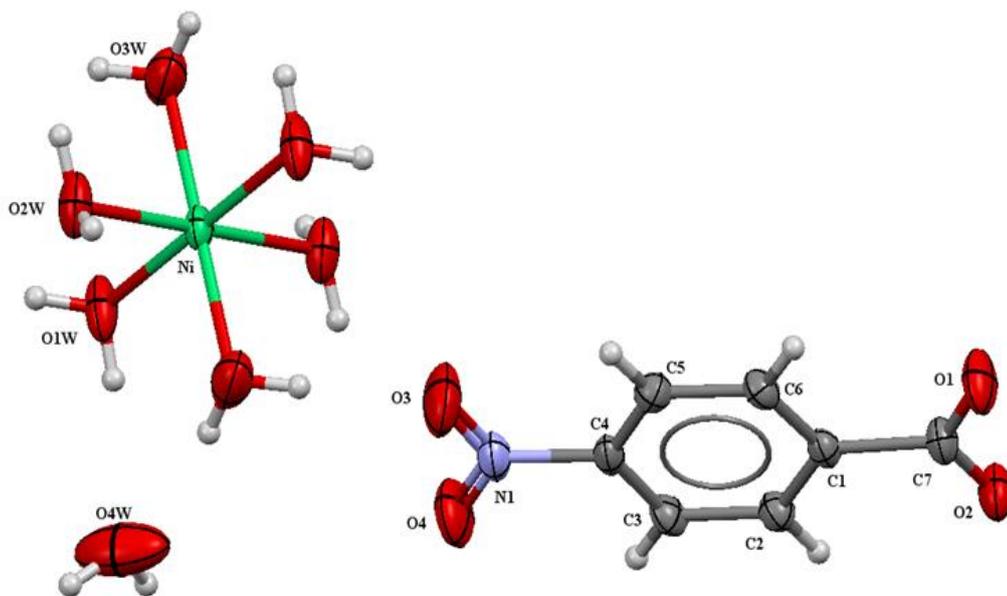
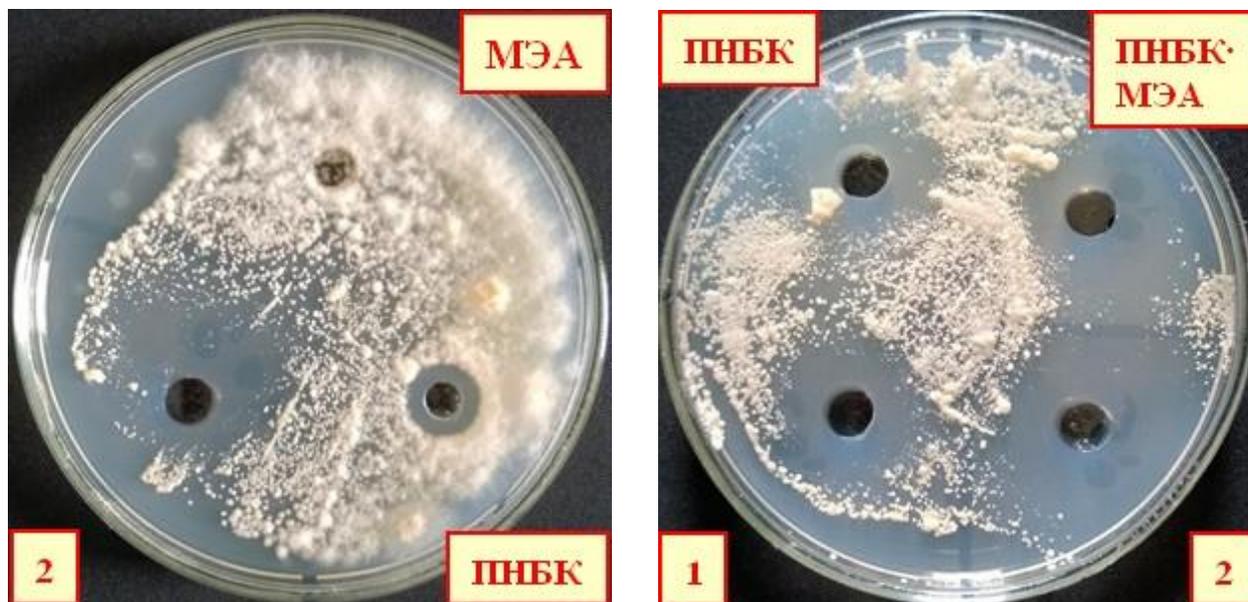


Рис. 10. Строение супрамолекулярного соединения на основе катиона в форме комплекса никеля с шестью молекулами воды и аниона ПНБК.

