

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ  
ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ  
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**БИООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ**

**ЗИЯЕВ МАВЛОНБЕК АБДУМАЖИТОВИЧ**

**3-НИТРО- ВА 2-БЕНЗАМИДОБЕНЗОЙ КИСЛОТАЛАРИНИНГ ТУРЛИ  
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА КРИСТАЛЛ  
ТУЗИЛИШИ**

**02.00.01 – Ноорганик кимё**

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

**Бухоро - 2022**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси  
автореферати мундарижаси**  
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD) по  
химическим наукам**  
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD) on  
chemical sciences**

**Зияев Мавлонбек Абдумажитович**

3-нитро- ва 2-бензамидобензой кислоталарининг турли комплекс  
бирикмалари синтези ва кристалл тузилиши ..... 3

**Зияев Мавлонбек Абдумажитович**

Синтез и кристаллическая структура различных комплексных  
соединений 3-нитро- и 2- бензамидобензойных кислот ..... 21

**Ziyaev Mavlonbek Abdumajitovich**

Synthesis and crystal structure of various complex compounds of  
3-nitro- and 2-benzamidobenzoic acids ..... 39

**Эълон қилинган ишлар рўйхати**

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

**БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ  
ДАРАЖА БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.72.01 РАҚАМЛИ  
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**БИООРГАНИК КИМЁ ИНСТИТУТИ**

**ЗИЯЕВ МАВЛОНБЕК АБДУМАЖИТОВИЧ**

**3-НИТРО- ВА 2-БЕНЗАМИДОБЕНЗОЙ КИСЛОТАЛАРИНИНГ ТУРЛИ  
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА КРИСТАЛЛ  
ТУЗИЛИШИ**

**02.00.01 – Ноорганик кимё**

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

**Бухоро - 2022**

Фан доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2020.4.PhD/K322 ракам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Биоорганик кимё институтида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси ([www.biochem.uz](http://www.biochem.uz)) ва «Ziyonet» Ахборот таълим портали ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) манзилида жойлаштирилган.

<b>Илмий раҳбар:</b>	<b>Ибрагимов Бахтиёр Туляганович</b> кимё фанлари доктори, академик
<b>Расмий оппонентлар:</b>	<b>Шарипов Хасан Туропович</b> кимё фанлари доктори, профессор <b>Мардонов Ўктам Мардонович</b> кимё фанлари номзоди, доцент
<b>Етакчи ташкилот:</b>	<b>Андижон давлат университети</b>

Диссертация химояси бухоро давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.К.72.01 ракамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «16» 07 соат 10<sup>00</sup> даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 200117, Бухоро, М.Иқбол кўчаси 11. Тел.: (99865) 212-29-14; факс: (99865) 221-26-12, e-mail: [bsu\\_info@edu.uz](mailto:bsu_info@edu.uz)).

Диссертация билан Бухоро давлат университети Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (№ 176 рақами билан рўйхатга олинган). Манзил: 200117, Бухоро, М.Иқбол кўчаси 11. Тел.: (99865) 212-29-14; факс: (99865) 221-26-12.

Диссертация автореферати 2022 йил «30» 06 куни тарқатилди.  
(2022 йил «30» 06 даги 5 ракамли реестр баённомаси)



**Б.Б. Умаров**  
Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш раиси,  
к.ф.д., профессор

**Қ. Ғ. Авезов**  
Илмий даражалар берувчи  
Илмий кенгаш котиби, PhD, доц.

**М.Р. Амонов**  
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш  
қошидаги илмий семинар раиси,  
т.ф.д., профессор

## **КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)**

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Дунёда фан ва техниканинг ривожланиши натижасида, комплекс бирикмалар асосида тиббиётда янги турдаги микроблар, хавфли ўсмалар ва гижжаларга қарши ҳамда бошқа хусусиятларига эга кимёвий самарали дори воситалар, кишлоқ хўжалигида ҳосилдорликни оширувчи биостимуляторлар ва фунгицидлар қўлланилмоқда. Комплекс бирикмалар таркибида биометаллар ва лигандларнинг фаол функционал гуруҳлар тутиши, уларнинг жуда паст концентрацияларда самарали таъсир этиши, юқори биологик фаолликка эга янги комплекс бирикмаларини олиш долзарб масалалардан ҳисобланади.

Жаҳон миқёсида биометалл тутувчи комплекс бирикмаларни синтез қилишнинг мақбул шароитларини аниқлаш, лигандларнинг тузилишига боғлиқ ҳолда биометаллар билан комплекс ҳосил қилиш хусусиятларини ўрганишга эътибор қаратилмоқда. Оралиқ металлларнинг комплекс бирикмаларини олиш учун кенг кўламдаги турли кўпфункционал полидентат лигандлардан фойдаланиш, кимёвий воситалар таркибида икки ёки ундан ортиқ бирикмаларнинг биргаликдаги таъсири самарасини ошириш учун аралаш лигандли биофаол комплексларни синтез қилиш ва фаоллигини аниқлаш муҳим аҳамият касб этади.

Республикамизда инсон ҳаёти, ўсимлик ва ҳайвонот дунёсига хавф солиб турган касалликларга даво сифатида ишлатиладиган дори ва турли биологик фаол воситаларни яратиш ва уларнинг тузилишини аниқлаш ҳамда уларнинг таъсир механизмларини ўрганишни тақозо қилади. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «Фармацевтика саноатини янада ривожлантириш, аҳоли ва тиббиёт муассасаларини арзон, сифатли дори воситалари билан таъминланишини яхшилаш»<sup>1</sup> га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада бир неча турдаги биологик фаолликка эга бўлган бензой кислотаси ҳосилаларининг молекуляр ва кристалл тузилишларини ўрганиш билан улардаги “тузилиш-биофаоллик” ўзаро боғлиқлиги, ноорганик моддаларнинг янги ҳосилалари синтези, тузилиши ва реакцион қобилиятини ўзига хос жиҳатларини аниқлаш, ҳамда таркибида янги функционал гуруҳлар бўлган моддаларни яратишга йўналтирилган илмий-амалий тадқиқотлар муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2019 йил 10 апрелдаги «Республикамизда 2019-2021 йилларда фармацевтика соҳасини жадал ривожлантиришнинг кейинги чоратadbирлари тўғрисида»ги ПФ-5707-сон фармони, 2020 йил 2-мартдаги «Илм, маърифат ва рақамли иқтисодиётни ривожлантириш йили» ПФ-5953-сон фармонига оид ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий

---

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

хужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёнинг кўплаб илмий лабораторияларида карбоксил гуруҳи тутган органик кислоталар ва уларнинг турли ҳосилалари билан боғлиқ илмий изланишлар амалга оширилиб, ушбу йўналишда К. Karthik., J. Kaizer., M.A. Qadir., K.A. Jassal., A. Karmakar., B.R. Srinivasan., T.S. Iskenderov каби олимлар илмий тадқиқотлар олиб бормоқдалар.

Дунёда 3-нитробензой ва 2-бензамидобензой кислоталарининг металл комплексларини синтез қилиш ва уларни тузилишини РТТ ёрдамида ўрганиш бўйича тадқиқотлар Хитойнинг Ганнан Нормал университети ва Индиана университети (АҚШ) олимлари томонидан ўрганилмоқда. Германиянинг Ахен университети олимлари, Швейцариянинг Берн университети профессори J.Hulliger гуруҳи аъзолари металл комплексларининг биологик фаолликларини ўрганиш бўйича олиб борилган тадқиқотлар диққатга сазовордир.

Республикаимиздаги ўзбек олимларидан академик Н.А. Парпиев мактабининг олимлари, профессорлар Х.Т. Шарипов, А.А. Шабилалов, Ш.А. Кадирова, Б.Б. Умаров, З.Ч. Кадирова, Ш.Ш. Даминова, ва Ш.Х. Абдуллоев гуруҳлари турли металл ионларининг комплекс бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг тузилишини аниқлаш ва хоссаларини ўрганиш билан шуғулланмоқдалар. Сўнгги йилларда Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг Биоорганик кимё институтида академик Б.Т. Ибрагимов ва унинг шогирдлари томонидан 400 дан ортиқ янги комплекс бирикмалар синтез қилиниб, кристалланишнинг ҳароратга боғлиқлиги динамикаси ўрганилган.

Олиб борилган кўплаб изланишларнинг асосий мазмун ва моҳияти моддалар тузилиши ва биологик активликлари орасидаги “таркиб-тузилиш-хосса” ўзаро боғлиқликнинг назарий ва амалий жиҳатларини тадқиқ этишга қаратилган бўлсада, лекин улар бу соҳадаги мавжуд муаммоларнинг тўлиқ ечимини акс эттирмайди.

**Тадқиқотнинг диссертация бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.** Диссертация иши О. С. Содиков номидаги Биоорганик кимё институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг Ф7-Т048 “Янги супрамолекуляр материаллар олиш мақсадида баъзи биологик фаол куйи молекуляр органик моддаларнинг универсал клатратогенлар ва микроэлементлар билан комплекс ҳосил қилишини, ҳамда уларнинг мембранага нисбатан фаоллигини тадқиқ қилиш” (2012-2016 йй.) фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** 3-Нитробензой кислота ва 2-бензамидобензой кислоталарининг  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ва  $\text{Zn}^{2+}$  ионлари ва этилендиамин билан

комплекс бирикмаларини синтез қилиш, кристалл ва молекуляр тузилишини квант-кимёвий ва РТТ усулларида аниқлашдан иборат.

**Тадқиқот вазифалари:**

3-нитро- ва 2-бензамидобензой кислоталарининг биометаллар ва этилендиамин билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларини синтез қилиш;

синтез қилинган янги бирикмаларнинг таркиби ва тузилишини физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида исботлаш;

синтез қилинган комплекслар кристалларини ўстириш ва рентген тузилиш таҳлил усули билан молекуляр ва кристалл тузилишини аниқлаш;

синтез қилинган янги комплекс бирикмаларнинг биологик фаоллигини аниқлаш;

РТТ усули билан олинган CIF файлидан фойдаланиб CrystalExplorer дастури ёрдамида янги синтез қилинган моддаларнинг Хиршфельд сирт таҳлилини ўтказиш;

ORCA дастури ёрдамида лигандлар ва улар асосида янги синтез қилинган комплекс бирикмалар молекулаларининг атомларидаги зарядлар таксимоти, электрон зичликлари ва реакцион қобилиятларини аниқлаш учун турли хил услубларда DFT квант-кимёвий ҳисоблашларини бажариш.

**Тадқиқотнинг объекти** сифатида 3-нитро- ва 2-бензамидобензой кислоталари, этилендиамин, диметилформаид ва  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ва  $\text{Zn}^{2+}$  металлларнинг тузлари танлаб олинган.

**Тадқиқотнинг предмети** янги комплекс бирикмалар синтези, таркиби, уларнинг кристалл тузилиши, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг усуллари** этиб рентген тузилиш таҳлили, ИҚ-спектроскопия, квант кимёвий ҳисоблаш, моддалар структурасини WinGX, Olex, Mercury, PLATON, XP, SHELXS, SHELXL, ORCA, CrystalExplorer дастурларида таҳлил қилиш усулларида фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

бензой кислоталари ҳосилалари асосида илк бор 10 та янги координацион бирикмалари синтез қилинган ва улардан 6 тасининг монокристаллари ўстирилиб, рентген тузилиш таҳлили ёрдамида кристалл тузилиши исботланган;

мис(II) ионининг аралаш лигандли  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  ва  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  таркибли моно ва биядроли комплексларида 2-БАБК анионининг монодентат, 3-НБК анионининг бидентат-кўприксимон координацияланиши аниқланган;

РСА натижалари асосида  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  комплекс бирикмасида марказий ион умумий металҳалқасисиз тетрагонал пирамида қуршовидаги сув молекулари ва карбоксилат лигандларнинг координацияда иштирок этмаган О, N атомлари воситасида водород боғлари ёрдамида қўшимча квазихелат ва унга туташ олти аъзоли ҳалқалар ёрдамида барқарор супрамолекуляр тузилишли кристалл модда ҳосил қилиши исботланган;

синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг геометрияси, ички ва молекулалараро таъсир турлари, уларнинг энергиялари турли дастурлар: Mercury, Olex, PLATON, XP асосида аниқланган;

металл ионлари ва комплексларнинг грамм мусбат бактерияларга нисбатан самарали антимикроб фаол моддалар эканлиги ва бу 3-НБК < металл тузлари < металлокомплекс тартибида ортиб бориши аниқланган.

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

3-Нитро ва 2-бензамидобензой кислоталарининг турли 3d-металл ионлари билан бир хил ва аралаш лигандли, моно ва қўш ядроли комплекс бирималари монокристалларини ўстириш ва ажратиб олишнинг оптимал шароитлари ишлаб чиқилган;

рентген тузилиш таҳлили учун яроқли бўлган монокристалл танлаш ҳамда кристалл ўстириш ва мос эритувчилар қўллаш усули баён этилган;

кристалл структуралардаги молекулаларнинг геометрияси, конформацияси, ҳамда ички- ва молекулалараро таъсири турлари, энергиявий хусусиятлари, ИҚ спектрлари, Хиршфельд юзаси ва DFT тадқиқот натижалари аниқланган;

3-НБК нинг  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ионлари билан биядроли комплекслари биологик хоссалари ўрганилиб, улар гамма мусбат бактерияларга нисбатан микробга қарши хосса намоён қилиши, унда металл ионлари ва комплексларнинг координацион синергетик фаоллик улуши юқорилиги аниқланган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** кимёвий таҳлил, ИҚ-спектроскопия, квант-кимёвий ҳисоблашлар каби замонавий тадқиқот усулларида фойдаланилиб, синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши тўғрисида олинган хулосалар кимёвий моддаларнинг структурасини аниқлашнинг абсолют усули ҳисобланган РСА ёрдамида тасдиқланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, 3-нитро- ва 2-бензамидобензой кислоталарининг 3d-оралиқ металл ионлари билан комплексларининг монокристалларини олиш, ички- ва молекулалараро таъсирларни аниқлаш, структурадаги электрон зичлик оқимининг молекула сиртининг қайси майдонда тартиблангани, ўзига хос хусусиятларини замонавий рентген тузилиш таҳлили, DFT ва Хиршфельд юзасини ҳисоблаш натижалари ва уларнинг таҳлиллари билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  ва  $\text{Zn(II)}$  ионлари билан 3-нитро- ва 2-бензамидобензой кислоталарининг комплекс бирикмалари синтез қилиш усуллари ишлаб чиқилган бўлиб, комплекс бирикмаларнинг тузилиши ва хоссалари орасидаги узвийлик янги комплекслар олиш учун қўлланилган. Синтез қилинган комплекс бирикмалар грамм мусбат бактериялар *Staphylococcus aureus-91*, *Bacillus subtilis - 5*, грамм манфий бактериялар *Escherichia coli- 221* ва *Pseudomonas aeruginosa – 225* ларга таъсир этирилиб, уларни ингибирлаш хоссалари ўрганилгани, 3-НБК нинг  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ионлари билан биядроли комплекслари гамма мусбат

бактерияларга нисбатан антимикроб хосса намоён килиши, унда металл ионлари ва комплексларнинг координацион синергетик фаолликлари ортиши билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** 3-нитро- ва 2-бензамидобензой кислоталари билан биометаллар иштирокида олинган янги комплекс бирикмалар кристалл тузилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

3 та янги синтез қилинган комплексларнинг рентген тузилиш таҳлили натижалари Кембридж марказий кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (*Cambridge Crystallographic Data Centre*нинг 2013 йил 1-октябрдаги 964039-сон, 2020 йил 23 сентябрдаги 2033596-сон, 2021 йил 20 октябрдаги 2036680-сон, маълумотномалари), бў эса, бошқа ўхшаш бирикмаларнинг физик-кимёвий ва геометрик катталикларини аниқлашда улардан фойдаланиш имконини берган;

синтез қилинган комплекс бирикма кристалл тузилишидан олинган маълумотларидан №Ф7-Т048 “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” (2012-2016 йй.) мазусидаги фундаментал лойиҳада фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2021 йил 9-сентябрдаги 4/1255-2459-сон маълумотномаси). Натижада, 2-бензамидобензой кислотаси билан этилендиаминнинг  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3^-]_2$  таркибли органик тузининг янги полиморф модификацияси ва комплексини олиш, унинг фазовий тузилишини аниқлаш, ҳамда органик туз таркибида водород боғлар тузилиши ва таъсир механизмини ёритиш, “структура-биофаоллик” ўзаро боғлиқлик асосида янги препаратлар яратиш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 4 та, жумладан 2 та Халқаро ва 2 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши.** Диссертация мавзуси бўйича жами 9 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та илмий мақола, жумладан, 2 та Республика ва 3 та хорижий журналларда чоп этилган.

**Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми.** Диссертация кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этган.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланиб, мақсад, вазибалари, шунингдек тадқиқотнинг объекти ва предмети ифодаланган. Шу билан биргаликда тадқиқотнинг Ўзбекистон Республикаси

фан ва технологияларни ривожлантириш йўналишига мувофиқлиги келтирилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, натижаларнинг назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларининг амалиётга жорий этиш асослари келтирилган, нашр қилинган илмий ишлар ва диссертациянинг тузилиши бўйича маълумотлар берилган.

Диссертациянинг **“Ароматик ва гетероциклик амидлар, нитробензой кислоталарнинг турли комплекс бирикмалари”** деб номланган биринчи бобида нитробензой кислоталари ва уларнинг хосилалари асосида олинган комплексларнинг тузилиши ва уларни назарий квант кимёвий ҳисоблаш турлари ҳақида адабиётлари шарҳи берилган

бажарилган ишларнинг, унда координацион бирикмалар соҳасидаги баъзи бир тушунчалар, уларнинг классификацияси, кристаллографик қийматлари ҳамда тадқиқот объектларининг хоссалари муҳокама қилинган.

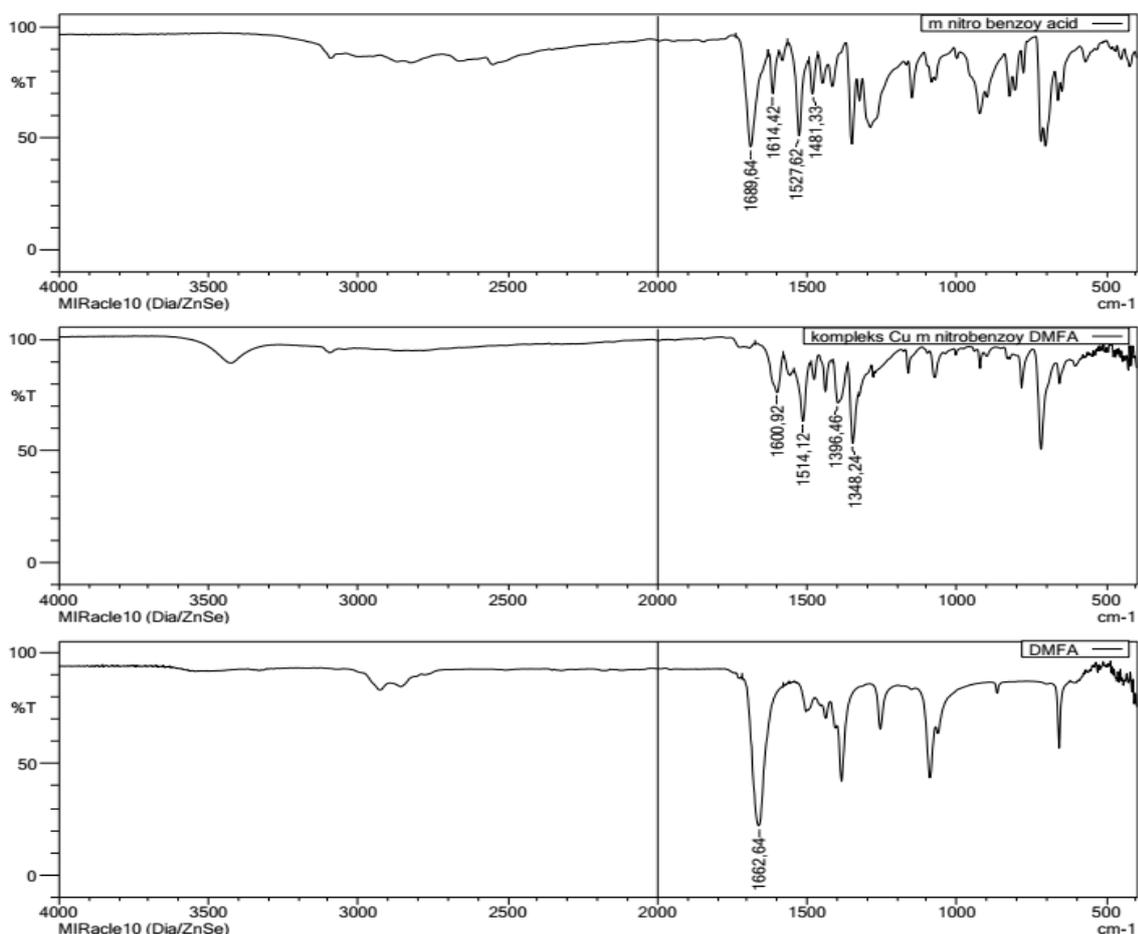
Диссертациянинг **“3-нитро ва 2-бензамидобензой кислоталарининг металлокомплекслари синтези (тажрибалар қисми)”** номли иккинчи боб 3-НБК ва 2-БАБК асосида металлокомплекслар олиш шароитлари, кимёвий реакция тенгламалари ва уларнинг монокристалларини устиришга бағишланган. Бундан ташқари олинган монокристалларни РТТ ёрдамида тахрирлаш усуллари келтирилган

Диссертациянинг **“3-нитро- ва 2-бензамидобензой кислоталари асосида олинган комплекс бирикмалар тузилиши”** деб номланган учинчи бобида 3-нитро ва 2-бензамидобензой кислоталарини ва уларнинг  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ва  $\text{Zn}^{2+}$  тузлари билан янги комплексларини тадқиқотнинг замонавий усуллари ёрдамида тузилиш хусусиятлари, таркиби ҳамда квант кимёвий ҳисоблаш натижалари келтирилган. Тадқиқотлар натижасида 10 та комплекс бирикма синтез қилинди ва 6 тасининг РТТ мос монокристаллари ўстирилиб молекуляр ва кристаллик тузилишлари аниқланди. Синтез қилинган (I)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , (II)  $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$ , (III)  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{L}^2]^{-2}$  (IV)  $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (V)  $[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ва (VI)  $[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  комплексларининг DFT ҳисоблаш натижасида шакллантириладиган (*file.out* ёки *file.log*) файллардан бирикманинг фазовий тузилиши ҳақидаги маълумотлар, атомлардаги зарядлар тақсимооти ( $q_A$ ), молекуляр орбиталларнинг энергиялари ва улардаги атомларнинг улуши, спектрлар, диполь моменти каби кўрсаткичлар тўғридан-тўғри олиниши мумкинлиги аниқланди. Бундан ташқари CrystalExplorer 17.5 дастури ёрдамида Хиршфельд юзаси ва Multivfn дастурида ЭСП (электростатик потенциал) таҳлили оқали молекуланинг локалланиш ва делокалланиш индекслари, LOL (localized orbital localizator), NCI (ноковалент таъсирлар, non-covalent interactions) каби хусусиятларини ўрганилди.

ЗНБК асосида  $\text{Cu}^{2+}$ , DMFA билан  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  комплекс синтез қилинди.

Ушбу комплекс ва эркин лиганд Фурье трансформациясидаги (FT-IR) ИҚ-спектр ёрдамида тавсифланган. ДМФА ИҚ-спектрида (ATR) куйидаги ютилиш чизиқлари мавжуд ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2926, 2856 (-CH,  $\text{NCH}_3$ ), 2780 (C-H, CHO),

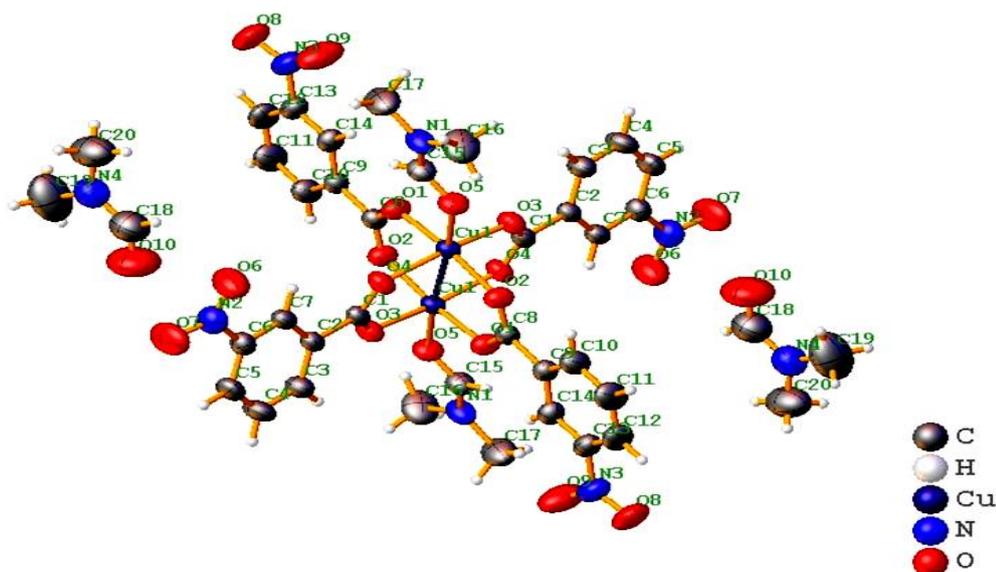
1662 (C=O), 1384 (CH, NCH<sub>3</sub>), 1089 (C-N). 3-НБК ИҚ-спектрида (ATR) қуйидаги ютилиш чизиқлари мавжуд (см<sup>-1</sup>): 3095 (C-H, Ar), 2500–3000 (OH, димер шакл), 1689 (C=O), 1614, 1583 (Ar), 1525, 1350 (-NO<sub>2</sub>), 1288 (C-O, COOH).



**1-расм.**  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  таркибли комплекс ва бошланғич бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари

Комплекс ИҚ-спектрида (ATR) қуйидаги ютилиш чизиқлари мавжуд (см<sup>-1</sup>): 3095 (C-H, Ar), 1600 (C=O), 1556 (Ar), 1514, 1348 (-NO<sub>2</sub>), 1396 (CH, NCH<sub>3</sub>). (1-расм).

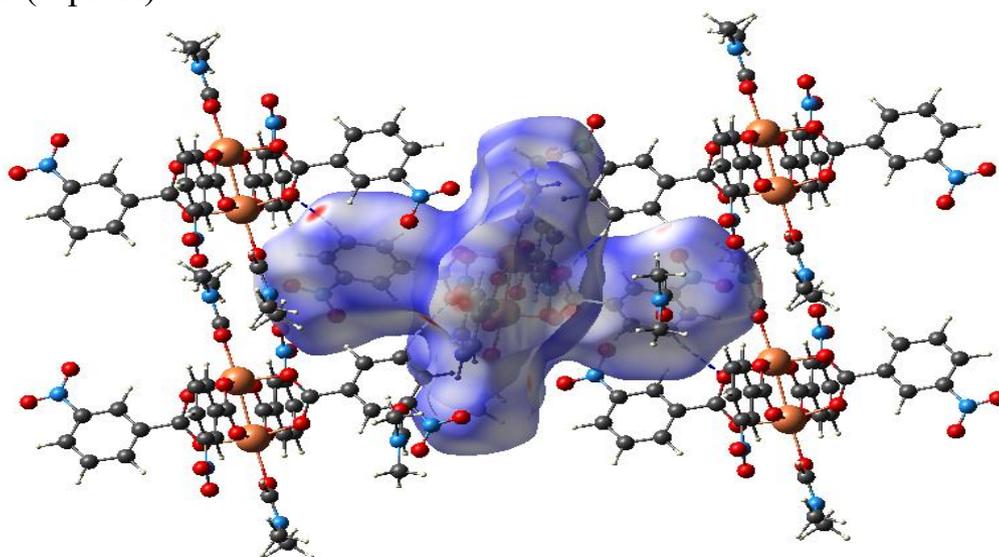
Таркиби  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  бўлган комплекс ДМФАли дисольват ҳолида кристалланди. Комплекс тузилиши марказга симметрик бўлиб, инверсия маркази иккита мис(II) катионлари орасида жойлашган. Асимметрик бирликда битта Cu(II) катиони, иккита 3-нитробензоат лиганди ва 2 та ДМФА молекулалари мавжуд. Кристаллографик мустақил бўлмаган иккита ДМФА молекулалари Cu(II) катионларига координацияланган бўлса, иккита симметрик боғлиқ бўлган сольват молекулалар ташқи сферада жойлашган. Комплекс “эшкак ғилдираги” ёки “Хитой фонарчаси” шаклидаги икки ядроли структурадан иборат. Ҳар қайси Cu(II) катиони 4 та карбоксилат гуруҳининг кислород атомлари ва апикал ҳолатдаги ДМФА молекусининг O5 атоми билан қисман чўзилган квадрат пирамидани шакллантирган. Бузилган октаэдр шаклидаги координацион полиэдрда Cu-Cu масофаси 2.6554(6) Å бўлган қўшни мис(II) катиони ҳисобига тўлдирилади. (2-расм).



**2-расм.**  $[\text{Cu}_2(3\text{-НБК})_4(\text{ДМФА})_2] \cdot (\text{ДМФА})_2$  комплексининг молекуляр структураси. Эллипсоидлар 30% эҳтимоллик билан ва Н атомлари ихтиёрий радиусда ўртачи сфера ҳолатида жойлашган.

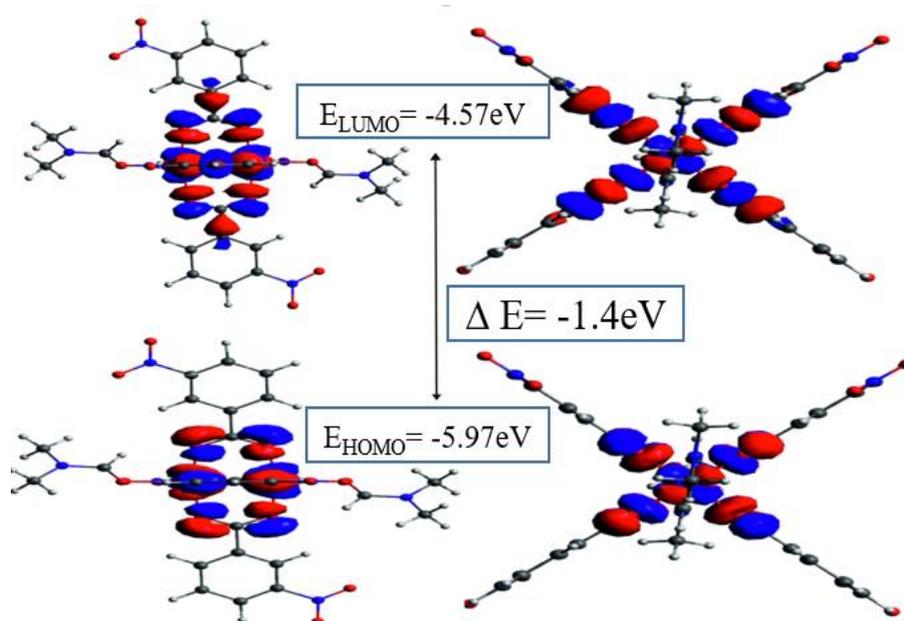
Иккита мустақил лигандларнинг карбоксилат ва ароматик ҳалқа текисликлари орасидаги иккиёкли бурчаклар бир биридан фарқ қилади, яъни  $5.2(3)$  ва  $23.9(3)^\circ$ . Уч ўлчамли структура заиф  $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$  таъсирлар ҳисобига бирлашган ва ароматик ҳалқалар орасидаги  $\pi-\pi$  таъсирлар ҳисобига барқарорлашган. Икки ядроли комплекс молекулалари ўзларининг марказий қисми билан ( $200$ ) га параллел жойлашган.

