

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

На правах рукописи

УДК.546.47'56'73'74:547.295.92

ИБОДУЛЛОЕВА МАВЖУДА ИБОДУЛЛОЕВНА

**СМЕШАННОАМИДОНИКОТИНАТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ РЯДА МЕТАЛЛОВ**

02.00.01- Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

ТАШКЕНТ-2011

Работа выполнена в лаборатории физико-химического анализа Института общей и неорганической химии Академии Наук Республики Узбекистан

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Азизов Тохир Азизович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Шабилалов Азаджан Ахмедович

кандидат химических наук, доцент
Хамидов Хаким Асланович

Ведущая организация: Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится «____» _____ 2011 года в «____» часов на заседании Объединенного специализированного совета Д 067.02.09 при Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу: 1000174, г.Ташкент, Вузгородок НУУз, химический факультет, ауд. 225

Факс 998-71-144-77-28, 144-73-12

E-mail: mibodulloeva@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека по адресу: 1000174, г.Ташкент, Вузгородок, НУУз.

Автореферат разослан «____» _____ 2011 года.

**Ученый секретарь
Объединенного специализированного
совета, кандидат химических наук:**

А.Х. Хаитбоев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время химия координационных соединений развивается быстрыми темпами. В нашей Республике, где преобладающим является аграрный сектор, исследование химических соединений, обладающих эффективными свойствами для использования в сельском хозяйстве является актуальной проблемой, стоящей перед нашими учеными. Следует отметить, что широкое применение в различных отраслях народного хозяйства нашли комплексные соединения 3d-металлов, обладающие рядом специфических свойств.

Содержащие в своем составе донорные атомы вещества, например, амиды алифатических, карбоновых, пиридинкарбоновых кислот в частности ацетамид, карбамид, тиокарбамид, никотинамид и никотиновая кислота способны образовывать координационные соединения с ионами металлов. Никотинаты металлов в зависимости от условий синтеза, природы металлов и состава комплексов проявляют многообразные способы координации.

Электронное строение и свойства амидных, а также никотинатных групп вызывают интерес по многим причинам. Причиной этому является то, что определенное число синтетических и природных биологически-активных соединений в своем составе содержат указанные группы в качестве основного структурного элемента. Многие из них активно участвуют в биологических, каталитических процессах и применяются как селективные комплексообразователи и экстрагенты металлов, в связи с чем вышеназванные представители класса соединений давно привлекают внимание химиков-неоргаников в качестве лигандов.

Степень изученности проблемы. Координационные соединения p-, d- и f-металлов с амидами кислот рассмотрены в многочисленных работах. К началу наших исследований имелись лишь скудные данные по смешанноамидоникотинатным координационным соединениям металлов. Не показаны причины конкурентной координации амидов, аниона никотинатной кислоты и молекул воды вокруг центрального атома.

Для решения этих проблем в качестве комплексообразователей нами выбраны никотинаты двухвалентных марганца, кобальта, никеля, цинка и меди, поскольку по изменению числа электронной оболочки ионов металлов удобно судить об их способности к комплексообразованию. В качестве органических лигандов использовали ацетамид, карбамид, тиокарбамид и никотинамид. Разработаны условия синтеза 32 новых смешанно-амидоникотинатных координационных соединений Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu(II) и Zn. Установлены состав, индивидуальность, строение и физико-химические свойства синтезированных соединений. Тем самым достигнута высокая изученность проблемы.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Диссертационная работа является обобщением результатов исследований на

протяжении 2003-2009 гг. в лаборатории физико-химического анализа Института общей и неорганической химии АН РУз в соответствии с тематическими планами НИР и гранта П-9.7. ГНТП-9 Центра по науке и технологиям при КМ РУз. «Разработка научных основ синтеза и технологии получения эффективных стимуляторов роста хлопчатника и зерновых культур полифункционального действия (2003-2005 гг.)», «Разработка технологий получения и применения эффективных стимуляторов повышения урожайности и качества хлопчатника» А-6-118 (2006-2008гг.), «Физико-химические основы синтеза, установление состава, структуры, химических и биологических свойств новых синтетических и природных соединений полифункционального действия» ФА-ФЗ-ТО98 (2007-2011 гг.), «Разработка и внедрение ресурсосберегающих, эффективных технологий препаратов нового поколения с полифункциональными свойствами для повышения урожайности сельскохозяйственных культур» ФА-А-6-ТО51(2009-2011гг.)

Цель исследования. Разработка условий синтеза и установление строения и свойств смешанноамидоникотинатных координационных соединений ряда металлов.

Задачи исследования:

- разработка условий синтеза амидных координационных соединений никотинатов ряда двухвалентных металлов;
- установление состава, индивидуальности, строения и свойств координационных соединений;
- оценка геометрических, энергетических характеристик и реакционной способности амидных комплексов никотинатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка на основе квантовохимических расчетов;
- установление причины конкурентной координации амидов, никотинатных анионов и выявление особенностей термического поведения комплексов;
- поиск путей синтеза новых высокоэффективных и малотоксичных биоактивных соединений.

Объект и предмет исследований. Объектами исследования были никотинаты двухвалентных марганца, кобальта, никеля, меди, цинка и органические лиганды - ацетамид, карбамид, тиокарбамид и никотинамид. Предметом исследования были выбраны смешанноамидоникотинатные координационные соединения ряда металлов.

Методы исследований: дериватография, рентгенофазовый анализ, ИК-, ЭСДО – спектроскопия, квантовохимические расчеты.

Гипотеза исследования: предполагается синтез амидоникотинатных координационных соединений магния и кальция. Намечается выяснить направление твердофазного взаимодействия компонентов в зависимости от природы металлов и поиск биологически активных соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

- осуществление синтеза амидных координационных соединений никотинатов ряда переходных металлов;
- экспериментальные результаты по идентификации состава, индивидуальности, установлению строения и свойств синтезированных соединений;
- результаты квантовохимических исследований электронной структуры и реакционной способности комплексов никотинатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), цинка и меди (II);
- результаты термических превращений амидоникотинатных комплексов;
- выявленная стимулирующая активность некоторых полученных комплексных соединений;

Научная новизна. Разработаны условия синтеза, установлены строение и свойства 32 смешанноамидоникотинатных координационных соединений ряда 3d-металлов. Из всей совокупности спектроскопических данных, анализа квантовохимических расчетов установлены способы координации молекул амидов, никотинатных анионов и предложено строение синтезированных соединений. Установлено, что состав, строение и свойства комплексов существенно зависят от природы комплексообразователей, амидных лигандов, никотинатной группы и их способов координации. Выявлены факторы, определяющие конкурентную координационную способность амидов, никотинатных анионов и молекул воды. Обоснована геометрическая конфигурация координационного узла марганцевых, кобальтовых, никелевых, медных и цинковых соединений. Исследовано термическое поведение полученных комплексов и идентифицированы промежуточные продукты термораспада.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Приведенные научные результаты могут быть использованы для синтеза смешанноамидоникотинатных координационных соединений металлов с другими амидами, карбоксилатными анионами и их производными. Результаты расчета электронной структуры и реакционной способности комплексов никотинатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), цинка и меди (II) могут быть использованы как справочный материал при чтении специального курса по координационной химии. Создан эффективный стимулятор роста и повышения продуктивности хлопчатника Zn-11.