В четвёртой главе под названием “Биологическая активность” приведены результаты определения биологической активности. Антимикробная активность ПНБК, МЭА и соединений, синтезированных на их основе, была нами изучена на фунги *Fusarium oxysporum* и *Aspergillus niger* при концентрациях 0.25 и 0.50 мг/мл.



a

b

Fusarium oxysporum



Aspergillus niger

Рис. 11. Подавление роста патогенов: *Fusarium oxysporum* - (a, 0.25 мг/мл): МЭА (-), ПНБК (12 мм), 2 (28 мм); (b, 0.50 мг/мл): ПНБК (16 мм), ПНБК·МЭА (24 мм), 1 (28 мм), 2 (35 мм). *Aspergillus niger* - (0.50 мг/мл): ПНБК (20 мм), ПНБК·МЭА (25 мм), 1 (30 мм), 2 (35 мм).

Так, установлено, что ПНБК проявляет несколько большую активность по сравнению с МЭА (табл. 1, рис. 11). Антифунгицидное действие постепенно увеличивается в монолигандных металлокомплексах, достигая максимума в смешанно-лигандных соединениях.

Табл. 1. Размеры зон подавления (в мм) соединениями, полученными на основе ПНБК и МЭА.

№	Соединение	<i>Fusarium oxysporum</i>		<i>Aspergillus niger</i>	
		0.25 мг/мл	0.50 мг/мл	0.25 мг/мл	0.50 мг/мл
1	ПНБК	12	16	13	20
2	МЭА	-	6	-	7
3	[ПНБК+МЭА]	15	24	15	25
4	[Zn(ПНБК)]	10	14	11	13
5	[Co(МЭА)]	8	10	9	12
6	[Cu((ПНБК) ₂ +(МЭА) ₂)] (1)	24	28	28	30
7	[Cu ₂ ((ПНБК) ₄ +(МЭА) ₂ +(H ₂ O) ₂)](2)	28	35	30	35

При этом биядерный смешанно-лигандный комплекс демонстрирует большую активность относительно моноядерного аналога. Органическая соль имеет промежуточный уровень активности по сравнению с активностью отдельных лигандов и смешанно-лигандных комплексов. Антимикробное действие изученных соединений больше проявляется для *Aspergillus niger*.

Таблица 2. Данные об урожайности хлопчатника при применении стимуляторов роста на основе комплексов ПНБК и МЭА (среднее по 5 опытам).

№	Соединение	Урожай (г на 1 сосуд)	Кол-во коробочек (штук на 1 сосуд)	Вес одной коробочки (г)	Кол-во курака (г)	% роста урожайности
1	N ₂₀₀ P ₁₄₀ K ₆₀ -фон	114,6	26,00	4,40	19,30	100
2	Моноядерный Cu-комплекс	147,0	33,75	4,35	11,30	128,3
3	Органическая соль	126,8	30,00	4,23	19,00	110,6
4	Биядерный Cu-комплекс	146,9	29,00	5,06	18,70	128,2
5	ПНБК	117,9	24,75	4,76	38,70	102,9

Результаты изучения **рост стимулирующей активности** ПНБК, моноядерного и биядерного смешанно-лигандных комплексов, а также органической соли ПНБК+МЭА на рост, развитие и урожайность хлопчатника сорта «Акдарья-6» приведены в табл.2. Как свидетельствуют данные этой таблицы, ПНБК демонстрирует слабую активность для стимуляции роста хлопчатника. Активность увеличивается до 10% в органической соли по отношению к контролю. Дальнейший существенный рост биологического действия наблюдается в смешанно-лигандных металлокомплексах. Моноядерные и биядерные медные комплексы демонстрируют почти одинаковое увеличение (на 30%) биоактивности по сравнению с контролем (фон).