Мис(II) иони комплексининг тахланишида молекула таркибидаги атомларнинг ўзаро таъсири CrystalExplorer 17.5 дастури ёрдамида Хиршфельд юзасининг таҳлили орқали янада чуқурроқ ўрганилди ва унинг натижаларига кўра комплекс бирикма кристаллидаги ўзаро таъсирларни аниқ кузатиш мумкин. (3-расм).



**3-расм.**  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  комплексининг молекулалараро водород боғлари Хиршфельд юзаси таҳлили

Комплексадаги чегаравий молекуляр орбиталларнинг энергиялари DFT ҳисоблашлар ёрдамида назариянинг B3LYP/def2-TZVP даражасида аниқланди. Чегаравий электрон зичлик (ЧЭЗ) таҳлиллари натижасида ЮБМО ва ҚБМО ларда атомлар улуши қарийб бир хиллиги аниқланди. ЮБМО ва ҚБМО ларда иккала Cu(II) d-орбиталлари улуши мос равишда 58.14% ва 52.72% бўлиши топилди (4-расм).



**4-расм.**  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  комплекс молекуласининг ЮБМО ва ҚБМО билан боғлиқ кўрсаткичлари

Айни шу МОларда 3-НБК (саккизта) кислород атомлари p-орбиталларининг улуши мос равишда 37.15% ва 38.06% бўлади. Иккинчи банд МОда ( $E_{\text{ЮБМО}-1} = -7.0$  эВ) ҳам Cu(II) атомлари d-электронлари улуши (56.74%) катта эканлиги аниқланди. Аммо, иккинчи бўш МО ( $E_{\text{ҚБМО}+1} = -2.74$  эВ) асосан 3-НБК молекуласининг бўшаштирувчи орбиталларидан таркиб топган. Чегаравий МОлар энергияси ва ҳолатлар электрон зичлиги диаграммаси (TDOS) таҳлили ҚБМО энергиясининг ҳамда энергетик тирқишнинг жуда пастлигини кўрсатди (5-расм).



**5-расм.**  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  комплекси атомларидаги умумий заряд тақсимотининг диаграмма кўриниши.

3-НБК нинг сув-этанол аралашмаси мухитида  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ва  $\text{Cd}^{2+}$  ионлари тузлари билан реакциялари асосида металлокомплекслари синтез қилинди ва уларни ИҚ - спектрлари таҳлили амалга оширилди. Эркин ҳолдаги 3-НБК таркибидаги  $\text{C}=\text{O}$  гуруҳининг валент тебранишлари туфайли юзага келган ( $1689 \text{ см}^{-1}$ ) ютилиш чизиғи комплекслар спектрларида қуйи частотали соҳага силжиган бўлиб, **IV**-комплекс бирикмада  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1614 \text{ см}^{-1}$  ва **V**, **VI**, **VII** –комплекс бирикма ИҚ спектрларида  $1604 \text{ см}^{-1}$  соҳаларда кузатилди. Айни гуруҳнинг симметрик валент тебранишларига **IV**, **V** ва **VI** комплекслар учун  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$   $1435 \text{ см}^{-1}$ ,  $1448 \text{ см}^{-1}$ ,  $1435 \text{ см}^{-1}$ ,  $1451 \text{ см}^{-1}$  соҳаларда кузатилиши аниқланди.  $3323 \text{ см}^{-1}$ ,  $3338 \text{ см}^{-1}$  ва  $3350 \text{ см}^{-1}$  соҳаларда елкансимон кўринишдаги ютилиш чизиқлари мавжудлиги комплекс бирикмалар таркибида кристаллизация сув молекулалари борлигидан далолат беради. Бундан ташқари **IV**, **V**, **VI** ва **VII** спектрларида аниқланган  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$  ва  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$  валент тебраниш частоталари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал.

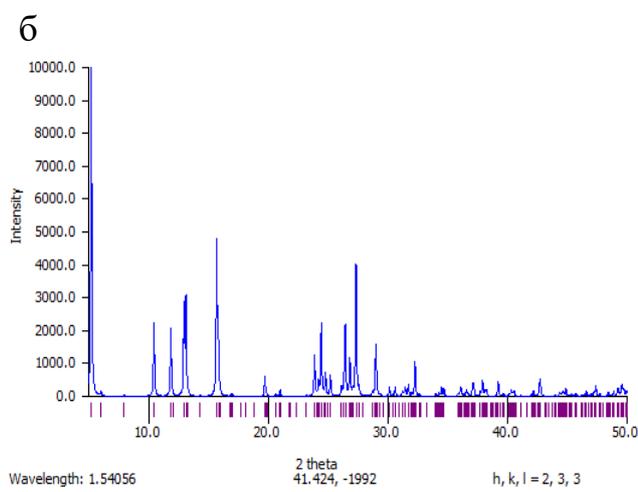
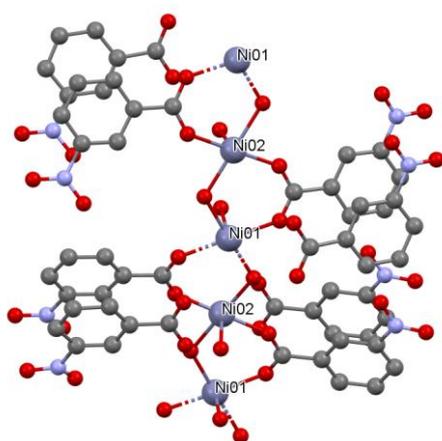
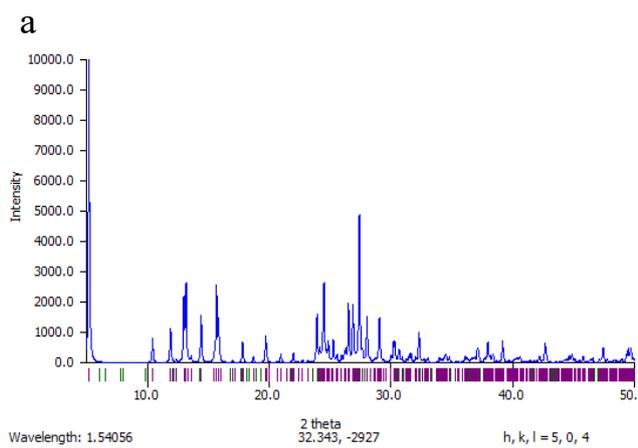
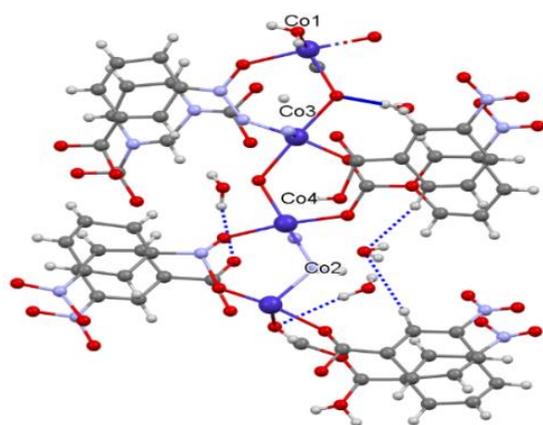
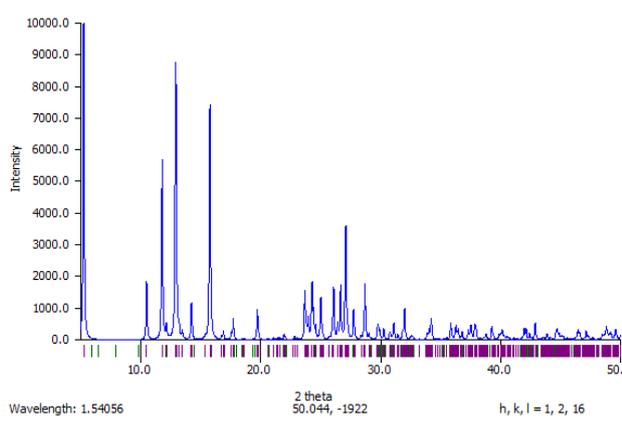
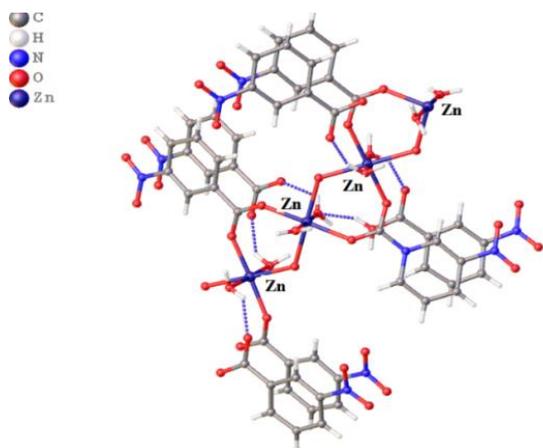
3-Нитробензой кислотасининг  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ва  $\text{Zn}^{2+}$  ионлари билан ҳосил қилган янги комплексларининг ИҚ-спектрларида асосий кимёвий боғланишларга мос келувчи тебранишлар частоталари

	Бирикма	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{COO}^-$ )	$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{COO}^-$ )	$\nu$ ( $\text{C-N}$ )	$\Delta\nu$ $\text{COO}^-$	$\nu$ OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_3$ )	$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{NO}_3$ )
	$\text{HL}^1$ (3-НБК)	1684		1286			1525	1350
<b>IV</b>	$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1614	1435	1271	179	3329	1525	1346
<b>V</b>	$[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1604	1448	1276	156	3332	1519	1365
<b>VI</b>	$[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1604	1435	1271	169	3350	1525	1344
<b>VII</b>	$[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1605	1451	1290	153	3338	1525	1363

3-НБК нинг  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  ва  $\text{Ni}(\text{II})$  ионлари билан комплексларининг рентгенограмма ва ИҚ-спектрлари диссертация иловасида келтирилган. Бу олинган натижалар асосида улар ўзаро изоструктурвий тузилишга эга эканлиги аниқланди.

РТТ натижаларига кўра синтез қилинган комплексларнинг кристалл тузилишлари изоструктурвий бўлиб, бунда ҳар бир металл катиони иккита 3-НБК аниони ва тўртта сув молекуласи билан координацияланган. Бундан ташқари ташқи координацион сферада иккита 3-НБК ва иккита сув молекуласи жойлашган бўлиб, улар таркибини  $[\text{M}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кўринишидаги умумий формула билан ифодалаш мумкин. (6-расм).

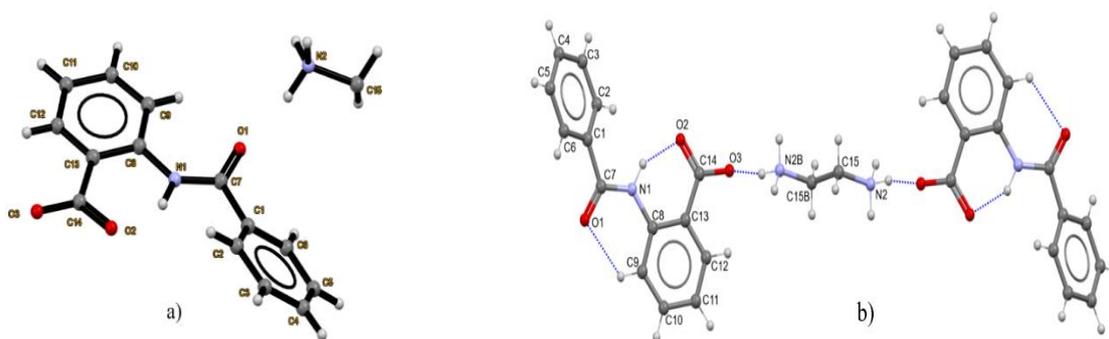
2-Бензамидобензой кислотасининг диаминобирикмалар билан органик тузини синтез қилиш бўйича тадқиқотлар олиб борилди. Шу мақсадда 2-БАБКнинг 1,2-этилендиаммонийли тузининг  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_3]^-_2$  таркибли монокристаллари этанол эритмасидан секин буғлатиш усулида ўстирилди (7-расм).



**В**

**6-расм.** Zn(II)-(а), Co(II)-(б) ва Ni(II)-(в)лар билан олинган комплекслар кристалл тузилишлари ва рентгенограммалари

Ҳар бир 2-бензамидобензоат анионларида 2 та ички молекуляр Н-боғ мавжуд бўлиб, узунлиги 2.608(2) Å бўлган N1-H1···O2 ва узунлиги 2.863 (2) Å бўлган C9-H···O1 боғлардан иборат (2-жадвал).



7-расм.  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-}_2$  органик тузи а) элементар ячейканинг асимметрик қисми, б) тузнинг супрамолекуляр тузилиши

2-жадвал.

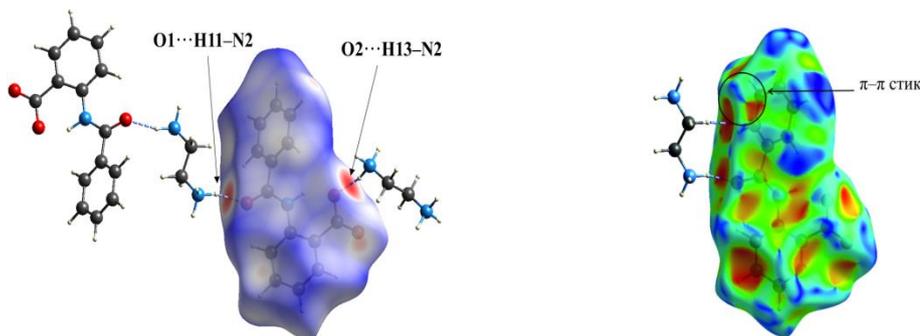
$[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-}_2$  комплекси таркибидаги водород боғлар масофаси (Å) ва бурчаклари (°)

D—H···A	D—H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D—H···A, °
N1—H1 ... O2	0.90(2)	1.81(2)	2.608(2)	146.8(19)
N1s—H1A ... O1	0.94(2)	1.89(2)	2.807(2)	165(2)
N1s—H1B ... O3 <sup>i</sup>	0.98(2)	1.76(2)	2.729(2)	170(2)
N1s—H1C ... O2 <sup>ii</sup>	0.94(2)	1.84(2)	2.753(2)	163(2)
C2s—H2B ... O3 <sup>iii</sup>	0.97	2.59	3.315(2)	131
C6—H6 ... O3 <sup>iii</sup>	0.93	2.50	3.319(2)	147
C9—H9 ... O1	0.93	2.25	2.863(2)	123

Симметрия кодлари:

(i)  $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

Туз ҳолидаги ушбу  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-}_2$  комплекс бирикмада атомлар юзаси ичидаги ва ташқарисидаги атомлар билан яқин таъсирлашиши учун юза майдони тури бўйича Хиршфельд юзаси таҳлили билан бармоқ излари умумий майдони ўрганилди.