Реализация результатов. Эффективный стимулятор роста хлопчатника Zn-11 после разрешения химкомиссии РУз может быть использован во многих хлопкосеющих областях Республики. Результаты исследований использованы на полях фермерского хозяйства «Фотима» Ургенчского района Хорезмского вилоята, в учебном процессе кафедры химии факультета Естественного Ташкентского областного государственного педагогического института при чтении лекций, проведении практических

занятий и проведении семинарских занятий по курсам «Неорганическая химия» и «Аналитическая химия».

Апробация работы. Результаты исследований представлены на II - Республиканской научно-практической конференции «Достижения химической науки и задачи применения в практике современных образовательных технологий» (Ташкент, 2007 г.), конференции молодых ученых «Биология ва кимёнинг долзарб муаммолари» (Тошкент, 2009 г.), Республиканской научно-технической конференции «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана» (Ташкент, 2007 г.), в материалах научно-практической конференции, посвященной 90-летию НУУ имени М.Улугбека (Ташкент, 2008 г.), Узлуксиз таълим тизимида ўқув-ижодий фаолиятни фаоллаштиришнинг назарий ва амалий асослари (Тошкент, 2008 й.), «Кимёнинг долзарб муаммолари» (Самарқанд, 2009 й.), «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» (Термиз, 2010 й.), на научно-практической конференции молодых ученых «Юқори технологик ишланмалар ишлаб чиқаришга» (Тошкент, 2010 й.), Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы химии природных соединений» 12-13 октября (Ташкент, 2010 г.), Республиканской научно-технической конференции «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике», 25-26 ноября (Ташкент, 2010 г.), Республиканской научно-практической конференции «Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари» (Урганч, 2011 й.). Получен патент IAP 03810 24.10.2008 г. на стимулятор роста хлопчатника полифункционального действия Zn-11.

Опубликованность результатов. По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в Международных и Республиканских изданиях, один патент Республики Узбекистан, 13 статей и тезисов докладов в сборниках Международных и Региональных научных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка использованной литературы и приложения. Материал изложен на 121 страницах компьютерного текста, содержит 12 таблиц и 32 рисунка. Библиографический указатель включает 132 литературных источника.

Автор выражает искреннюю благодарность и признательность кандидату химических наук О.Т. Азизову за постоянную помощь и консультации при выполнении данной работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость проведенных исследований.

Первая глава (обзор литературы) посвящен анализу известных работ, опубликованных по синтезу, изучению состава, индивидуальности, строения, физико-химических свойств ацетамид-, карбамид-, тиокарбамид- и никотинамидных комплексных соединений с галогенидами, нитратами, формиатами, ацетатами, сульфатами, сукцинатами, лактатами и цитратами ряда металлов. Анализированы способы синтеза и определения состава, индивидуальности, строения и свойств комплексных соединений более 132 литературных источников. Путем критического анализа изученных работ обоснована необходимость проведения работ по исследованию смешанноамидоникотинатных координационных соединений ряда металлов. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе описана экспериментальная часть диссертации. Перечислены использованные приборы, реактивы, методики анализов и исследований. Для синтеза комплексных соединений использовано механохимическое растирание никотинатов ряда металлов и амидов в агатовой ступке. Механохимическое растирание является более эффективным, так как не требует дефицитных растворителей и позволяет синтезировать комплексные соединения различного состава с высоким выходом.

Путем механохимического взаимодействия исходных никотинатов металлов состава $\text{Me}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Zn}$ с амидами (ацетамид, карбамид, тиокарбамид и никотинамид) при молярном соотношении 1:2 и 1:4 синтезированы новые смешанноамидоникотинатные комплексные соединения, состав которых установлен элементным анализом. Показано, что состав комплексных соединений зависит от природы центрального иона и молекул амидов.

В третьей главе излагаются результаты исследования синтезированных нами координационных соединений никотинатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка, содержащих амиды нижеперечисленных лигандов: ацетамида, карбамида, тиокарбамида, и никотинамида.

Обсуждены результаты, полученные с применением спектральных методов исследований, таких как электронные спектры диффузного отражения, ИК-спектроскопия, а также рентгенофазового, дериватографического и квантовохимического анализов.

Сравнение межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей свободных молекул амидов, никотинатов металлов и новых комплексных соединений никотинатов ряда металлов показало, что они

существенно различаются между собой от подобных им и исходных соединений. Следовательно, синтезированные комплексные соединения никотинатов выбранных металлов имеют индивидуальную кристаллическую решетку.

Анализ ИК-спектров поглощения некоординированных молекул ацетамида, карбамида, тиокарбамида, никотинамида и их комплексных соединений с никотинатами выбранных металлов показал, что с переходом в координированное положение значения некоторых частот молекул амидов значительно изменяются. Из-за сложности ИК-спектров поглощения комплексных соединений выбранных металлов с амидами нам не удалось отнести все наблюдаемые частоты к соответствующим колебаниям групп связи.

В ацетамидных и карбамидных комплексных соединениях никотинатов металлов частоты преимущественного валентного колебания связи $C=O$ понижаются на $6 - 15$ и $11 - 22 \text{ см}^{-1}$ соответственно, в то время как частоты валентных колебаний связи $C-N$ для ацетамидных и карбамидных соединений повышаются соответственно на $22-30$ и $7-15 \text{ см}^{-1}$.