Таким образом, антифунгицидное и рост стимулирующее действие исходного органического соединения постепенно увеличивается по следующей схеме: $L1, L2 \rightarrow M(L1) \approx M(L2) \rightarrow L1+L2 \rightarrow M(L1+L2)$. Установление этой зависимости имеет важное практическое значение, так как она может быть рекомендована для широкого класса соединений, способных образовывать органические соли и металлокомплексы.

Выводы

1. Получено 12 новых соединений при одинаковых условиях реакции из растворов, содержащих соль определённого металла, ПНБК, МЭА или ТЭА. Для определения их строения привлечены методы ИК-Фурье, масс-спектрометрии и ТГ-ДСК, но окончательные структуры всех веществ установлены с помощью монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Из них 2 соединения относятся к супрамолекулярным комплексам, 10 являются металлокомплексами, из которых 6 представляют собой целевые смешанно-лигандные комплексы.
2. В металлокомплексах ПНБК координируется моно- или бидентатно через атомы кислорода карбоксильной группы. В дискретных металлокомплексах атомы кислорода нитрогруппы не участвуют в образовании координационных связей. В то же время, показаны первые комплексы полимерного типа щелочноземельных металлов Ba и Sr, в которых нитрогруппа участвует в формировании мостиковых связей, объединяющих атомы металла в полимерные ассоциаты.
3. Установлено, что в смешанно-лигандных и супрамолекулярных комплексах молекулы вспомогательного лиганда (МЭА или ТЭА) максимально реализуют свои донорные способности и би- или тетрадентатно координируются ионами металлов. Молекулы основного лиганда (ПНБК) оккупируют оставшиеся места внутренней координационной сферы или локализуются во внешней сфере. Показано, что только в случае дискретного монолигандного комплекса $[Zn(MЭА)_2+(H_2O)_2]$ и в двух полимерных соединениях Ba и Sr, этаноламины проигрывают в конкуренции между лигандами.

4. Доказано, что в отличие от МЭА, ТЭА более склонен к образованию смешанно-лигандных металлокомплексов. Получены четыре смешанно-лигандных металлокомплекса Cu, Zn, Ni и Cd с ТЭА совершенно разного состава и строения.
5. Показано, что соединению Ni с шестью молекулами воды и ПНБК во внешней сфере свойственно явление полиморфизма, координационным полимерам Ba и Sr, а также монолигандному комплексу $[Zn+(MЭА)_2+(H_2O)_2]$ - явление изоморфизма.
6. Антимикробная активность постепенно растёт при образовании монолигандного металлокомплекса с основным или вспомогательным лигандом, соли между этими лигандами и смешанно-лигандного металлокомплекса по следующей схеме: $L1, L2 \rightarrow M(L1) \approx M(L2) \rightarrow L1+L2 \rightarrow M(L1+L2)$. Действие этих веществ на рост хлопчатника и увеличение его урожайности изменяется в таком же порядке и максимальной биологической активностью обладают также смешанно-лигандные комплексы. Поэтому синтезированные разнолигандные металлокомплексы являются соединениями двойного биологического действия и могут быть рекомендованы для применения в сельском хозяйстве в качестве эффективных средств для одновременной защиты и стимуляции роста растений.
7. Улучшение биологического действия органического соединения при образовании супрамолекулярного комплекса с другим органическим веществом или разнолигандного металлокомплекса на основе этих веществ может быть рекомендовано в качестве методики для усиления биологического действия малоактивных органических соединений и может быть применено для оптимизации биоактивности других слабоактивных веществ.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.27.06.2017.K.01.03 AWARDING SCIENTIFIC
DEGREES AT NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

INSTITUTE OF GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY

IBRAGIMOV AZIZ BAKHTIYAROVICH

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF
METAL AND SUPRAMOLECULAR COMPLEXES ON THE BASE OF
P-NITROBENZOIC ACID AND ETHANOLAMINES**

02.00.01 – Inorganic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) DEGREE
IN CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2017

The title of the doctoral dissertation (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2017.2.PhD/K28.