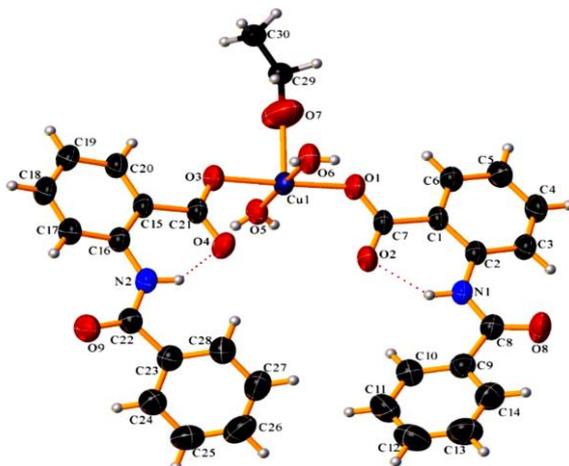


8-расм.  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-}_2$  комплекснинг шартли бирликлари (чапда)  $d_{norm}$  ни ифодаловчи, (ўнгда) *Shape Index* ни ифодаловчи Хиршфильд юзаси кўриниши

Хиршфельд юзасига  $C \cdots C$  таъсирлар ҳам ўзининг 4,1% кичик ҳиссасини қўшиб, қизил ва кўк рангли учбурчак шакли (8-расм) ҳосил қилган. Бу ҳолат

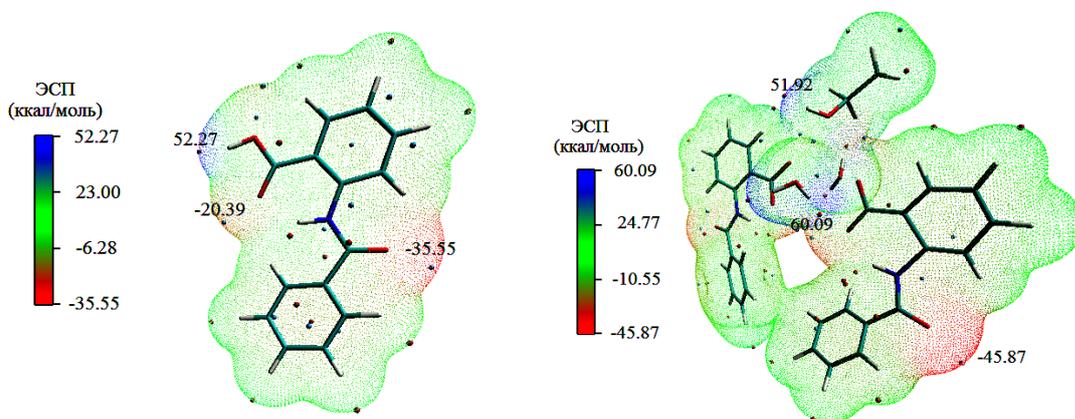
кристал кадоқдаги  $\pi$ - $\pi$  (стик) тахланиш ўзаро бензол ҳалқаларининг таъсирлашишини кўрсатади (8-расм, ўнгда).

Мис(II) ионининг 2-бензамидобензой кислотаси ва этанол иштирокидаги  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  таркибли комплекси синтез қилинди ва унинг кристаллографик жиҳатлари ўрганилди. Олиб борилган РТТ натижаларига кўра бензол (C1–C6 ва C15–C20) ҳалқалари бир-бирига нисбатан параллел эмаслиги ва унинг кўшни COO-гуруҳлари мос равишда  $5.455^\circ$ ,  $8.861^\circ$  ва  $3.652^\circ$  бурчакларни ҳосил қилганлиги,  $\text{CuO}_4$  асосдаги металл атоми базавий ҳолатидан  $4,581^\circ$ га кўтарилгани, O1–Cu–O7 ва O3–Cu–O7 ( $83,978^\circ$  и  $94,427^\circ$ ) бурчаклар эса пирамида чўққисининг (O7) атомлари силжишига олиб келганлиги аниқланди (9-расм).



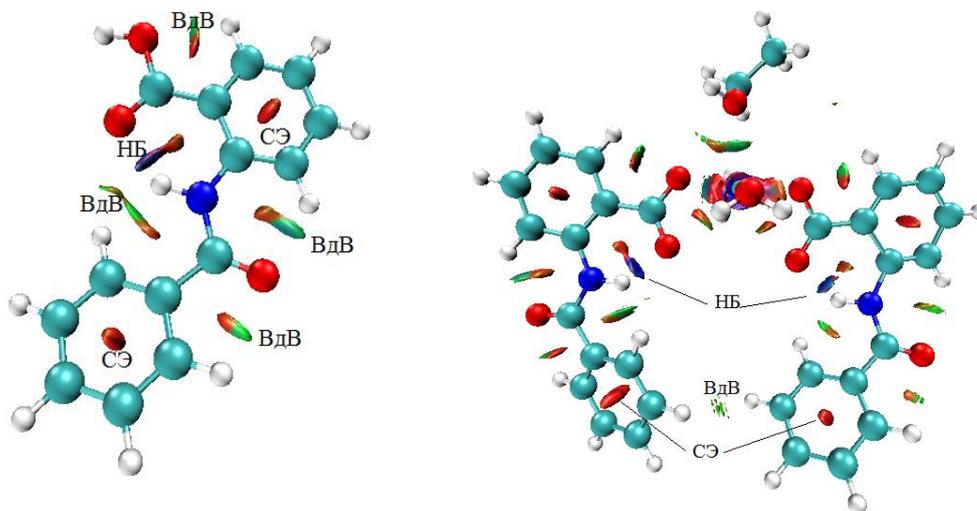
**9-расм.**  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$ нинг молекуляр тузилиши. Новодород атомларнинг эллипсоидлари жойлашиши 50 % эҳтимоллик билан келтирилган (C29 ва C30дан ташқари)

Лиганд молекуласида электронга тақчил марказ COOH гуруҳи Н атоми атрофида локаллашган. Электронга бой марказ эса амид карбонил гуруҳи О атоми атрофида локаллашган (10-расм, чапда). Комплекс молекуласида электронга тақчил марказ сув ва этанол Н атомлари атрофида локаллашган. Электронга бой марказ эса амид карбонил гуруҳи О атоми атрофида локаллашган. Комплекс молекуласида иккала марказ катталиклари сезиларли ошган (10-расм, ўнгда).



**10-расм.**  $[\text{Cu}(\text{БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  комплекс бирикмасидаги атомларнинг ЭСП сатҳи максимум ва минимумлари

Электронга бой марказ эса амид карбонил гуруҳи О атоми атрофида локаллашган. Комплекс молекуласида электронга тақчил марказ сув ва этанол Н атомлари атрофида локаллашган. Электронга бой марказ эса амид карбонил гуруҳи О атоми атрофида локаллашган. Комплекс молекуласида иккала марказ катталиклари сезиларли ошган.



**11-расм.** 2- БАБК ва  $[\text{Cu}(\text{БАБК})_2 (\text{H}_2\text{O})_2 \text{EtOH}]$  комплекс бирикмасидаги ноковалент таъсирлашувлар. СЭ-стерик эффект, ВдВ- Ван-дер-Ваальс таъсирлашув ва ВБ-водород боғлар.

Ноковалент таъсирлашувлар таҳлили лиганд молекуласида стерик эффект (СЭ), Ван-дер-Ваальс (ВдВ) таъсирлашув ва водород боғ (ВБ) мавжудлигини кўрсатди. Ушбу таъсирлашувлар комплекс молекуласида ҳам сақланиб қолиши аниқланди (10-расм).

**Комплексларнинг биологик фаоллиги** Синтез қилинган комплекс бирикмалар таркибидаги лигандлар (3-НБК, 2-БАБК) ва металл ион ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) ларининг биокимёвий хоссаларидан келиб чиққан ҳолда уларнинг турли, бактерияларга қарши фаоллиги тадқиқ этилди. Комплекс бирикмалар намуналарининг бактерияларга қарши фаоллиги “чуқурчали диффузион агар” методи билан ўрганилди. Антибактериал скринингги учун грамм мусбат бактериялар (*Staphylococcus aureus*-91, *Bacillus subtilis* – 5), грамм манфий бактериялар (*Escherichia coli*- 221 ва *Pseudomonas aeruginosa* – 225) ва микроскопик замбуруғ - *Candida albicans*-247 тест намуналаридан фойдаланилди. Маданий тестлар ЎзРФА Микробиология институти Микроорганизмлар коллекцияси лабораториясидан олинди ва шу лаборатория ходимлари томонидан тажрибалар олиб борилди.

Комплексларнинг антибактериал фаолликларини ўрганиш ва улар натижаларини биологик ва координацион бирималар кимёси нуқтаи-назаридан таҳлил қилиш натижаларига кўра, дастлабки металл ионлари тузлари ва лигандларга нисбатан уларнинг металлкомплекслари  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(\text{DMFA})_2] \cdot (\text{DMFA})_2$  *Bacillus subtilis*-5 ва  $[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_4$  *Staphylococcus aureus*-91 грамм мусбат бактерияларга қарши юқори антибактериал фаолликни намоён қилиши аниқланди. Металлокомплекслар антибактериал фаолликларининг юқорилиги асосан металл ионлари ва улардан

комплекс бирикмалар ҳосил бўлганда юзага келадиган координацион синергетик антибактериал фаоллик натижаси эканлиги исботланди (3-жадвал).  
3-жадвал.

Синтез қилинган комплекс бирикмалар намуналарининг айрим микроорганизмларга нисбатан антибактериал фаоллигини ўрганиш натижалари

№	Антибактериал фаоллиги тадқиқ қилинган моддалар (20 mmol)	Антибак териал фаол лик*, а.ф. (мм)	Ингибирлаш зонаси (мм)			
			Грамм манфий		Грамм мусбат	
			Escheri- chia coli-221	Pseudo- mo- nas aerugi- nosa-225	Staphylo- coccus aureus-91	Bacillus subtilis-5
1	$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(\text{DMFA})_2] \cdot (\text{DMFA})_2$	$\text{CuL}^1$	30,0	32,0	35,0	40,0
2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuX}$	22,0	24,0	32,0	28,0
3	$\text{L}^1$	$\text{L}^1$	3	1	0,8	1,5
<b><math>\Delta \text{а.ф. CuL}^1 = \text{а.ф. CuL}^1 - (\text{а.ф. CuX} + \text{а.ф. L}^1)</math></b>			<b>5,0</b>	<b>7,0</b>	<b>2,2</b>	<b>10,5</b>
4	$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{NiL}^1$	24,0	18,0	20,0	18,0
5	$\text{NiSO}_4 \text{ mMol}$	$\text{NiX}$	11,0	8	0,8	6
<b><math>\Delta \text{а.ф. NiL}^1 = \text{а.ф. NiL}^1 - (\text{а.ф. NiX} + \text{а.ф. L}^1)</math></b>			<b>10,0</b>	<b>9,0</b>	<b>18,4</b>	<b>10,5</b>
6	$[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{CoL}^1$	25,0	25,0	38,0	33,0
7	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoX}$	22,0	23,0	20,0	26,0
<b><math>\Delta \text{а.ф. CoL}^1 = \text{а.ф. CoL}^1 - (\text{а.ф. CoX} + \text{а.ф. L}^1)</math></b>			<b>0,0</b>	<b>1,0</b>	<b>17,2</b>	<b>5,5</b>

\* $\Delta \text{а.ф. ML}^1$  – комплекс бирикманинг координацион синергетик антибактериал фаоллиги (M=Cu, Ni, Co)

## ХУЛОСАЛАР

1. Илк бор 3-Нитробензой ва 2-бензамидобензой кислоталарининг биометаллар иштирокида 10 та янги комплекс бирикмалари синтези амалга оширилди. Синтез қилинган бирикмалардан 6 тасининг РТТга яроқли монокристаллари ўстирилди. РТТ ёрдамида уларнинг молекуляр ва кристалл тузилишлари аниқланди ҳамда бирикмаларнинг тузилиши янги моддалар сифатида Кембридж кристаллографик маълумотлар базасига киритилди.

2.  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  ва  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  таркибли моно ва биядроли мис(II)ионининг аралаш лигандли комплексларида Ян-Теллер эффекти ва 2-БАБК анионининг монодентат, 3-НБК анионининг бидентат кўприксион координацияланиши сабабли тетрагонал-пирамида ва тетрагонал-бипирамида тузилишли комплекслар ҳосил бўлиши кўрсатиб берилди. Бу комплексларнинг ҳосил бўлишида эритувчилар таркиби ва табиати муҳим аҳамиятга эгаллиги кўрсатиб берилди.

3. 3-Нитробензой кислотасининг  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ва  $\text{Zn}^{2+}$  ионлари билан комплекс бирикмаларида металл атомлари бир хил октаэдрик тузилишли,  $[\text{MO}_6]$  таркибли координацион қуршов ҳосил қилинганлиги аниқланиб, уларнинг кристалл тузилишлари изоструктурали эканлиги кўрсатиб берилди. Бу изоструктурали комплексларда молекулаларнинг ўзаро таъсирлашиш

потенциал энергиялари металл ионларининг табиатига боғлиқ ҳолда қуйидаги тартибда камайиб бориши аниқланди:  $E(\text{Cu}^{2+}) > E(\text{Co}^{2+}) > E(\text{Zn}^{2+}) > E(\text{Ni}^{2+})$ .

4. РТТ натижалари асосида  $[\text{Cu}(\text{2-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  комплекс бирикмасида марказий ион умумий металҳалқага эга бўлмасида, унинг тетрагонал пирамида қуршовли координацион сферасидаги сув молекулари ва карбоксилат лигандларнинг координацияда иштирок этмаган О, N ва Н, С атомлари воситасида қўшимча квазихелат ва унга туташ 6 аъзоли ҳалқалар ҳосил бўлиши туфайли барқарор супрамолекуляр тузилишли кристалл модда ҳосил қилиши исботланди.

5. Комплексларнинг, асосан тетрагонал пирамида кўринишидаги бирикмаларнинг, конформациясини квант кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблашда РМ7/DFT комбинацияси мақбул келиши аниқланди. Металл комплексларда электрон тузилишни ифодаловчи кўрсаткичлар ҳисобланганда, лигандга нисбатан комплексда электронга тақчил ва электронга бой марказларнинг ҳам фаоллашиши аниқланди.

6. Синтез қилинган комплекс бирикмалар кристалл структураларининг Хиршфельд юзаси таҳлили натижаларига кўра 3-НБК ва I комплексда (таркибида  $\text{NO}_2$  ўрнинбосари мавжудлиги)  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  таъсирлашувлари улушлари (ўртача 40 %) юқорироқ бўлиб,  $\text{H}\cdots\text{H}$  таъсирлашувларининг улушлари эса (ўртача 22%) камроқ улушни ташкил қилиш, ҳамда 2-БАБК нинг II ва III металлокомплексларининг  $\text{H}\cdots\text{H}$  таъсирлашувлари (ўртача 45%) юқорироқ,  $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$  таъсирлашишларнинг улуши (ўртача 20%) камроқ улушни ташкил қилиши аниқланди.

7.  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ва  $\text{Cu}^{2+}$  ионларининг 3-нитробензой кислотаси асосида синтез қилинган биядроли металлокомплекс бирикмалари, алоҳида лиганд ва металл-иони тузларининг биологик фаоллиги ўрганилиб, уларнинг грамм мусбат бактерияларга нисбатан самарали антимиқроб фаол моддалар эканлиги ва бу хоссалари 3-НБК < металл тузлари < металлокомплекслар тартибида ортиб бориши аниқланди. Металлокомплексларнинг антибактериал фаоллиги юқорилиги асосан металл ионлари ва улардан комплекс бирикмалар ҳосил бўлганда юзага келадиган координацион синергетик антибактериал фаоллик натижаси эканлиги исботланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.К.72.01  
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПРИ  
БУХАРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

---

**ИНСТИТУТ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ЗИЯЕВ МАВЛОНБЕК АБДУМАЖИТОВИЧ**

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА РАЗЛИЧНЫХ  
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3-НИТРО- И 2-  
БЕНЗАМИДОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ**

**02.00.01-Неорганическая химия**

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

**Бухара – 2022**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2020.2 PhD/К298.

Диссертация выполнена в институте Биоорганической химии АН РУз.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета по адресу ((www.buxdu.uz.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziynet.uz.