Сравнение ИК-спектров свободной молекулы ацетамида и его комплексов с никотинатами $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и Zn показывает, что частота преимущественного валентного колебания связи $C=O$ понижается на $4-15 \text{ см}^{-1}$. Такое смещение $\nu(C=O)$ обусловлено образованием связи $M-O=C$, что в свою очередь приводит к упрочению связи CN и, соответственно, к повышению $\nu(CN)$. Частота $\nu(CN)$ связи, свободного АА при 1395 см^{-1} смещается на $6-15 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область в спектрах комплексов. Частоты асимметрических и симметрических валентных колебаний связи COO проявляются в области $1561-1571$ и $1395-1401 \text{ см}^{-1}$.

Сравнение частот свободной молекулы карбамида и его комплексов с никотинатами указанных металлов показывает, что при переходе от некоординированного лиганда к комплексам, существенное изменение претерпевают полосы валентных колебаний связи $C=O, C-N$. При этом низкочастотное смещение частот $C=O$ и высокочастотный сдвиг $\nu(C-N)$, составляют $9-22$ и $20-45 \text{ см}^{-1}$ соответственно, что свидетельствуют о способе координации карбамида через атом кислорода карбонильной группы.

Видно, что при сравнении частот в ИК-спектрах поглощения свободной молекулы карбамида и его комплекса с никотинатом кобальта(II) состава $Co(C_5H_4NCOO)_2 \cdot 4K \cdot 4H_2O$ и никеля (II) состава $Ni(C_5H_4NCOO)_2 \cdot 4K \cdot 4H_2O$ показывает, что при переходе от некоординированного лиганда к комплексу полосы валентных колебаний связей $C=O$ и $C-N$ не претерпевают существенных изменений, что свидетельствует о внешнесферном связывании молекул карбамида.

Некоторые колебательные частоты в ИК-спектрах поглощения свободного ацетамида, карбамида, тиокарбамида, никотинамида и его комплексов с никотинатами металлов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Состав комплексов и наиболее характеристические частоты свободных и координированных молекул ацетамида, карбамида и тиокарбамида с никотинатами двухвалентных марганца, кобальта, никеля, меди и цинка

Состав синтезированных соединений	АА		К		ТК	
	$\nu(\text{CO}), \text{см}^{-1}$ 1670	$\nu(\text{CN}), \text{см}^{-1}$ 1395	$\nu(\text{CO}), \text{см}^{-1}$ 1685	$\nu(\text{CN}), \text{см}^{-1}$ 1464	$\nu(\text{CS}), \text{см}^{-1}$ 726	$\delta(\text{CS}), \text{см}^{-1}$ 621
1	2	3	4	5	6	7
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{AA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1666	1406				
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1660	1403				
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1657	1402				
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1660	1403				
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1656	1407				
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{AA}$	1655	1405				
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{AA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1658	1410				
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{AA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1655	1401				
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{K}$			1653	1484		
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			1676, 1660	1507, 1485		
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{K}$			1664, 1655	1509		
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					701	613
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					701	601
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{TK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$					700	596
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					699	599
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{TK} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					699	601
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$					695	602
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$					699	603
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{TK} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$					699	597

Таблица 2

Состав комплексов и наиболее характеристические частоты свободных и координированных молекул никотинамида с никотинатами двухвалентных марганца, кобальта, никеля, меди и цинка

Состав синтезированных соединений	АНК			
	$\nu_{\text{K}}, \text{см}^{-1}$ 1593	$\nu(\text{C=O}), \text{см}^{-1}$ 1680	$\nu_{\text{K}} + (\text{CCN}), \text{см}^{-1}$ 1028	$\delta(\text{CO}) + \delta(\text{CCN}), \text{см}^{-1}$ 703
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{АНК} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1598	1680	1045, 1030	756, 701
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{АНК} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1598	1679	1051, 1030	765, 701
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{АНК} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1599	1679, 1655	1052, 1029	765, 702
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{АНК} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1599	1680	1055, 1030	765, 701
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{АНК} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1598	1680, 1656	1055, 1029	766, 701
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{АНК} \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$	1597	1678, 1653	1050, 1030	761, 694
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{АНК} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1597	1678, 1653	1050, 1030	761, 694
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{АНК} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1597	1679, 1655	1053, 1029	766, 702

В ИК-спектрах поглощения комплексов никотинатов металлов с тиокарбамидом значение частоты валентного колебания связи $\nu(\text{CN})$ повышено на $6\text{--}7\text{ см}^{-1}$. Изменение положения частоты 1431 см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{S})$ не удается наблюдать, так как она перекрывается широкой полосой $\nu_{\text{S}}(\text{COO})$ никотинатной группы. Однако, в низкочастотной области спектры тиокарбамида при 726 и 621 см^{-1} понижаются на $25\text{--}31$, $8\text{--}24\text{ см}^{-1}$ соответственно в случае комплексов. Такое изменение частот в спектрах можно объяснить координацией тиокарбамида с центральными ионами через атом серы. Частоты асимметрических, симметрических валентных колебаний связи COO никотинатного фрагмента проявляются в области $1561\text{--}1570$ и $1395\text{--}1413\text{ см}^{-1}$. Разность значения частот $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{S}}(\text{COO})$ соответствует монодентатной координации никотинатной группы.

Сравнение спектров свободной молекулы никотинамида и его комплексов с никотинатами указанных металлов показывает, что частоты валентных колебаний связи N-H во всех соединениях повышены по сравнению со свободным никотинамидом. В области полос поглощения “амид-I” (1680 см^{-1}) в комплексах состава $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ существенных изменений не наблюдается. Можно полагать, что в этих соединениях никотинамид координирован через гетероатом азота пиридинового кольца. В спектре свободного никотинамида указанная частота наблюдается при 1593 см^{-1} , которая в случае комплексов сдвинута на $4\text{--}6\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область. Следует отметить, что в этой же области наблюдаются полосы колебаний кольца и $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ никотинатных групп. Преимущественное колебание $\nu(\text{C}=\text{O})$ “амид-I” расщепляется в комплексах $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 0,25\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Из них низкочастотная компонента в интервале $1653\text{--}1656\text{ см}^{-1}$ относится к координированной молекуле никотинамида через атом кислорода карбонильной группы. Высокочастотные компоненты в диапазоне $1597\text{--}1599\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям кольца никотинамида, координированного через гетероатом азота. Полосы поглощения при 1028 и 703 см^{-1} , принадлежащие колебаниям кольца, в случае комплексов также расщеплены и появляется высокочастотная компонента. Все эти изменения могут быть свидетельством координации никотинамида с центральными ионами через атом азота пиридинового кольца или через атом кислорода карбонильной группы.