The dissertation has been performed at Institute of general and inorganic chemistry.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.ik-kimyo.nuuz.uz and on the website of "ZiyoNet" information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:

Zakirov Bakhtiyar
doctor of chemical sciences

Official opponents:

Kadirova Shakhnoza
doctor of chemical sciences, docent

Daminova Shakhlo
candidate of chemical sciences, docent

Leading organization:

Tashkent pharmaceutical institute

The defense of the dissertation will take place on «_____» _____ 2017 in «_____» at the meeting of Scientific council DSc 27.06.2017.K.01.03 at the National University of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, 4 University street. Phone: (99871) 227-12-24, Fax: (99824) 246-53-21; 246-02-24. e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of National University of Uzbekistan under №_____ (Address: 100174, 4 University street, Tashkent, Administrative Building of the National University of Uzbekistan. Phone: (99871) 246-67-71).

The abstract of the dissertation has been distributed on «___» _____ 2017 year Protocol of the registration № «___» dated _____ 2017 year

Kh. T. Sharipov
Chairman of the Scientific Council for
awarding of the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

D. A. Gafurova
Scientific Secretary of the Scientific Council
for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences

N. A. Parpiev
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academic

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research work is a preparation under identical reaction conditions of the mixed-ligand metal and supramolecular complexes from aqueous alcohol solutions containing PNBA, mono- (MEA) or triethanolamine (TEA), the salt of the definite metal as well a determination of their structure and demonstration of the bioactivity enhancement possibility by the metal complexes formation especially mixed-ligand ones.

The objects of the research work were commercially available, simple and cheap substances PNBA, MEA and TEA, salts of different metals and products obtained on their base.

The scientific novelty of the study is as follows:

the 12 metal and supramolecular complexes have been synthesized for the first time, established their molecular and crystal structures;

they include 6 mixed-ligand complexes – 2 mono- and binuclear copper complexes of PNBA and MEA, 4 complexes of different metals with PNBA and TEA;

it is established that a structure and composition of the mixed-ligand complexes on the base of PNBA and TEA is strongly dependent on type of the complex forming metal;

for the first time polymeric coordination compounds of the alkali earth metals with PNBA have been obtained;

the new polymorphic modification of one metal complex is found and isomorphism phenomenon for some tested metal complexes has been established;

it has been shown that an essential enhancement of the bioactivity may be reached by the preparation of the mixed-ligand metal complexes.

Implementation of the results. On the basis of the implementation in practice of scientific results obtained in the study of the structure and biological activity of new coordination compounds based on PNBA, MEA or TEA:

data on the composition and structure of mixed-ligand metal complexes based on PNBA and TEA were used for the physicochemical analysis of synthesized complex compounds in articles published in three foreign journals with high impact factors (RSC Advances, 2016, V.6, No. 2, Journal Impact Factor, IF 3.108, Inorganic Chimica Acta, 2016, V.444, Journal Impact Factor, IF 2.002, Zeitschrift für Kristallographie 2016, V.231, Journal Impact Factor, IF 1.31). As a result, it made it possible to synthesize new mixed-ligand complexes and interpret their electronic spectra and magnetic properties;

the method of obtaining new mixed-ligand metal complexes based on PNBA and ethanolamines was used in the project F7-T048 "Investigation of the complex formation of some low molecular biological active compounds with versatile host compounds clathratogenes and microelements to obtain new supramolecular materials and their bioactivity relative to membranes" for creating new mixed -ligand coordination compounds with the growth stimulating activity (certificate No.ФТА-02-11 / 870 of the Agency for Science and Technology of the Republic of Uzbekistan dated October 13, 2017). As a result, the developed method served as the basis for obtaining new plant growth stimulants;

the structure of 12 synthesized compounds are included in the International Database in England (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/csd/>). As a result, new substances introduced into the Database are used in the synthesis of similar substances.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, four chapters, conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 117 pages of computer text.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of publication

I бўлим (I часть; I part)

1. Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Ibragimov B.T. Mixed-ligand complexes of Zn(II), Cd(II) and Cu(II) with triethanolamine and p-nitrobenzoic acid: syntheses and crystal structures. // Polyhedron. -2015.-P.441-446. (№40. ResearchGate. IF-1,90).