Научный руководитель:	<b>Ибрагимов Бахтияр Туляганович</b> доктор химических наук, академик
Официальные оппоненты:	<b>Шарипов Хасан Туропович</b> доктор химических наук, профессор <b>Мардонов Уктам Мардонович</b> кандидат химических наук, доцент
Ведущая организация:	<b>Андижанский государственный университет</b>

Защита диссертации состоится «16» 07 2022 года в «10<sup>00</sup>» часов на заседании Научного совета Phd.03/30.12.2019.K.72.01 при Бухарском государственном университете. (Адрес: 200117, г. Бухаре, ул. Мирзо Иқбол 11. БухГУ, Тел.: (99865) 212-29-14; факс: (99865) 221-26-12, e-mail: bsu\_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в информационно ресурсном центре Бухарского государственного университета за №46, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (200117, Бухара, Библиотека БухГУ. Тел.:((99865) 246-67-71).

Автореферат диссертации разослан «30» 06 2022 года,  
(протокол рассылки № 5 от «30» 06 2022 года.

  
**Б.Б. Умаров**  
Председатель Научного совета по  
присуждению ученой степени,  
д.х.н., профессор

  
**К.Г. Авезов**  
Ученый секретарь Научного совета  
по присуждению ученой степени,  
PhD, доцент

  
**М.Р. Амонов**  
Председатель Научного семинара  
при Научном совете по  
присуждению ученой степени,  
д.т.н., профессор



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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В результате развития мировой науки и техники в медицине на основе комплексных соединений разрабатываются новые виды лекарственных препаратов с антимикробными, противораковыми и антигельминтными действиями. Кроме того, в сельском хозяйстве, металлокомплексные соединения используются в качестве биостимуляторов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур, фунгицидов и других ядохимикатов. Наличие биометаллов в составе комплексных соединений, сохранение различных биологически активных функциональных групп лигандов, высокоэффективное действие их в очень низких концентрациях в растворах, обуславливает актуальность получения новых комплексных соединений с высокой биологической активностью.

В мировом масштабе уделяется внимание на определение оптимальных условий синтеза биометаллсодержащих комплексных соединений, изучение свойств комплексообразования с биометаллами в зависимости от строения лигандов. Известно, что эффективность двух и более соединений в составе используемых на практике химических веществ значительно выше, чем в индивидуальном соединении, т.е. наблюдается синергизм. Поэтому важно синтезировать и определить активность разнолигандных биоактивных комплексов, содержащих различные химические соединения.

Для лечения заболеваний, угрожающих жизни человека, растительному и животному миру в нашей республике необходимо создать лекарственные препараты и различные биологически активные средства, а также определить их структуру и изучить механизмы действия.

В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «Дальнейшее развитие фармацевтической отрасли, улучшение обеспечения населения и медицинских учреждений по доступным ценам, качественными лекарственными средствами»<sup>1</sup>. В связи с этим, является важным целенаправленные научно-практические исследования по изучению молекулярных и кристаллических строений производных бензойной кислоты с несколькими видами биологической активности, их взаимосвязи «структура-биоактивность», специфики синтеза, строения и реакционной способности новых производных неорганических веществ, а также по созданию веществ с новыми функциональными группами.

Данное исследование проведено в рамках задач поставленных в Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», ПП от 10 апреля 2019 года «О дальнейших мерах по ускоренному развитию фармацевтической отрасли республики в 2019-2021 гг.» Результаты данного диссертационного исследования в определенной мере послужат реализации задач, поставленных в Постановлении № 5703 от 2 марта

---

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

2020 г. «Год науки, просвещения и развития Цифровой экономики», ПП-5953 и других нормативных актов, связанных с данной деятельностью.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий в республике: VII «Химические технологии и нанотехнологии».

**Степень изученности проблемы.** Во многих научных лабораториях мира проводились научные исследования органических кислот, содержащих карбоксильную группу и их различных производных. В этом направлении проводятся научные исследования такими учеными, как К.Картик, Дж. Кайзер, М.А. Кадир, К.А. Яссал, А. Кармакар, Б.Р. Шринивасан., Т.С. Искендеров и др.

Исследованиями по синтезу металлокомплексов 3-нитробензойной и 2-бензамидобензойной кислот и изучением их строения с помощью РСА занимаются ученые Ганнанского нормального университета (Китай) и Университета Индианы (США). Исследования ученых из Рейн-Вестфальского Технического Университета (Ахен, Германия) и членов группы профессора Бернского университета Дж. Хуллигера (Швейцария) по изучению биологической активности металлокомплексов заслуживает внимания.

Среди ученых нашей республики последователи научной школы академика Н.А. Парпиев, Х.Т. Шарипов, А.А. Шабилалов, Ш.А. Кадилова, Б.Б. Умаров, З.Ч. Кадилова, Ш.Ш. Даминова, и Ш.Х. Абдуллоев группа занимаются синтезом комплексных соединений с ионами различных металлов, определением их строения и изучением их свойств. Последние годы в Институте биоорганической химии академиком Б.Т. Ибрагимовым и его учениками синтезированы более 400 комплексных соединений, изучена динамика зависимости кристаллизации от температуры.

Хотя основное содержание и суть многих исследований заключается в изучении теоретических и практических аспектов связи «состав-структура-свойство» между строением и биологической активностью веществ, но они не в полной мере отражают существующие проблемы в этой области.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.**

Диссертационное исследование выполнено в рамках фундаментального проекта Ф7-Т048 Института биоорганической химии АН РУз им. О.С. Садыкова «Изучение комплексообразования некоторых биологически активных низкомолекулярных органических веществ с универсальными клатратогенами и микроэлементами, а также их мембранной активности, с целью получения новых супрамолекулярных материалов» (2012-2016 гг.).

**Цель исследования.** Синтез комплексных соединений 3-нитробензойной кислоты и 2-бензамидобензойной кислоты с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и этилендиамином, определение кристаллической и молекулярной структур квантово-химическим методом и рентгеноструктурным анализом (РСА).

**Задачи исследования:**

синтез смешаннолигандных комплексных соединений 3-нитро- и 2-бензамидобензойных кислот с биометаллами и этилендиамином;

идентификация состава и строения новых синтезированных соединений физико-химическими методами исследований;

выращивание монокристаллов, синтезированных комплексов и определение их молекулярной и кристаллической структур методом РСА;

определение биологической активности новых синтезированных комплексных соединений;

проведение анализа поверхности Хиршфельда с использованием программного обеспечения CrystalExplorer с использованием файла CIF, полученного методом РСА;

выполнение квантово-химических расчетов теории функционала плотности (ТФП) различными методами в программе ORCA, для определения распределения заряда, электронной плотности и реакционной способности атомов молекул лигандов и новых синтезируемых комплексных соединений на их основе;

**Объектами исследования** выбраны 3-нитро- и 2-бензамидобензойные кислоты, этилендиамин, диметилформамид и соли металлов:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ .

**Предметом исследований** является синтез и определение состава новых комплексных соединений, их кристаллической структуры, физико-химических и биологических свойств.

**Методами исследования** является РСА, ИК-спектроскопия, квантово-химические вычисления, пакет программа прикладных для определения кристаллической структуры: WinGX, Olex, Mercury, PLATON, XP, SHELXS, SHELXL, ORCA, CrystalExplorer.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

на основе выбранных производных бензойной кислоты впервые синтезировано 10 новых координационных соединений, из них для шести выращены монокристаллы и определены кристаллические структуры методом РСА;

обнаружена монодентатно- и бидентатно-мостиковая координация анионов 2-БАБК и 3-НБК, соответственно, в моно- и биядерных комплексах иона меди(II) со смешанным лигандом  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  и  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ ;

Результатами рентгеноструктурного анализа доказано, что в комплексном соединении  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  центральный ион находясь в тетрагонально-пирамидальном окружении без металлоциклического координационного узла, образует кристаллическое вещество супрамолекулярного строения с дополнительными квазихелатными и примыкающими к ним сочлененными шестичленными циклами посредством водородных связей с участием не координированных атомов О, N карбоксилатных лигандов и воды.

определены и проанализированы геометрия синтезированных комплексных соединений, типы внутренних и межмолекулярных

взаимодействий, их энергии на основе различных приложений: Mercury, Olex, PLATON, XP;

определено, что ионы и комплексы металлов являются эффективными антимикробными активными веществами против грамм положительных бактерий, и выявлено, что увеличение активности происходит в порядке 3-НБК < соли металлов < комплекс металлов.

#### **Практические результаты исследования.**

разработаны оптимальные условия выращивания монокристаллов и разделения одно- и разнолигандных моно и биядерных комплексных соединения звеньев различных ионов 3d- металлов с 3-нитро- и 2-бензамидобензойными кислотами;

определены условия получения монокристаллов, пригодных для РСА, из соответствующих растворителей;

определены геометрия молекул в кристаллических структурах, конформация, внутри- и межмолекулярные взаимодействия, ИК-спектры, поверхность Хиршфельда и результаты DFT анализа;

выявлено высокая доля координационной синергетической активности ионов металлов и комплексов, на основе изучения биологических свойств биядерных комплексов 3-НБК с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Достоверность результатов исследования** подтверждается тем, что выводы о составе и строении соединений, синтезированных с помощью современных методов исследования, доказываются химическим анализом, ИК-спектроскопией, квантово-химическими расчетами, а также подтверждаются методом РСА, который является абсолютным методом определения строения кристаллических веществ.

#### **Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в получении монокристаллов комплексов 3d-нитро- и 2-бензамидобензойных кислот с 3d-переходными ионами металлов, определении внутри- и межмолекулярных взаимодействий, в анализе площади молекулярной поверхности потока электронной плотности в структуре, в результатах расчетов и в объяснении особенностей их структур методом РСА, ТФП и анализа поверхности Хиршфельда.

Разработаны методы синтеза комплексных соединений 3-нитро- и 2-бензамидобензойных кислот с ионами  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$ , применено связь между строением и свойствами комплексных соединений для получения новых комплексов. Синтезированные комплексные соединения исследовали на ингибирование грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus-91*, *Bacillus subtilis-5*, грамотрицательных бактерий *Escherichia coli-221* и *Pseudomonas aeruginosa-225*. Биядерные комплексы 3-НБК с  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  проявляют антимикробные свойства в отношении гамма-положительных бактерий, что объясняется усилением координационной синергетической активности ионов и комплексов металлов.

**Внедрение результатов исследования.** На основании научных результатов о кристаллической структуре новых комплексных соединений,

полученных в присутствии биометаллов с 3-нитро- и 2-бензамидобензойными кислотами:

результаты рентгеноструктурного анализа трех новых синтезированных комплексов включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (Cambridge Crystallographic Data Center) №964039 от 1 октября 2013 г., №2033596 от 23 сентября 2020 г., №2036680 от 20 октября 2021 г., что позволяет их использовать для анализа геометрических молекулярных характеристик других подобных соединений;

данные о кристаллическом строении синтезированных комплексов использованы в фундаментальном проекте Ф7-Т048 Института биоорганической химии АН РУз им. О.С. Садыкова «Изучение комплексообразования некоторых биологически активных низкомолекулярных органических веществ с универсальными клатратогенами и микроэлементами, а также их мембранной активности, с целью получения новых супрамолекулярных материалов» (2012-2016 гг.). (справка Академии наук Республики Узбекистан от 9 сентября 2021 г. №4/1255-2459). В результате, имелось возможность получения новой полиморфной модификации и комплекса 2-бензамидобензойной кислоты и органической соли этилендиамина  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3^-]_2$ , и определения пространственного строения данного комплекса, строения и механизма действия водородных связей в органической соли, также открыта возможность создания новых лекарственных препаратов на основе принципа взаимосвязи “структура-биоактивность”.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были представлены и обсуждены на 4-х конференциях, в том числе на 2-х международных и 2-х республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, из них 5 научных статей опубликованы в научных журналах, из которых, 2 - в республиканских и 3 - в зарубежных журналах.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации составил 117 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность диссертации, обозначены цель, задачи, а также объекты и предмет исследования. Вместе с этим, приведено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, раскрыты теоретическая и практическая значимость полученных результатов, внедрение результатов исследования в практику, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Ароматические и гетероциклические амиды, различные комплексные соединения нитробензойных кислот» приведены литературный обзор по строению комплексов на основе нитробензойных кислот, их производных и видам теоретических квантовых химических расчетов.

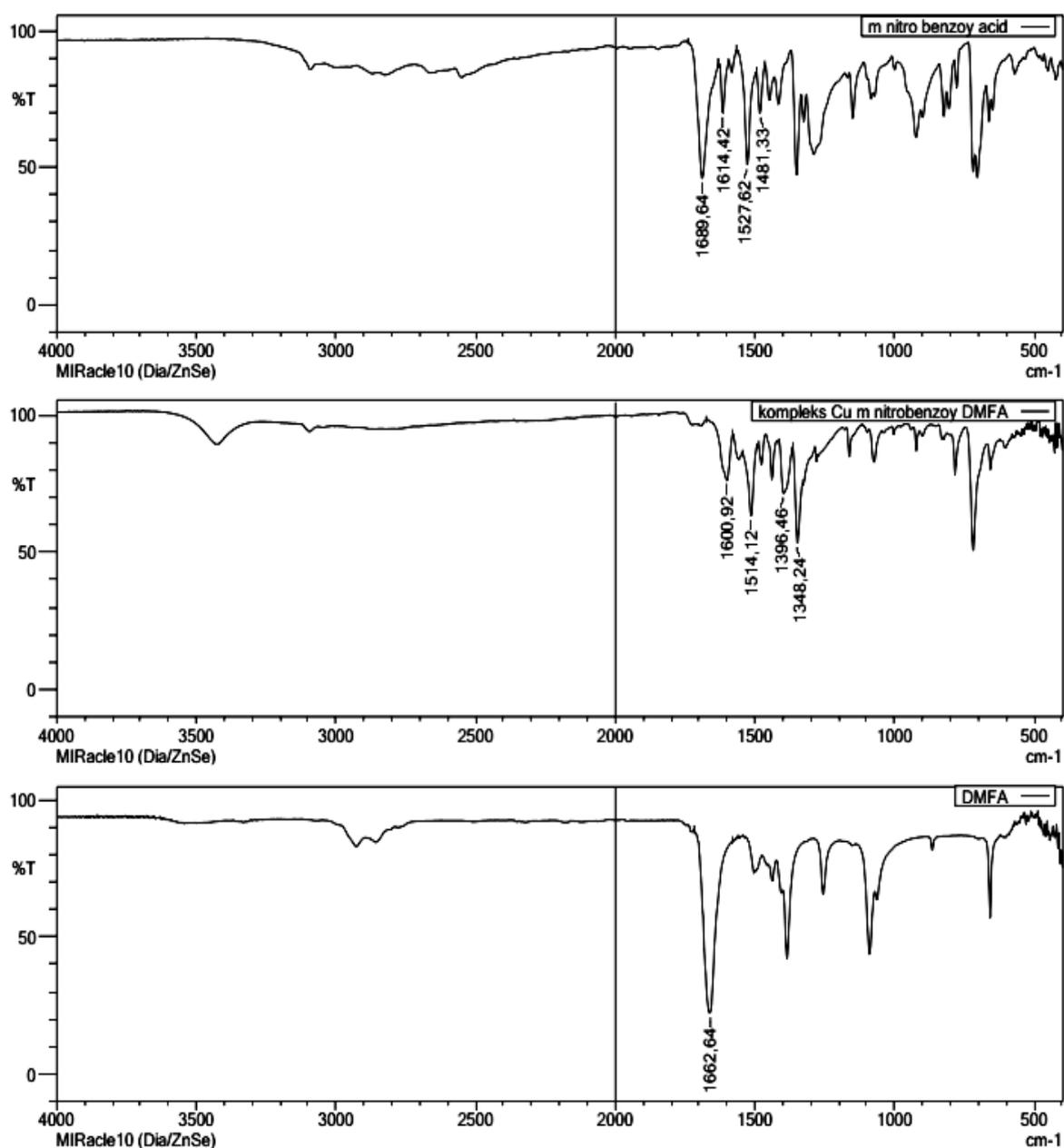
обсуждаются некоторые понятия в области координационных соединений, их классификация, кристаллографические значения, а также свойства объектов исследования.