Электронные спектры диффузного отражения строились путем деления измеренного спектра отражения на спектр галогенной лампы, полученный прямым освещением щели монохроматора. Образцы порошков измерялись путем их прессования в виде таблеток диаметром $1,4\text{ см}$, толщиной $0,2\text{ см}$. Измерения проводились в Отделе теплофизики АН РУз.

Для дополнительного подтверждения окружения центрального иона комплексов никотинатов марганца (II), кобальта (II), никеля (II), и меди (II) ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом и никотинамидом они изучены методом электронных спектров диффузного отражения (ЭСДО).

Полосы в виде перегибов и максимумов при 11862, 11919, 11376, 11328, 11454, 11862, 11261 и 11415 см^{-1} можно отнести переходу ${}^4T_{1q} \rightarrow {}^4T_{2q}$. Переход ${}^4T_{1q} \rightarrow {}^4A_{2q}$ характеризуется перегибами и максимумами при 12987, 12853, 12004, 12920, 12004, 12062, 12903, 12771, 12019, 12820 и 12019 см^{-1} .

В видимой области спектра перегибами и максимумами при 23980, 20161, 17730, 16474, 23474, 20000, 17605, 23419, 20202, 18050, 23474, 20242, 17482, 23094, 20491, 17921, 24570, 20284, 17730, 25839, 23923, 22321, 20284, 18115 и 20283 см^{-1} с мультиплетной структурой соответствует переходу ${}^4T_{1q} \rightarrow {}^4T_{1q} (P)$.

Шестикоординационные высокоспиновые тетрагональные комплексы кобальта (II) имеют полосы в интервалах 5000-10355, 8060-10355, 14900-21720, 17400-20840 и 18000-24800 см^{-1} .

Таким образом, можно предположить, что амидные комплексные соединения никотината кобальта (II) имеют шестикоординационные строения с монодентатной или бидентатноциклической координацией никотинатной группы и молекул амидов. Содержание воды обусловлено за счет существования водородных связей.

Координационные соединения $\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{CONH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет полосы с перегибами и максимумами при 23474, 20000, 17605, 14641, 12853, 11919, 11376 см^{-1} и 23419, 20202, 18050, 14556, 13004, 12004 см^{-1} .

На ЭСДО соединений $\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ обнаружены максимумы при 23474, 20242, 17482, 14620, 12920, 12004, 11328 см^{-1} и 23094, 20491, 17921, 14641, 13020, 12062, 11454 см^{-1} .

Спектры диффузного отражения комплексов состава $\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ характеризуются перегибами и максимумами при 24570, 20284, 17730, 14662, 12903, 11862 см^{-1} и 25839, 23923, 22321, 20284, 18115, 12771, 12019, 11261 см^{-1} .

Соединение состава $\text{Co} (\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет полосы с перегибами и максимумами при 20283, 15748, 14749, 12820, 12019, 11415 см^{-1} .

Вычислены параметры Δ и β . Для вычисления энергии состояния 3P определяли P по уравнению: $[6Dq_p - 16(Dq)^2] + (-6Dq-p)E + E^2 = 0$

P и β - параметр Рака служит мерой межэлектронного отталкивания между различными уровнями иона в газообразном состоянии. Величина B является постоянной, позволяющей выразить разность энергии уровней высшей мультиплетности в виде nB , где n – целое число и в случае Ni^{2+} разность энергий 3F и 3P равна $15B$ (табл. 3).

Таблица 3

Результаты электронных спектров диффузного отражения (ЭСДО) амидных комплексных соединений никотината никеля (II).

Соединение	Найденное значение			Вычисленное значение			$\beta\%$	$p=15B$ В-пара- метр Рака см^{-1}
	${}^3A_{2q} \rightarrow {}^3T_{2q}$	${}^3A_{2q} \rightarrow {}^3T_{1q}(F)$	${}^3A_{2q} \rightarrow {}^3T_{1q}(P)$	${}^3A_{2q} \rightarrow {}^3T_{1q}(F)$	${}^3A_{2q} \rightarrow {}^3T_{1q}(P)$	$\Delta=10Dq$		
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12594	18832	23809	19809	31540	1259,4	14	13568
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12886	18518	24390	20121	31838	1288,6	16	13302
$\text{Ni}(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_2 \cdot 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12771	17985	26315	15512	25947	1277,1	80	3146,6
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12886	15949	25839	16702	22284	1288,6	97	328
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{NC}_5\text{H}_4\text{CONH}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12771	18484	26666	15982	26712	1277,1	72	4382,6

Сравнение найденных и вычисленных значений двух переходов ${}^3A_{2q} \rightarrow {}^3T_{1q}(P)$, ${}^3A_{2q} \rightarrow {}^3T_{1q}(F)$ свидетельствует о несовпадении и несоответствии геометрического окружения никеля (II) октаэдрической конфигурации из-за разнообразия строения координированных молекул амидов.

В спектре ЭСДО соединения $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 4\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ обнаружены три полосы при 12594, 18832 и 23809 см^{-1} , характерные для октаэдрических комплексов Ni(II). Вычислены спектрохимические параметры: энергия стабилизации кристаллического поля ($\Delta=1259 \text{ см}^{-1}$), энергия спаривания ($P=13569 \text{ см}^{-1}$) и степень понижения энергии состояния 3P в комплексе по сравнению с энергией уровня 3P в свободном газообразном ионе ($\beta=14,01\%$).

Как известно, полифункциональные лиганды, содержащие несколько донорных атомов, при координировании с центральным атомом проявляют конкурентность по отношению друг к другу. Изучение данной проблемы и установление конкурирующей способности лигандов является одной из основных проблем координационной химии. Изучение данной проблемы традиционными методами требует большой затраты времени. Поэтому, в настоящее время, при решении таких задач все больше внимания обращается на использование вычислительных программ. Следует отметить, что органические молекулы и лиганды при координации с центральным атомом меняют свои свойства, и в тоже время влияние электронных пар донорных атомов лигандов приводит к появлению в координационных соединениях присущих только им свойств.

Объектами наших квантовохимических исследований стали три амидные комплексные соединения никотинатов двухвалентных никеля, меди и цинка с карбамидом. Расчеты проведены полуэмпирическим методом PM3 в пакете программ HyperChem 8.07.