2. Ибрагимов А.Б. Строение координационных полимеров бария и стронция с п-нитробензойной кислотой. // Доклады Академии наук Республики Узбекистан, -2016, 3, С.53-56. (02.00.00, №8).

3. Ibragimov A.B., Ashurov Zh. M., Ibragimov A. B. Tashpulatov Zh. Zh. Synthesis, Structure, and Fungicidal Activity of Mono- and Binuclear Mixed-Ligand Copper Complex with p-Nitrobenzoic Acid and Monoethanolamine// Russian Journal of Coordination Chemistry, -2017, V.43, No.6, P.380–388. (№11. Springer. IF-0,54)

II бўлим (II часть, II part)

4. A.Ibragimov, J.Ashurov. Synthesis and supramolecular structure of Cu(II) and Zn(II) coordination complexes with triethanolamine and 4-nitrobenzoic acid mixed ligands // Тезисы Республиканской научно-практической конференции молодых ученых», 18 декабря 2014, г. Ташкент, стр.83.

5. B. Ibragimov, J. Ashurov, A. Ibragimov. Mixed-ligand complexes of Zn(II), Cd(II) and Cu(II) with triethanolamine and nitrobenzoic acid // «IUPAC-2015. 45th World Chemistry Congress», August 9-14, Busan, Korea-2015, IC-P0197, Page 64.

6. А.Б.Ибрагимов, Ж.М.Ашуров, Б.Т.Ибрагимов, Б.С.Закиров. Этанолламинлар ва бензой кислотаси хосилаларининг металллар билан конкурент комплекс хосил қилиши// «Конденсатланган мухитлар физикаси ва физика ўқитишининг долзарб муаммолари» халқаро иштирокчилар билан республика илмий-амалий анжумани материаллари, 1-қисм. Наманган-2016, 8-9 июль, 37-39 бет.

7. Азиз Ибрагимов, Бахтияр Закиров. Координационные полимеры п-нитробензойной кислоты // Международная конференция «Современные проблемы науки о полимерах». Ташкент, 14-ноябрь 2016, стр.76-77.

8. Ибрагимов А., Ашуров Ж., Ибрагимов А. Координационные соединения с антимикробными и рост стимулирующими свойствами // Республиканская конференция молодых ученых «Биоорганическая химия в решении актуальных задач здравоохранения и сельского хозяйства». Ташкент, 15-16 ноября 2016 года, стр.7-8.

9. А. Ибрагимов и А. Ибрагимов. Улучшение биоактивности простейших производных бензойной кислоты с помощью комплексообразования // «Фармацевтикада фан, таълим ва ишлаб чиқаришининг долзарб масалалари» Республика илмий-амалий анжумани (Халқаро иштирокда), Ташкент, 17-18 ноября 2016года, стр.113-114.

10. А. Ибрагимов, Б. Закиров. Изоморфизм и полиморфизм координационных соединений монозамещённых производных бензойной кислоты // Республиканская научная конференция молодых ученых «Высокотехнологические разработки в производстве». Ташкент, 14 декабря 2016 года, стр.10.

11. А. Ибрагимов. Синтез и строение супрамолекулярного соединения на основе моноэтаноламина и комплекса никеля с *p*-нитробензойной кислотой // V республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы аналитической химии», посвященная 85-летию академика А.Г.Ганиева, Термиз, 26-28 апреля 2017 года, стр. 323-324.

12. А.Б.Ибрагимов. Исследования образования и биологической активности смешанно-лигандных металлокомплексов на основе *p*-нитробензойной кислоты и этаноламинов. Наманганский Государственный университет «Актуальные проблемы физики и химии полимерных композитов, а также технология конструктивных материалов». 12-13 июля Наманган, 2017 года, стр. 337-338.

13. A.V.Ibragimov. Biological activity of metal complexes on the base of 4-nitrobenzoic acid and ethanolamines. 12th International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. September 7-8, 2017. Tashkent, Uzbekistan. Page 84.

Автореферат «Ўзбекистон кимё журналі» да тахрирдан ўтказилди.