Вторая глава диссертации «Синтез металлокомплексов 3-нитро- и 2-бензамидобензойных кислот (экспериментальная часть)» посвящена условиям получения металлокомплексов на основе 3-НБК и 2-БАБК, уравнениям химических реакций, а также условиям выращивания их монокристаллов. Кроме того, приведены методы редактирования полученных монокристаллов методом РСА.

В третьей главе диссертации "**Строение комплексных соединений на основе 3-нитро- и 2-бензамидобензойных кислот**" приведены особенности строения новых комплексов 3-нитро- и 2-бензамидобензойных кислот и их солями  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с помощью современных методов, состав а также результаты квантово-химических расчетов. В результате исследования были синтезированы 10 комплексных соединений и определена молекулярная и кристаллическая структура выращенных монокристаллов 6 из них методом РСА. Было определено возможность получения напрямую данные о пространственной структуре синтезированных соединений (**I**)  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ , (**II**)  $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$ , (**III**)  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{L}^2]^-_2$  (**IV**)  $[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (**V**)  $[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и (**VI**)  $[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L}^1)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сформированных в результате DFT-расчетов комплексов (file.out или file.log), распределение зарядов в атомах (qA), энергия молекулярных орбиталей и доля атомов в них, спектров, таких показателей, как дипольный момент. Кроме того, были изучены с помощью программы CrystalExplorer 17.5 поверхность Хиршфельда и на программах Multivfn анализ ЭСП (электростатический потенциал), LOL (localized orbital localizator), NCI (нековалентные эффекты, non-covalent interaction) индексы локализации и делокализации молекулы.

На основе 3НБК, из  $\text{Cu}^{2+}$  с ДМФА синтезирован комплекс  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ .

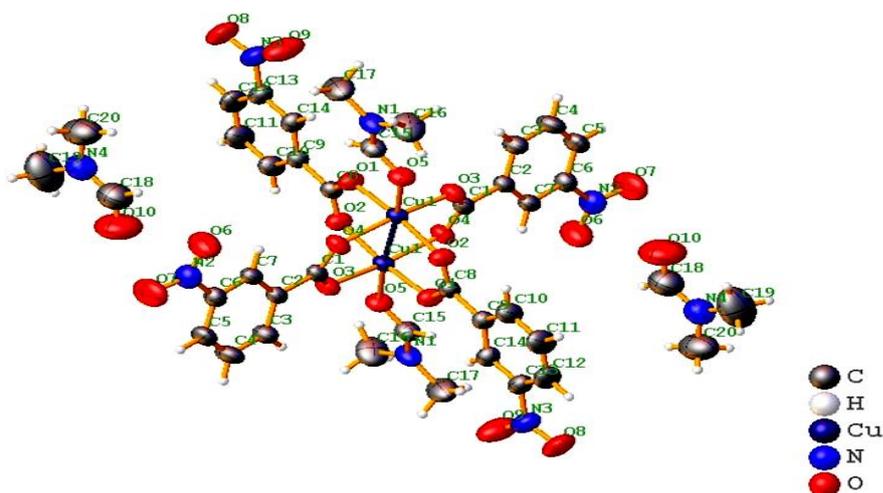
Этот комплекс и свободный лиганд был охарактеризован с использованием ИК-спектра в трансформации Фуре (FT-IR). В ИК (ATR) спектре ДМФА имеются следующие линии поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2926, 2856 (C-H,  $\text{NCH}_3$ ), 2780 (C-H, CHO), 1662 (C=O), 1384 (C-H,  $\text{NCH}_3$ ), 1089. (KH). В ИК спектре (ATR) 3 НБК имеются следующие линии поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3095 (C-H, Ar), 2500–3000 (OH, димерная форма), 1689 (C=O), 1614, 1583 (Ar), 1525, 1350 ( $-\text{NO}_2$ ), 1288 (CO, COOH).



**Рис.1.** ИК-спектры состава комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  и его исходных веществ

В ИК спектре (ATR) комплекса имеются следующие линии поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3095 (CH, Ar), 1600 (C=O), 1556 (Ar), 1514, 1348 (-NO<sub>2</sub>), 1396 (CH, NCH<sub>3</sub>). (Рисунок 1).

Комплекс состава  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ , был кристаллизован в виде дисольвата с ДМФА. Структура комплекса симметрична центру, центр инверсии находится между двумя катионами меди (II). Асимметричная единица содержит один катион Cu(II), два 3-нитробензоатных лиганда и 2 молекулы ДМФА. Если кристаллографически независимые 2 молекулы DMFA координированы с катионами Cu(II), то две симметрично связанные молекулы сольвата расположены во внешней сфере. Комплекс состоит из двухъядерной конструкции в виде «ослиного колеса» или «Китайского фонаря».

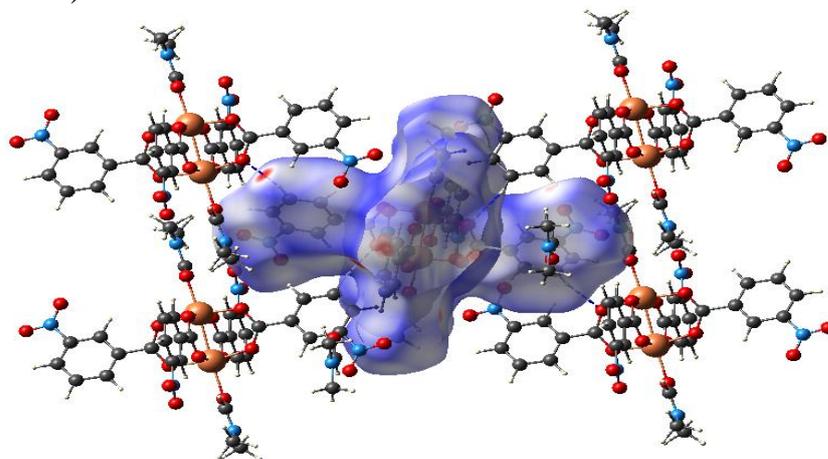


**Рис.2.** Молекулярная структура комплекса I  $[\text{Cu}_2(3\text{-NBK})_4(\text{DMFA})_2] \cdot (\text{DMFA})_2$ . Эллипсоиды с 30% вероятностью и атомы H расположены на произвольном радиусе в состоянии средней сферы.

Каждый катион  $\text{Cu}(\text{II})$  с атомами кислорода 4-х карбоксилатных групп и с атомами O5 молекулы ДМФА апикального состояния образовал частично вытянутую квадратную пирамиду. В координированном полиэдре в виде ломаного октаэдра расстояние  $\text{Cu-Cu}$  заполнено соседним катионом меди (II) с расстоянием 2,6554 (6) Å. (Рис. 2).

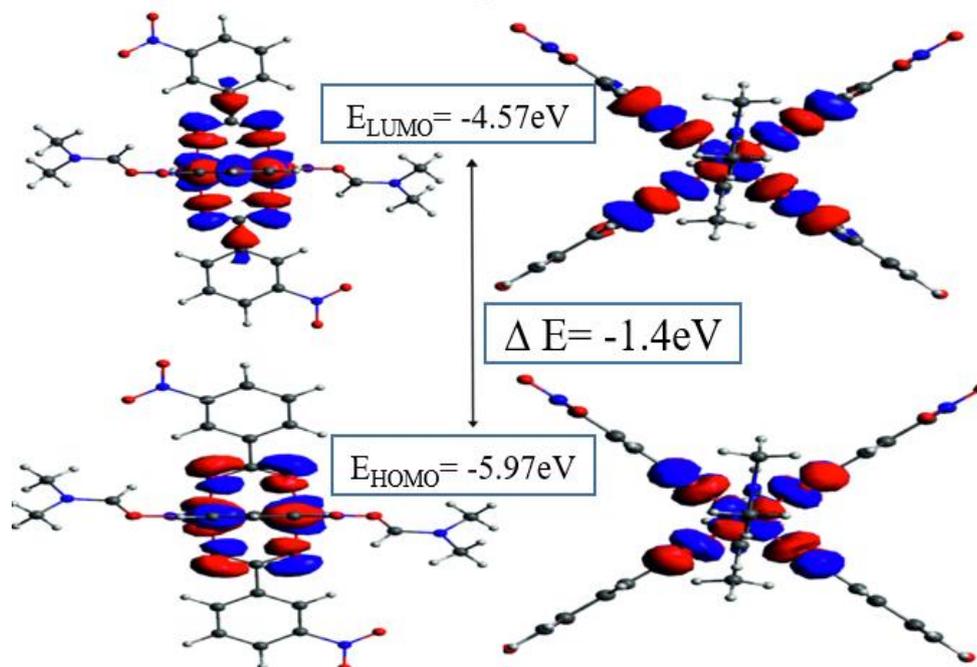
Двусторонние углы между плоскостями карбоксилатных и ароматических колец двух независимых лигандов отличаются друг от друга, т. е. 5,2 (3) и 23,9 (3)° соответственно. Трехмерная структура объединяется за счет слабых  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  взаимодействий и стабилизируется за счет  $\pi-\pi$  эффектов между ароматическими кольцами. Молекулы двухъядерного комплекса расположены параллельно их центральной части [200] (табл. 1).

Межатомные взаимодействия в молекуле при упаковке комплекса иона меди (II) были глубоко изучены методом анализа поверхности Хиршфельда с использованием программы CrystalExplorer 17.5, и по его результатам можно отчетливо наблюдать взаимодействия между ними в кристалле комплексного соединения. (Рис. 3).



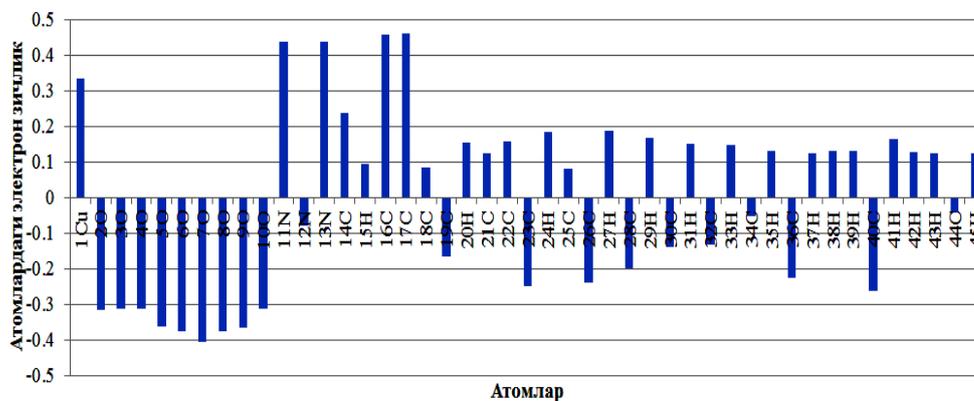
**Рис. 3.** Анализ поверхности Хиршфельда межмолекулярных водородных связей комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ .

Энергии граничных молекулярных орбиталей в комплексе определяли на уровне теории B3LYP/def2-TZVP с помощью DFT-расчетов. В результате анализа граничной электронной плотности (ГЭП) доли атомов в ВЗМО и НСМО оказались практически одинаковыми. Доля обеих d-орбиталей Cu(II) в ВЗМО и НСМО составила 58,14% и 52,72% соответственно (рис. 4).



**Рис. 4.** Показатели комплексной молекулы  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  связанные с ВЗМО и НСМО.

Именно в этих МО доля p-орбиталей (восемь) атомов кислорода 3-НБК составляет 37,15% и 38,06% соответственно. Во второй свободной МО ( $E_{\text{ВЗМО}}^{-1} = -7,0$  эВ) также велика доля d-электронов атомов Cu(II) (56,74%). Однако вторая свободная МО ( $E_{\text{НСМО}}^{+1} = -2,74$  эВ) состоит в основном из релаксирующих орбиталей молекулы 3-НБК. Анализ энергии граничной МО и диаграммы электронной плотности состояний (TDOS) показал очень низкую энергию НСМО и энергетической щели (рис. 5).



**Рис. 5.** Диаграмма распределения общего заряда атомов в комплексе  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ .

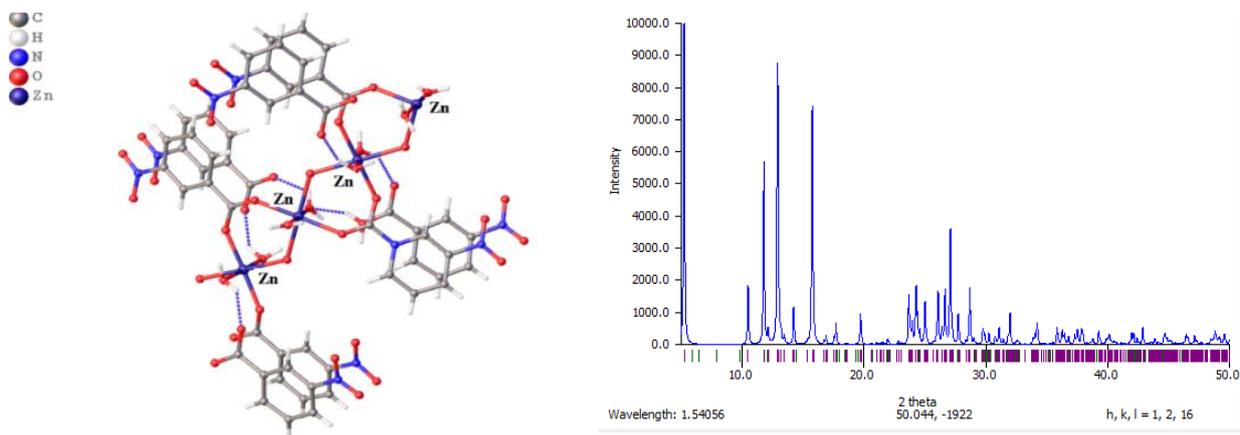
На основе реакций солей ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  с 3-НБК в среде водно-этанольной смеси синтезированы металлокомплексы и проанализированы их ИК-спектры. Линия поглощения ( $1689 \text{ см}^{-1}$ ), образованная валентными колебаниями группы  $\text{C}=\text{O}$  в свободной 3-НБК, сместилась в область более низких частот в спектрах комплексов, а в IV-комплексном соединении  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1614 \text{ см}^{-1}$ , а V, VI, VII-комплексное соединение наблюдается в ИК-спектрах в областях  $1604 \text{ см}^{-1}$ . Симметричные валентные колебания той же группы наблюдались в областях  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$   $1435 \text{ см}^{-1}$ ,  $1448 \text{ см}^{-1}$ ,  $1435 \text{ см}^{-1}$ ,  $1451 \text{ см}^{-1}$  для комплексов IV, V и VI. Наличие линий поглощения в виде плеча в областях  $3323 \text{ см}^{-1}$ ,  $3338 \text{ см}^{-1}$  и  $3350 \text{ см}^{-1}$  указывает на присутствие в комплексных соединениях молекул кристаллизационной воды. Кроме того, в табл. 1 приведены частоты валентных колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_3)$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_3)$ , обнаруженные в спектрах соединений IV, V, VI и VII.

Таблица 1.