Методами элементного и дериватографического анализов установлено, что структурная единица комплекса имеет состав: $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Исходя из изменения частот поглощения в ИК-спектрах синтезированного соединения установлено, что молекула карбамида координируется с центральным атомом через атом кислорода карбонильной группы. С целью определения геометрии координационного узла, проведен квантовохимический расчет 3 возможных структур координационного узла. На основании ЭСДО координационное число центрального иона было взято равным 6. Исходя из минимума теплоты образования возможных структур, мы предлагаем для этого соединения геометрию искаженного октаэдра. Наиболее энергетически выгодная структура приведена на рис 1.

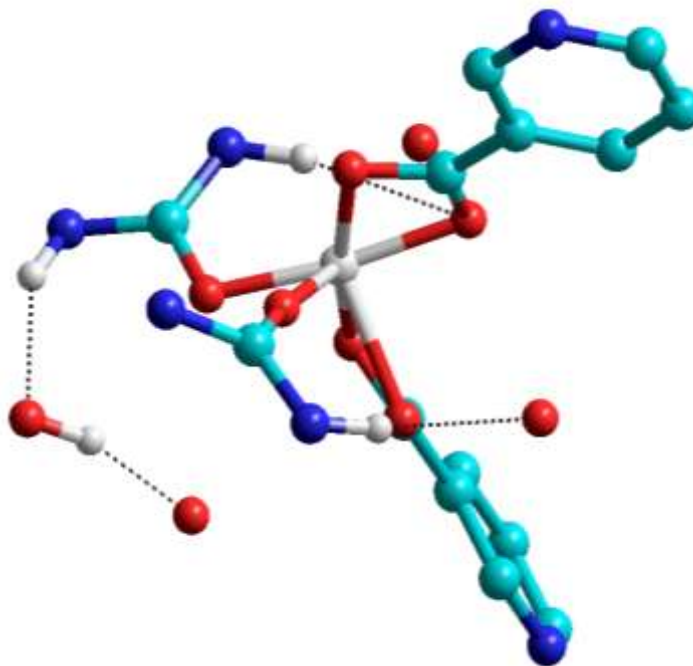


Рис.1. Пространственная модель комплекса $\text{Ni}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Как видно из пространственного строения, два аниона никотиновой кислоты образуют два четырехчленных хелатных цикла. Распределение зарядовой плотности показывает, что заряды распределяются на атомах равномерно, при этом наблюдается некоторое повышение заряда атомов, образующих внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи с атомами карбамида и воды. Центральный атом никеля приобретает частично отрицательный заряд, что обусловлено переходом нераспределенных электронных пар лигандов на свободные орбитали центрального атома. На рис. 2 приведено распределение зарядовой плотности в молекуле.

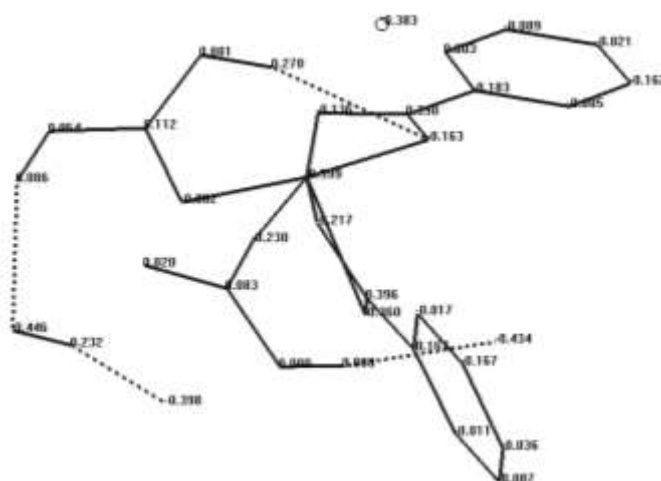


Рис. 2. Распределение зарядов в комплексе $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Анализ значений теплоты образования, энергии связей и полной энергии показал, что с изменением природы центрального иона одного лиганда и повышением молекулярной массы, увеличиваются параметры вышеуказанных показателей. В таблице 4 приведены оптимизированные значения энергетических параметров рассчитанных молекул.

Таблица 4

Оптимизированные значения энергетических параметров рассчитанных молекул

Соединение	Полная энергия (ккал/моль)	Теплота образования (ккал/моль)	Энергия ВЗМО	Энергия НВМО	$\Delta(\text{ВЗМО}-\text{НВМО})$
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I)	-161183	-686,49	-8,869	-1,106	-7,763
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II)	-161176	-679,27	-7,963	-0,718	-7,245
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{K} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III)	-161176	-679,27	-9,357	-1,123	-8,234
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)	-126071	-266,69	-8,530	-3,747	-4,783
$\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II)	-126068	-263,08	-8,558	-3,384	-5,174

Результаты элементного и дериватографического анализа показывают, что структурная единица комплекса имеет состав $\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из изменения частот поглощения в ИК-спектрах синтезированного соединения установлено, что молекула тиокарбамида координируется с центральным атомом через атом серы. Нами проведен квантовохимический расчет возможных структур координационного узла. ЭСДО спектры координационного соединения соответствуют литературным данным шести координационных соединений марганца. Расчёт минимума теплоты образования возможных структур показывает, что в наиболее энергетически выгодной структуре анионы никотиновой кислоты координируются бидентатно с образованием четырехчленного хелатного цикла (рис 3).

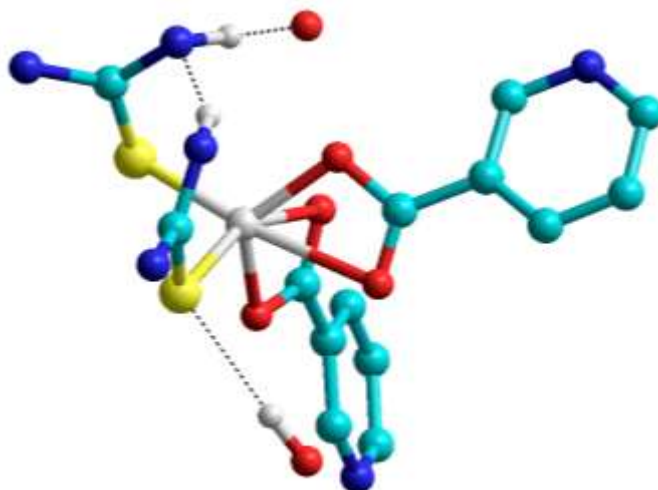
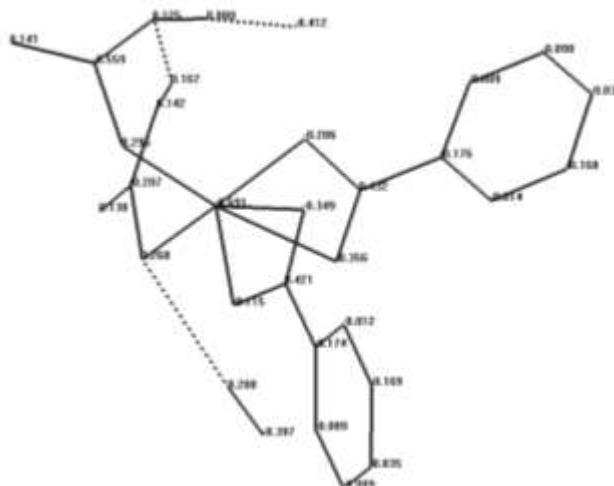


Рис.3. Пространственная модель комплекса $\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Анализ распределения зарядовой плотности показал, что на центральном атоме комплексообразователя сконцентрирован частично отрицательный заряд, что обусловлено перераспределением электронной плотности при комплексообразовании и частичным переносом электронной плотности на атом марганца. Внутри образующегося четырехчленного хелатного цикла распределение зарядов неравномерно: две молекулы воды образуют межмолекулярную водородную связь с кислородом и водородом тиокарбамида. В тоже время две молекулы тиокарбамида образуют внутримолекулярную водородную связь. На рис. 4 приведено зарядовое распределение в молекуле $\text{Mn}(\text{NC}_5\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{TK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



С целью испытаний стимуляторов роста, показавших агрономическую эффективность, экологическую и токсикологическую безопасность, в 2005 году был заложен полевой опыт на территории Узбекского научно-исследовательского института хлопководства.

Изучение стимулятора роста Zn – 11 проводилось в сравнении с вариантами, на которых применялись общепринятые количества минеральных удобрений (при нормах азота, фосфора и калия 200/140/70 кг/га). Годовые нормы питательных элементов распределяли следующим образом: фосфор вносили перед посевом 65% от годовой нормы, в бутонизацию-20% и оставшиеся 15% - в фазу цветения. Азот также вносили в три срока: перед посевом 48%, в бутонизацию-32% и в цветение – 20%. Калий вносился в два срока: перед посевом 50% и в бутонизацию 50%.

Проводилась предпосевная обработка семян хлопчатника водными растворами стимулятора Zn-11 (в концентрации 0,002%). Обработка растений хлопчатника проводилась в период массовой бутонизации – цветения, трехкратно, по срокам 22.07.05, 09.08.05 и 15.08.05.

Фенологические наблюдения за ростом и развитием растений проводились в течение всего периода вегетации.

Положительное действие указанных стимуляторов установлено уже при прорастании семян. Всхожесть и дружность прорастания на вариантах со стимуляторами была на 12-21% больше контроля. Некоторые отличия были отмечены и в дальнейшие фазы развития по длине главного стебля, количеству листьев и симподиальных ветвей. Однако, наиболее значительные отличия от контроля обнаружены на 20-й день после 1 внекорневой обработки растений препаратом (обработка проводилась 0,0002% растворами стимулятора). Отмечено увеличение высоты главного стебля на 5-6 %, количества симподиальных ветвей – на 17-20 %, количества плодов - на 57-62 % по отношению к контрольному варианту. Усиленное вегетативное развитие растений сказалось на увеличении их продуктивности. Так, при сборе хлопка с участка обработанного стимулятором в варианте с Zn-11 37,7 ц/га, т.е. на 10% выше контроля, соответственно. Необходимо отметить, что крупность коробочки также значительно увеличилась, что неизбежно отразилось и на технологических качествах волокна: длине, увеличении разрывной нагрузки, т.е. прочности, и др. При этом немаловажно, что действующая норма препаратов – всего лишь 0,8 г/га (из расчета 200 л 0,0002% раствора/га).

Микробиологические исследования показали, что урожай хлопка – сырца в значительной мере прямо зависел от количества аммонификаторов (коэффициент корреляции $r = 0.53$), с амилолитическими микроорганизмами, напротив, связь имела отрицательный характер ($r = -0.5$). Интересно, что накопление вегетативной массы имело тесную прямую зависимость от содержания олиготрофов и амилолитических микроорганизмов ($r = 0,72$ и $r = 0,92$) и отрицательную связь значительной силы – с числом аммонификаторов ($r = - 0,87$). Кроме того, значение вегетационной массы имело тесную положительную корреляцию с индексом педотрофности и коэффициентом

иммобилизации ($r = 0,70$ и $r = 0,85$). Судя по этим показателям, стимулятор роста Zn-11 в значительной степени интенсифицирует процессы трансформации углерод- и азотсодержащего вещества в почве, способствуя улучшению режима питания растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны условия синтеза и выделено в твердом состоянии 32 координационных соединения никотинатов двухвалентных марганца, кобальта, никеля, меди и цинка с ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом и никотинамидом. Установлены состав, индивидуальность и физико-химические свойства синтезированных соединений. Методами колебательной спектроскопии, спектров электронного диффузного отражения, термического и квантовохимического анализов доказаны способы координации амидов кислот, никотинатного фрагмента, окружения центральных ионов, термическое поведение, электронные структуры и реакционная способность синтезированных комплексов.

2. На основании анализа спектроскопических данных установлено, что в соединениях ацетамида, карбамида координация лигандов осуществляется через атом кислорода карбонильной группы. В комплексах тиокарбамида координация осуществляется через атом серы. Установлено, что никотинамид в зависимости от условий синтеза и природы центрального атома координируется через атом азота пиридинового кольца или через атом кислорода карбонильной группы. Анион никотиновой кислоты координируется моно- или бидентатно.

3. Анализ электронных спектров диффузного отражения показывает, что в синтезированных соединениях координационное число никеля, кобальта и меди равно 6. Рассчитаны параметры энергии стабилизации кристаллического поля ($10D_q$) и параметр межэлектронного отталкивания (B').

4. Квантовохимическим методом проанализированы электронные структуры и реакционная способность девяти комплексов никотинатов марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка с карбамидом и тиокарбамидом. Определены значения теплот образования, электронной энергии отталкивания ядер, потенциала ионизации, дипольного момента, энергии ВЗМО и НВМО. Выявлены особенности окружения центрального атома в зависимости от природы донорных атомов.