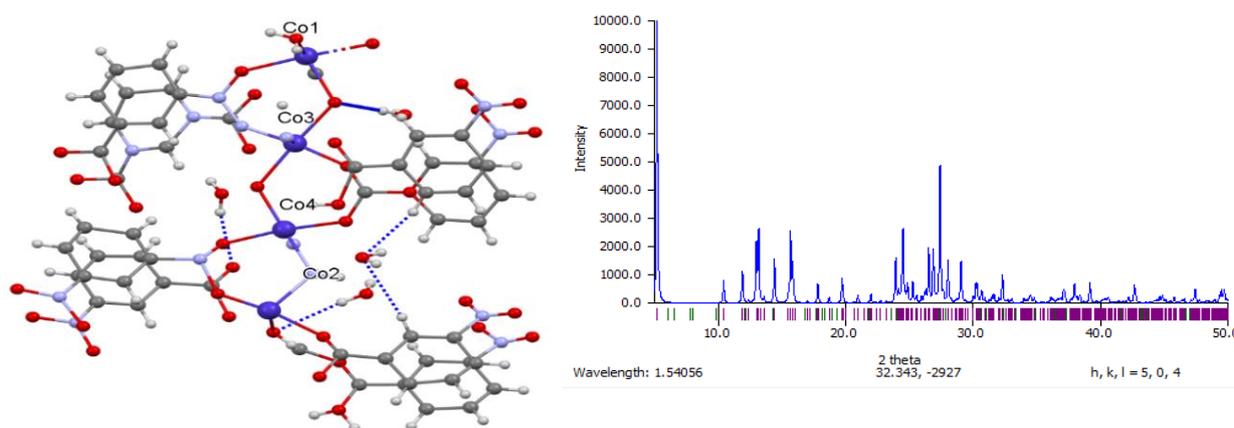
Частота колебаний, соответствующая основным химическим связям в ИК-спектрах новых комплексов 3-нитробензойной кислоты с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$

	Соединение	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{COO}^-$ )	$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{COO}^-$ )	$\nu$ ( $\text{C-N}$ )	$\Delta\nu$ $\text{COO}^-$	$\nu$ OH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\nu_{\text{as}}$ ( $\text{NO}_3$ )	$\nu_{\text{s}}$ ( $\text{NO}_3$ )
	$\text{HL}^1$ (3-НБК)	1684		1286			1525	1350
<b>IV</b>	$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2$ $4\text{H}_2\text{O}$	1614	1435	1271	179	3329	1525	1346
<b>V</b>	$[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2$ $4\text{H}_2\text{O}$	1604	1448	1276	156	3332	1519	1365
<b>VI</b>	$[\text{Zn}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2$ $4\text{H}_2\text{O}$	1604	1435	1271	169	3350	1525	1344
<b>VII</b>	$[\text{Cd}(\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ $2\text{H}_2\text{O}$	1604.7	1451	1290	153	3338	1525	1363

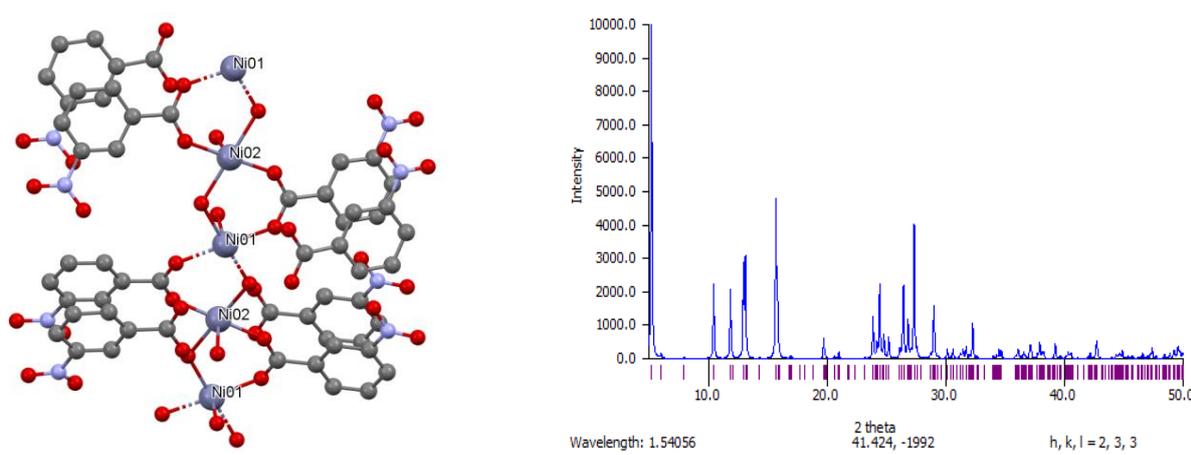
В приложении диссертации приведены ИК спектры и рентгенограммы комплексов 3-НБК с  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ . Было определено, что они имеют изоструктурное строение. Результаты данных РСА показывают, что кристаллическая структура синтезированных комплексов изоструктурная, каждый катион металла координирован с двумя 3-НБК анионами и четырьмя молекулами воды. Помимо этого, во внешней координационной сфере расположены две 3-НБК и две молекулы воды, их состав можно выразить в виде общей формулы  $[\text{M}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 4\text{H}_2\text{O}$  (рис.6).



Кристаллическое строение и рентгенограмма комплекса 3-НБК с Zn(II)



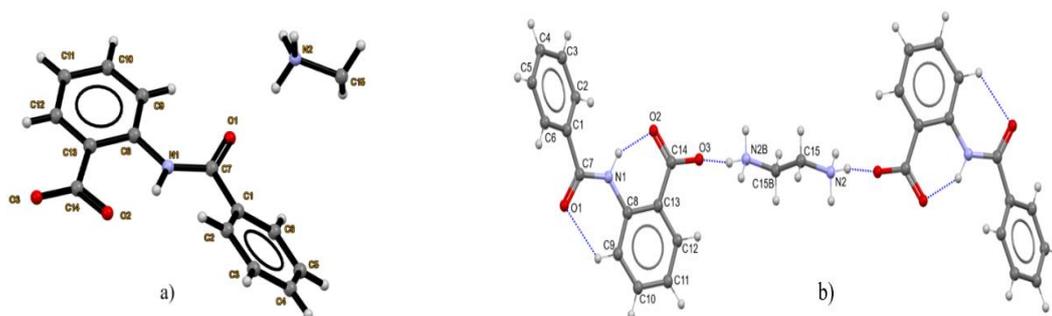
Кристаллическое строение и рентгенограмма комплекса 3-НБК с Co(II)



Кристаллическое строение и рентгенограмма комплекса 3-НБК с Ni(II)

**Рис. 6.** Кристаллическое строение и рентгенограмма комплексов полученных с ионами Zn(II), Co(II) и Ni(II)

Проведены исследования по синтезу органических солей с 2-бензоамидобензойной кислотой. Для этого монокристаллы  $[C_2H_{10}N_2]^{2+} [C_{14}H_{10}NO_3]^{-2}$  1,2-этилендиаммониевой соли БАБК 2 были выращены медленным выпариванием из этанольного раствора (рис. 7).



**Рис. 7.** Органическая соль  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-2}$  а) асимметрическая часть элементарной ячейки б) супрамолекулярное строение соли

Таблица 2.

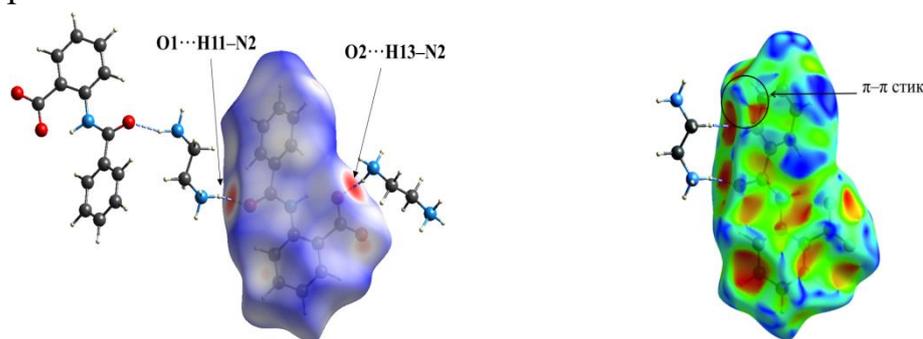
Длина водородных связей (Å) и углы связей (°) в составе комплекса  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-2}$

D—H···A	D—H, Å	H···A, Å	D···A, Å	D—H···A, °
N1—H1 ··· O2	0.90(2)	1.81(2)	2.608(2)	146.8(19)
N1s—H1A ··· O1	0.94(2)	1.89(2)	2.807(2)	165(2)
N1s—H1B ··· O3 <sup>i</sup>	0.98(2)	1.76(2)	2.729(2)	170(2)
N1s—H1C ··· O2 <sup>ii</sup>	0.94(2)	1.84(2)	2.753(2)	163(2)
C2s—H2B ··· O3 <sup>iii</sup>	0.97	2.59	3.315(2)	131
C6—H6 ··· O3 <sup>iii</sup>	0.93	2.50	3.319(2)	147
C9—H9 ··· O1	0.93	2.25	2.863(2)	123

Коды симметрии:

(i)  $-x+5/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

В этом комплексном соединении  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-2}$  в состоянии соли была изучена суммарная площадь отпечатков межмолекулярных взаимодействий методом анализа поверхности Хиршфельда по типу площади поверхности для тесного взаимодействия с атомами внутри и снаружи поверхности.

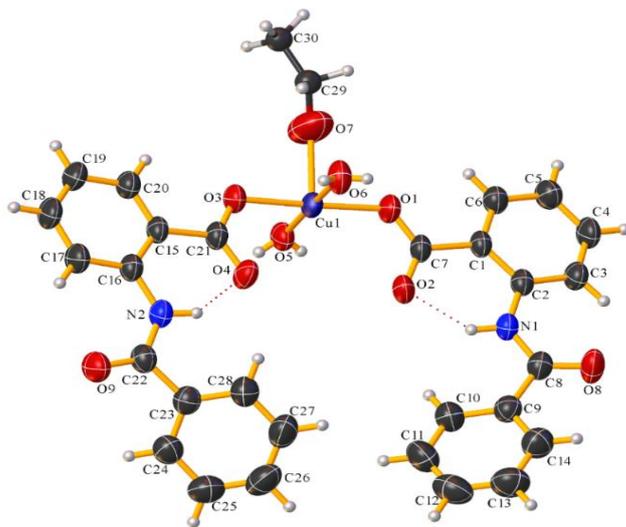


**Рис 8.** Условные единицы комплекса  $[C_2H_{10}N_2]^{2+}[C_{14}H_{10}NO_3]^{-2}$  (слева), представляющие d-норму, (справа) поверхность Хиршфила, представляющая индекс формы.

Влияние C···C на поверхность Хиршфельда также вносило небольшое изменение в 4,1%, формируя красно-синюю треугольную форму (рис. 8). Это

условие указывает на  $\pi$ - $\pi$ - взаимодействие бензольных колец в кристаллической упаковке (рис. 8, справа).

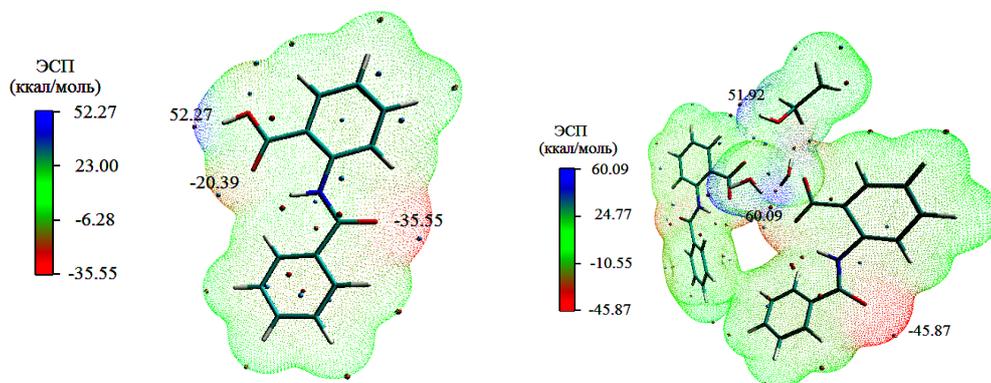
Синтезирован комплекс с составом  $[\text{Cu}(\text{2-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  при участии 2-бензамидобензойной кислоты иона меди (II) и этанола, а также изучены его кристаллографические особенности. Проведенные исследования РСА показывают, что бензольные кольца (C1–C6 и C15–C20) по отношению к друг другу не параллельны и соседние COO- группы образовали углы  $5.455^\circ$ ,  $8.861^\circ$  и  $3.652^\circ$  соответственно, атом металла CuO<sub>4</sub> поднялся от исходного состояния на  $4,581^\circ$ , а углы O1–Cu–O7 и O3–Cu–O7 привели к сдвигу ( $83,978^\circ$  и  $94,427^\circ$ ) пика атома (O7) пирамиды (рис.9.).



**Рис. 9.** Молекулярная структура  $[\text{Cu}(\text{2-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$ .

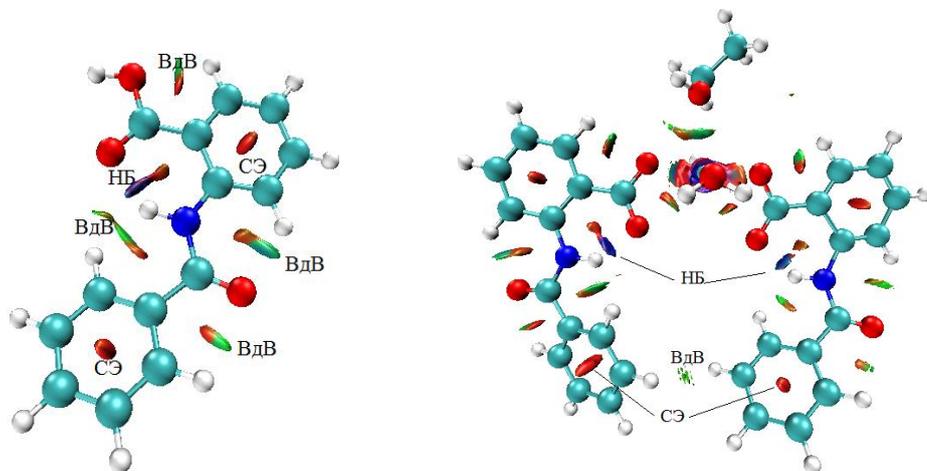
Расположение эллипсоидов атомов водорода указано с вероятностью 50% (исключая C29 и C30).

В молекуле лиганда электронодефицитный центр локализован вокруг атома Н группы COOH. А насыщенный электронами центр локализован вокруг атома О амидокарбонильной группы (рис.10., слева). В молекуле комплекса электронодефицитный центр локализован вокруг атомов Н воды и этанола. А насыщенный электронами центр локализован вокруг атомов О амидокарбонильной группы. В молекуле комплекса величина обеих центров значительно увеличилась (рис.10., справа).



**Рис. 10.** Максимальный и минимальный уровни ESP атомов в комплексе  $[\text{Cu}(\text{БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$

Насыщенный электронами центр локализован вокруг атома О амидокарбонильной группы. В молекуле комплекса электронодефицитный центр локализован вокруг атомов Н воды и этанола. А насыщенный электронами центр локализован вокруг атома О амидокарбонильной группы. В молекуле комплекса увеличились оба центра.



**Рис. 11.** Нековалентные взаимодействия комплекса 2- БАБК в  $[\text{Cu}(\text{БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{EtOH}]$  СЭ-стерический эффект, ВдВ- Ван-дер-Ваальсовы силы и НБ-водородные связи.

Анализ нековалентных взаимодействий показал наличие стерического эффекта (СЭ), вандервальсовых взаимодействии и водородной связи в молекуле лиганда. Обнаружено, что эти взаимодействия сохраняются в молекуле комплекса (рис.10.).

**Биологическая активность комплексов.** Изучена биологическая активность синтезированных комплексных соединений в зависимости от биохимических свойств лигандов (3-НБК, 2-БАБК) и ионов металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ) по отношению к бактериями.

Антибактериальную активность образцов комплексных соединений изучена методом «ямочного диффузионного агара». Для антибактериального скрининга использованы грамположительные бактерии (*Staphylococcus aureus*-91, *Bacillus subtilis* - 5), грамотрицательные бактерии (*Escherichia coli*-221, *Pseudomonas aeruginosa* - 225) и микроскопические грибы - *Candida albicans*-247.

Культуральные пробы взяты из лаборатории коллекции микроорганизмов Института микробиологии АН РУз и опыты проведены сотрудниками этой же лаборатории.