5. Методами ДТА исследовано термическое поведение синтезированных комплексов и идентифицированы продукты термоллиза. Установлено ступенчатое удаление лигандов, молекул воды и образование кислородных соединений центрального атома.

6. На основании исследований биологической активности, агрохимической эффективности и токсикологической оценки выявлен новый эффективный стимулятор роста хлопчатника полифункционального действия Zn-11. Установлено, что при его использовании стимулятора наблюдается увеличение биологической активности почвы, выражающееся в увеличении

числа олигатрофов, аммонификаторов и частично, бактерий, усваивающих минеральный азот, в том числе и актиномицеты.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ибодуллоева М.И., Т.А. Азизов, О.В. Мячина, О.Т. Азизов. Агрохимическая эффективность стимулятора роста Zn-11 на культуре хлопчатника в вегетационном опыте. // Рес. научно-практическая конф. «Достижения химической науки и задачи применения в практике современных образовательных технологий». Сб.статей. 25-26 мая 2007 г, Ташкент, 2007. -С.-56-59.
2. Ибодуллоева М.И., Мячина О.В., Азизов Т.А., Яковлева И.А., Азизов О.Т., Рахимов Ф. Агрохимическая эффективность новых стимуляторов роста хлопчатника «Кувват-3» и САБТК. // Рес. научно-техническая конф. Актуальные проблемы создания и использование высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана, 2-3 октября 2007 г. Ташкент. -С. 105-107.
3. Ибодуллоева М.И., Азизов Т.А., Мячина О.В., Азизов О.Т., Рахимов Ф. Влияние новых стимуляторов роста полифункционального действия на всхожесть и энергию прорастания семян хлопчатника. // Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана. 2-3 октября 2007 г. Ташкент, 2007. -С. 34-36.
4. Ибодуллоева М.И., Азизов Т.А., Курбонова Н.Р., Назиров К., Парпиев Н.А., Азизов О.Т. Магний нитрати ва никотинатининг амидли координацион бирикмалари. // М.Улугбек номидаги ЎЗМУ 90 йиллигига бағишланган профессор - ўқитувчиларининг илмий-амалий конференцияси материаллари. Тошкент, 2008. – Б. 53-55.
5. Ибодуллоева М.И. Термическое исследование комплексных соединений никотинатов ряда металлов с ацетамидом. // Узлуксиз таълим тизимида ўқув-ижодий фаолиятни фаоллаштиришнинг назарий ва амалий асослари. Тошкент, 2008. –Б. 409.
6. Азизов О.Т., Ибодуллоева М.И., Азизов Т.А., Маджидов У.А., Мячина О.В. «Диникотинатодиаквадикарбамидцинк, проявляющий свойства стимулятора роста хлопчатника» Патент. IAP 03810 24.10.2008 г.
7. Азизов Т.А., Ибодуллоева М.И., Ходжаев О.Ф., Азизжонов Х., Азизов О.Т., Сулаймонова Г, Рахимов Ф. Амидокарбоксилатные координационные соединения ряда металлов. Ёш олимлар илмий-амалий конф. материаллари. // «Биология ва кимёнинг долзарб муаммолари» Тошкент, 2009. – Б. 186-192.
8. Азизов О.Т., Ибодуллоева М.И., Ибрагимова М.Р., Азизов Т.А. Дериватографическое исследование комплексных соединений никотинатов ряда металлов с ацетамидом. // Кимёнинг долзарб муаммолари. Самарқанд, 2009. –Б. 25.

9. Ибодуллоева М.И. Комплексные соединения никотинатов меди (II), цинка (II) с карбамидом. // Узб.хим.журн. - Ташкент, 2010. -№3 - С. 21-23.
10. Ибодуллоева М.И., О.Т.Азизов, Т.А.Азизов. Координационные соединения никотинатов ряда 3d-металлов с тиокарбамидом. // Узб.хим.журн. - Ташкент, 2010. -№4 - С. 11-15.
11. Ибодуллоева М.И., О.Т.Азизов, Т.А.Азизов, А.Д.Дусматова Координационные соединения ацетамида с никотинатами ряда двухвалентных 3d-металлов // Узб.хим.журн. - Ташкент, 2010. -№6. - С. 3-6.
12. О.Т.Азизов, Ибодуллоева М.И., Т.А.Азизов, Ш.М.Миркомиллов Комплексное соединение никотината никеля с карбамидом. //Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. Термиз, 2010. – Б.181.
13. Ибодуллоева М.И., О.Т.Азизов, Д.С.Холматов, М.Р.Ибрагимова, Ш.Б.Хасанов Особенности образования амидокарбоксилатных координационных соединений ряда металлов. // Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари. Термиз, 2010. – Б. 111-112.
14. Ибодуллоева М.И. Комплексное соединение никотината кобальта (II) с карбамидом. // Ёш олимларнинг “Юқори технологик ишланмалар ишлаб чиқаришга” мавзусидаги илмий-амалий анжумани. Тошкент, 2010. – Б.27.
15. О.Т. Азизов, О.В. Мячина, М.И. Ибодуллоева, Д.К. Холмуродова, Д.С. Холматов, Т.А. Ибодуллоева, Т.А. Азизов Координационные соединения никотинатов металлов с некоторыми амидами кислот. // Конференция «Актуальные проблемы химии природных соединений» Ташкент, 2010. – С.253.
16. Азизов Т.А., Ибодуллоева М.И., Азизов О.А. Синтез и электронные спектры диффузного отражения координационных соединений никотината кобальта (II) с амидами. // Рес. научно-техн. конф. «Разработка эффективной технологии получения минеральных удобрений и агрохимикатов нового поколения и применение их на практике», Ташкент, 2010 г. – С. 153.
17. Ибодуллоева М.И., Азизов Т.А. О комплексном соединении никотината цинка с карбамидом. //Актуальные проблемы современной науки. Москва, 2011. №2, - С.172.
18. Азизов Т.А., Азизов О.Т., Дуйсебекова А.Т., Ибодуллоева М.И.,Ибодуллоева Т.А., Туракулов Ж.У., Ибрагимова М.Р., Хасанов Ш.Б., Азизжанов Х.М., Джуманазарова З.К., Холматов Д.С., Холмуродова Д., Сулейманова Г.С., Дустматова А.Д., Шомуродов Ф.С. Смешаннолигандные координационные соединения солей ряда макро- и микроэлементов. // «Кимё ва кимё-технологиянинг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий конференцияси – Урганч, 2011- С. 9-10

**Кимё фанлари номзоди илмий даражасига талабгор
Ибодуллоева Мавжуда Ибодуллоевнанинг 02.00.01-Ноорганик кимё
ихтисослиги бўйича “Қатор металлларнинг аралашамидоникотинатли
координацион бирикмалари” мавзусидаги диссертациясининг**

Р Е З Ю М Е С И

Таянч (энг муҳим) сўзлар: координацион бирикмалар, координацион тугун, дифференциал термик таҳлил, инфра қизил ютилиш спектри, диффуз қайтарилишнинг электрон спектри, квант кимёвий усул, элемент таҳлили.