По результатам изучения антибактериальной активности комплексов и анализа их результатов с точки зрения химии биологических и координационных соединений, у металлокомплексов  $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(\text{ДМФА})_2] \cdot (\text{ДМФА})_2$  и  $[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2(\text{H}_2\text{O})$  обнаружена высокую антибактериальную активность против положительных бактерий *Bacillus subtilis*-5 и *Staphylococcus aureus*-91 грамм соответственно по сравнению с солями и лигандами первичных ионов металлов.

Доказано, что высокая антибактериальная активность металлокомплексов обусловлена результатом координационной синергетической биологической активности, возникающей при образовании из них ионов металла и комплексных соединений (табл. 3).

Таблица 3.

Результаты изучения антимикробной активности образцов синтезированных комплексных соединений в отношении отдельных микроорганизмов

№	Исследованные вещества, обладающие антибактериальной активностью (20 mmol)	антибак териаль ность *, п.а.	Зона ингибирования (мм)			
			грам-отрицательных		грам-положительных	
			Escherichia coli-221	Pseudomonas aeruginosa-225	Staphylococcus aureus-91	Bacillus subtilis-5
1	$[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(\text{DMFA})_2] \cdot (\text{DMFA})$	$\text{CuL}^1$	30,0	32,0	35,0	40,0
2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuX}$	22,0	24,0	32,0	28,0
3	$\text{L}^1$	$\text{L}^1$	3	1	0,8	1,5
$\Delta \text{п.а. CuL}^1 = \text{п.а. CuL}^1 - (\text{п.а. CuX} + \text{п.а. L}^1)$			<b>5,0</b>	<b>7,0</b>	<b>2,2</b>	<b>10,5</b>
4	$[\text{Ni}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{NiL}^1$	24,0	18,0	20,0	18,0
5	$\text{NiSO}_4$	$\text{NiX}$	11,0	8	0,8	6
$\Delta \text{п.а. NiL}^1 = \text{п.а. NiL}^1 - (\text{п.а. NiX} + \text{п.а. L}^1)$			<b>10,0</b>	<b>9,0</b>	<b>18,4</b>	<b>10,5</b>
6	$[\text{Co}_2(\text{L}^1)_2] \cdot (\text{L}^1)_2 (\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{CoL}^1$	25,0	25,0	38,0	33,0
7	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoX}$	22,0	23,0	20,0	26,0
$\Delta \text{п.а. CoL}^1 = \text{п.а. CoL}^1 - (\text{п.а. CoX} + \text{п.а. L}^1)$			<b>0,0</b>	<b>1,0</b>	<b>17,2</b>	<b>5,5</b>

\*Дп.а.  $\text{ML}^1$ -координационная синергетическая противобактериальная активность комплексных соединений (M=Cu, Ni, Co)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезировано 10 новых комплексных соединений 3-нитробензойной и 2-бензамидобензойной кислот в присутствии биометаллов. Из синтезированных соединений выращены 6 монокристаллов, способные к рентгенструктурному анализу. С помощью рентгенструктурного анализа определены их молекулярная и кристаллическая структуры, а структура соединений включена в Кембриджскую кристаллографическую базу данных, как новые вещества.

2. В соединениях моно и биядерных комплексов иона меди(II) с различными лигандами с составом  $[\text{Cu}(2\text{-БАБК})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  и  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2]$  наблюдается эффект Ян-Теллера. Показано, что образование тетрагонально-пирамидальных и тетрагонально-бипирамидных комплексов обусловлено монодентатной и бидентатно-мостиковой координацией анионов 2-БАБК и 3-НБК. Выявлено, что состав и природа растворителей играют важную роль в образовании этих комплексов.

3. Доказано, что в комплексных соединениях 3-нитробензойной кислоты с ионами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , атомы металлов образуют одинаковое координационное окружение октаэдрического строения  $[\text{MO}_6]$  и имеют изоструктурные кристаллические структуры. Установлено, что в этих изоструктурных комплексах, потенциальные энергии взаимодействия молекул уменьшаются в зависимости от природы ионов металлов в следующем порядке:  $E(\text{Cu}^{2+}) > E(\text{Co}^{2+}) > E(\text{Zn}^{2+}) > E(\text{Ni}^{2+})$ .

4. Результатами рентгеноструктурного анализа доказано, что хотя центральный ион не имеет металлического кольца, атомы O, N, H и C лигандов воды и карбоксилата, которые находятся в окружении координационной сферы тетрагональной пирамиды дополнительно образуют кристаллы супрамолекулярного строения за счет образования квазихелата и 6 членных колец.

5. Выявлено, что для расчета конформации комплексов, преимущественно в форме тетрагональных пирамид, с использованием квантово-химических методов, наиболее приемлемой оказалась . PM7/DFT комбинация. При расчете показателей электронной структуры металлокомплексов установлено, что по отношению к лиганду в комплексе происходит активация электронно-дефицитных и электронно-избыточных центров.

6. По результатам поверхностного анализа по Хиршфельду кристаллических структур синтезированных комплексных соединений процент взаимодействий  $\text{O} \cdots \text{H} / \text{H} \cdots \text{O}$  (в среднем 40%) в 3-м НБК и комплексе I (содержащем заместитель  $\text{NO}_2$ ) выше  $\text{H} \cdots \text{H}$ -взаимодействий (в среднем 22%). Доля  $\text{H} \cdots \text{H}$ -взаимодействий металлокомплексов БАБК-2 II и III (в среднем 45%), выше доли  $\text{O} \cdots \text{H} / \text{H} \cdots \text{O}$ -взаимодействий (в среднем 20%), %)

7. Исследована биологическая активность биядерных металлокомплексов ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , синтезированных на основе 3-нитробензойной кислоты, отдельных лигандов и солей ионов металлов. Доказано, что высокая антибактериальная активность металлокомплексов является в основном результатом координационно-синергической антибактериальной активности, возникающей при образовании комплексных соединений из их ионов металла.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
PhD.03/30.12.2019.K.72.01 AT  
THE BUKHARA STATEUNIVERSITY**

---

**INSTITUTE OF BIOORGANIC CHEMISTRY**

**ZIYAEV MAVLONBEK**

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF VARIOUS COMPLEX  
COMPOUNDS OF 3-NITRO-AND 2-BENZAMIDOBENZOIC ACID**

**02.00.01 - Inorganic chemistry**

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

**Bukhara – 2022**

The title of the doctor of philosophy (PhD) dissertation has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.2.PhD/K32

The dissertation has been prepared at the Institute of Bioorganic Chemistry

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online [www.buxdu.uz](http://www.buxdu.uz) and on the website of "ZiyoNet" information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:** **Ibragimov Bakhtiyor**  
Doctor of Chemical Sciences, Academic

**Official opponents:** **Sharipov Khasan**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

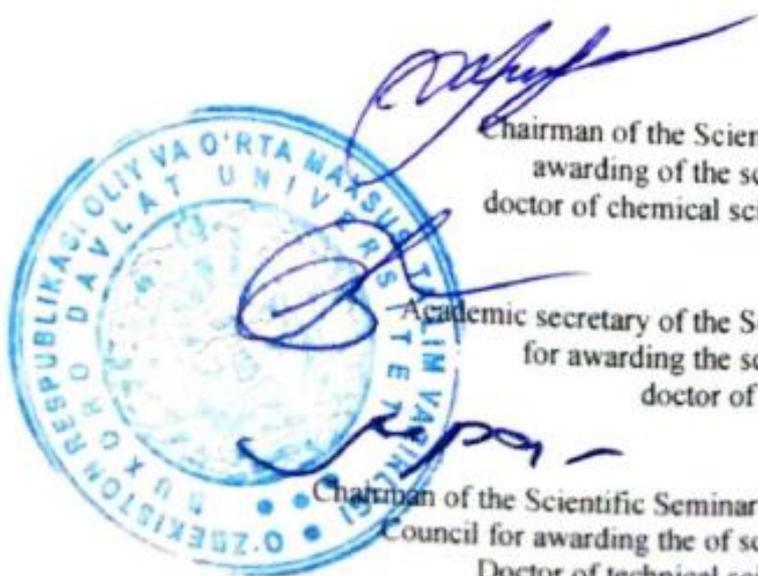
**Mardonov Uktam**  
Candidate of chemical sciences, assistant Professor

**Leading organization:** **Andijan State University**

The defense of the dissertation will be held on "16" 07 2022 at "10<sup>00</sup>" at the meeting of the Scientific council PhD.03/30.12.2019.K.72.01 at the Bukhara State University (Address: 200117, Bukhara city, M. Iqbal street 11. Ph.: (65) 221-29-14, Fax: (65) 221-26-12, 221-27-07. e-mail: [bsu\\_info@edu.uz](mailto:bsu_info@edu.uz)).

The dissertation has been registered at the Information Resource Centry of Bukhara State University under № 176 (Address: 200117, Bukhara city, M. Iqbal street 11. Ph.: (65) 221-29-14, Fax: (65) 221-26-12, 221-27-07. e-mail: [bsu\\_info@edu.uz](mailto:bsu_info@edu.uz)).

The abstract of the dissertation has been distributed on "30" 06 2022 year Protocol at the register № 5 dated "30" 06 2022 year



**B. Umarov**  
Chairman of the Scientific Council for awarding of the scientific degrees, doctor of chemical sciences, professor

**K. Avezov**  
Academic secretary of the Scientific Council for awarding the scientific degrees, doctor of philosophy PhD

**M. Amonov**  
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific Council for awarding the of scientific degrees, Doctor of technical sciences, professor

## INTRODUCTION (abstract of PhD dissertation)

**The aim of the research work** Synthesis of complex compounds of 3-nitrobenzoic acid and 2-benzamidobenzoic acid with  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions and ethylenediamine, determination of crystal and molecular structure by quantum chemical and X-ray analysis methods.

**The objects of the research work** 3-nitro- and 2-benzamidobenzoic acids, ethylenediamine, dimethylformamide and salts of metals  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  were selected as the object of study.

**Scientific novelty of the research work are as follows:**

ten new coordination compounds were synthesized for the first time based on benzoic acid derivatives, and single crystals of six of them were grown and the crystal structure was determined by X-ray diffraction analysis;

monodentate and bidentate bridging coordination of 2-BABA and 3-NBA anions, respectively, in mono- $[\text{Cu}(\text{2-BABA})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  and binuclear  $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$  complexes of the copper (II) ion with the mixed ligand;

The results of X-ray diffraction analysis proved where the central ion in the complex compound is  $[\text{Cu}(\text{2-BABA})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{EtOH}]$  does not have a metal ring. The atoms of O,N, water and carboxylate ligands, which are surrounded by the coordination sphere of the tetragonal pyramid, additionally form supramolecular structure due to the formation of quasi-chelate and 6 membered rings.

the geometry of the synthesized complex compounds, the types of internal, intermolecular interactions and their energies were calculated on the basis of various applications: Mercury, Olex, PLATON, XP;

metal ions and complexes have been found to be effective antimicrobial active substances against gram-positive bacteria, and this has been shown to increase this order: 3-NBA < metal salts < metal complex.

**Implementation of the research results.** Scientific studies show that the crystal structure of new complex compounds were obtained in the presence of biometals with 3-nitro- and 2-benzamidobenzoic acids:

The results of X-ray diffraction analysis of three new synthesized complexes are deposited in the Cambridge Crystallographic Database Center (CCDC No. 964039 dated October 1, 2013, No. 2033596 of September 23, 2020, No. 2036680 of October 20, 2021), which allows them to be used to analyze the geometric molecular characteristics of other similar compounds;

The data on the crystal structure of the synthesized complexes were used in the fundamental project F7-T048 "Study of the complexation of some biologically active low molecular weight organic substances with universal clathratogens and trace elements, as well as their membrane activity, in order to obtain new supramolecular materials" (2012-2016) of the Institute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan named after O.S. Sadykov (reference book of the Academy of Sciences of Republic of Uzbekistan, September 9, 2021 № 4 / 1255-2459). As a result, it was possible to obtain a new polymorphic modification and a complex of 2-benzamido benzoic acid and an organic salt of

ethylenediamine  $[\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2]^{2+}[\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NO}_3^-]_2$ , to determine the spatial structure of this complex, the structure and mechanism of action of hydrogen bonds in the organic salt, it is also possible to create new drugs based on “structure-bioactivity”.

**Structure and volume of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation was 117 pages.

## ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

### Список опубликованных работ

### List of published works

#### I бўлим (I часть; I part)

1. Mavlonbek Ziyaev, Jamshid Ashurov, Samat Talipov and Bakhtiyar Ibragimov 1,2-Ethylenediaminium bis(2-benzamidobenzoate)//Acta Cryst. (2013). E69, o1388 (IF -0.646)

2. Ziyaev M, Obidova N, Nabiev U, Ashurov J, Khodjaniazov Kh. Crystal structure of diaqua-bis(n-benzoylantranilato)- ethylato-copper(II)//Norwegian Journal of development of the International Science № 52/2020. P 3-6 .

3. Зияев М. А, Ешимбетов А. Г, Аллаев. Ж, Ашуров Ж. М, Ибрагимов. Б,Т.  $Cu(2-BAABK)_2EtOH(H_2O)_2$  комплексининг электрон тузилишини ва ундаги ковалент бўлмаган таъсирлашувларни DFT усулида ўрганиш. *НамДУ илмий ахборотномаси*. 2021й, 10 сон, 92-99 бетлар.

4. Mavlonbek A. Ziyaev, Jamshid M. Ashurov, Alisher G. Eshimbetov and Bakhtiyar T. Ibragimov. Crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT studies of tetrakis( $\mu$ -3-nitrobenzoato- $\kappa^2O^1:O^1'$ )bis[(N,N-dimethylformamide- $\kappa O$ )copper(II)] dimethylformamide disolvate//Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2021. – Т. 77. – №. 11. P 1164-1169. (IF - 0.646)

5. Зияев М.А., Саттаров Т.А. М-НБКнинг кристалл тузилиши ва хиршфельд сирт тахлили. *НамДУ илмий ахборотномаси*. 2021 й, 11-сон, 121-124 бетлар.

#### II бўлим (II часть; II part)

6. Зияев М.А., Ашуров Ж.М., Ходжаниязов Х.У., Ибрагимов А.Б. Синтез и молекулярная структура комплекса меди(II) с орто-бензоамидобензойной кислоты. XXI асп – интеллектуал ёшлар асри мавзусидаги республика илмий ва илмий-назарий анжуман. 24 апрель 2020 йил.- 88-89 бетлар.

7. Зияев М.А, Ешимбетов А.Г, Ашуров Ж.М, Ибрагимов Б.Т [Cu(Vena) $_2EtOH(H_2O)_2$ ] таркибли комплексининг Хиршфельд юзаси ҳамда энергетик кўрсаткичлар тахлили. Международная научно-техническая конференци. Фергана 27-29 мая 2021 г.- с. 591-592 бетлар.

8. Зияев М.А., Набиев У.О., Кунафиев Р.Ж., Ибрагимов Б.Т. Кристаллическая структура и исследование диаква-бис(п-бензоилантранилато)-этилато медь(II)//Международная конференция «Наука и инновации», Ташкент, 26 ноября 2020 г.- с. 42-43бетлар.

9. М. Зияев, А.Г Ешимбетов, Ж.М. Ашуров. Мис(II) ва 2-бензоиламинобензоат асосида олинган металлокомплекснинг геометрик ва энергетик характериалари хисоби//Профессор ўқитувчилар ва ёш олимларнинг илмий-амалий анжумани материаллари «функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари», Тошкент 2020 йил 235-236 бетлар.





Автореферат “Дурдона” нашриётида таҳрирдан ўтказилди ҳамда ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнларнинг мослиги текширилди.

Босишга рухсат этилди: 21.06.2022 йил. Бичими 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>, «Times New Roman» гарнитурда рақамли босма усулида босилди.  
Шартли босма табағи 2,7 Адади: 100 нусха. Буюртма №346.

Гувоҳнома АИ №178. 08.12.2010.  
“Садриддин Салим Бухорий” МЧЖ босмаҳонасида чоп этилди.  
Бухоро шаҳри, М.Иқбол кўчаси, 11-уй. Тел.: 65 221-26-45