Тадқиқот объектлари: Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn никотинатлари, ацетамид, карбамид, тиокарбамид, никотинамид, ўсимликларни ўстирувчи стимуляторлар.

Ишнинг мақсади: қатор металлларнинг аралашамидоникотинатли координацион бирикмаларини синтез қилиш. Олинган бирикмаларнинг таркиби, индивидуаллиги, реакцион қобилиятлари, тузилиши, физик - кимёвий ва биологик хоссаларини ўрганиш. Синтез қилинган координацион бирикмалар орасидан биологик фаол моддаларни танлаб, ғўза ўсимлигини ўстирувчи ва ҳосилдорлигини оширувчи модда сифатида тавсия қилиш.

Тадқиқот методлари: дифференциал термик таҳлил, рентгенфазавий таҳлил, инфра қизил ютилиш спектри ва диффуз қайтарилишнинг электрон спектри, квант - кимёвий ҳисоблаш усули.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: қатор металллар никотинатларининг ацетамид, карбамид, тиокарбамид ва никотинамид молекулалари билан 32 та янги лигандли комплекс бирикмалари синтез қилинди. Уларнинг таркиби, индивидуаллиги ҳамда тузилишлари аниқланди. Айрим бирикмаларнинг квант кимёвий усул ёрдамида электрон тузилиши тадқиқ қилинди. Биологик тадқиқотлар асосида янги самарадор пахта стимулятори аниқланди.

Амалий аҳамияти: янги полифункционал таъсирга эга самарали пахта стимулятори **Zn-11** топилди.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: **Zn-11** - пахта стимулятори Ўзбекистон пахтачилик илмий-тадқиқот институтида ва унинг Хоразм ва Бухоро филиалларида 5 йил давомида препаратнинг 0,002 фоизли сувли эритмаси билан чигитни намлаб синов майдонларида текширилди.

Қўлланиш (фойдаланиш)соҳаси: координацион бирикмалар кимёси ва кишлоқ хўжалиги.

Р Е З Ю М Е

диссертации Ибодуллоевой Мавжуды Ибодуллоевны на тему: «Смешанноамидоникотинатные координационные соединения ряда металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-Неорганическая химия

Ключевые слова: координационные соединения, координационный узел, дифференциальный термический анализ, инфракрасный спектр поглощения, электронный спектр диффузного отражения, квантовохимический метод, элементный анализ.

Объекты исследования: никотинаты Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn, ацетамид, карбамид, тиокарбамид, никотинамид, стимуляторы роста растений.

Цель работы: синтез новых смешанноамидоникотинатных координационных соединений ряда металлов. Установление их состава, индивидуальности, реакционной способности, строения, определение физико-химических, биологических свойств. Выбор из них наиболее биологически активных соединений и рекомендация их в качестве стимулятора роста хлопчатника.

Методы исследования: дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ, инфракрасный спектр поглощения, электронный спектр диффузного отражения, квантовохимические методы расчета.

Полученные результаты и их новизна: синтезированы 32 новых смешанноамидоникотинатных комплексных соединений ряда металлов с ацетамидом, карбамидом, тиокарбамидом и никотинамидом. Определен их состав, индивидуальность и строение. Для некоторых соединений изучено электронное строение с помощью квантовохимических методов. На основании биологических исследований найден новый эффективный стимулятор хлопчатника.

Практическая значимость: найден новый эффективный стимулятор роста хлопчатника полифункционального действия **Zn-11**.

Степень внедрения и экономическая эффективность: в течение 5 лет стимулятор **Zn-11** опробован для замочки семян хлопчатника 0,002% водным раствором препарата на опытных полях Научно-исследовательского института хлопководства Узбекистана и его Бухарского и Хорезмского филиалов.

Область применения: химия координационных соединений и сельское хозяйство.

R E S U M E

Thesis of Ibodulloeva Mavjuda Ibodulloevna on the academic degree competition of the doctor of philosophy in chemistry on speciality 02.00.01 - Inorganic chemistry, on the subject «Mixed amidonikotimates coordination compounds of some metals»

Key words: coordination compounds, coordination unit, the differential thermal analysis, infra red spectrum of absorption, diffuse spectrum of reflection, quantum-chemical method, elements analysis.

Subjects of research: nikotimates Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn, acetamide, carbamide, thiocarbamide, nicotinamide, nicotinic acid, plant growth stimulators.

Purpose of work: To synthesize new mixed ligand of coordination compounds of nikotimates of some metals. To establish their structure, individuality, reactionary ability, structures, definition of physical, chemical, biological properties. To choose biologically more active compounds and recommend them as a stimulator of cotton growth.

Methods of research: The differential thermal analysis, X-Ray phase analysis, infra red spectrum of absorption, diffuse spectrum of reflection, methods of quantum chemical calculation.

The results obtained and their novelty: 32 new mixed amidonikotimates complex compounds of some metals have been synthesized with acetamide, carbamide, thiocarbamide, nicotinamide and nicotinic acid. Composition, individuality and structures have been determined. For some compounds, the electronic structures have been investigated with the help of quantum chemical methods. On the basis of biological researches new effective stimulator of cotton growth have been found.

Practical value: New effective stimulator of cotton growth of multifunctional action Zn-11 has been discovered.

Degree of embed and economical effectivity: The stimulator Zn-11 have been tested for 5 years by the way of soaking cotton seeds with 0,002 % aqueous solution of the preparation on the experimental fields of the scientific-research institute of cotton production of Uzbekistan, Bukhara and in Khorezm branch the scientific-research institute of cotton production of Uzbekistan.

Field of application: chemistry of coordination compounds and agriculture.

Соискатель: