

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

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**RUZIYEVA BAXTIGUL YULDASHOVNA**

**BENZIMIDAZOL ASOSIDA BA‘ZI KAMYOB YER ELEMENTLARNING  
ARALASH LIGANDLI KOORDINATSION BIRIKMALARINI SINTEZI  
VA TUZILISH XUSUSIYATLARINI ANIQLASH**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

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

**Toshkent – 2024**

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

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

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

**Ruziyeva Baxtigul Yuldashovna**

Benzimidazol asosida ba'zi kamyob yer elementlarning aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintezi va tuzilish xususiyatlarini aniqlash. . . . . 3

**Рузиева Бахтигул Юлдашовна**

Синтез и установление структурных особенностей смешаннолигандных координационных соединений некоторых редкоземельных элементов на основе бензимидазола. . . . . 21

**Ruzieva Bakhtigul Yuldashovna**

Synthesis of mixed ligand coordination compounds of some rare earth elements based on benzimidazole and determination of structural properties. . . . . 39

**Е'lon qilingan ishlar ro'uxati**

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

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

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**RUZIYEVA BAXTIGUL YULDASHOVNA**

**BENZIMIDAZOL ASOSIDA BA‘ZI KAMYOB YER ELEMENTLARNING  
ARALASH LIGANDLI KOORDINATSION BIRIKMALARINI SINTEZI  
VA TUZILISH XUSUSIYATLARINI ANIQLASH**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2023.2.PhD/K613 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Dissertatsiya O'zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida ([www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz)) va "ZiyoNET" axborot ta'lim portalida ([www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz)) joylashtirilgan.

<b>Ilmiy rahbar:</b>	<b>Daminova Shahlo Sharipovna</b> kimyo fanlari doktori, professor
<b>Rasmiy opponentlar:</b>	<b>Umarov Baqo Bafoyevich</b> kimyo fanlari doktori, professor <b>Ibodulloyeva Mavjuda Ibodulloyevna</b> kimyo fanlari nomzodi, dotsent
<b>Yetakchi tashkilot:</b>	Toshkent farmatsevtika instituti

Dissertatsiya himoyasi O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2024-yil "27" aprel soat 11<sup>00</sup> dagi majlisida bo'lib o'tadi (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko'chasi, 4 uy. Tel.: (+99871) 227-12-24, faks: (+99824) 246-02-24; E-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

Dissertatsiya bilan O'zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№28 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko'chasi, 4 uy. Tel.: +99871 227-12-24.

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil "15" aprel kuni tarqatildi.

(2024-yil "13" aprel dagi 18 raqamli reyestr bayonnomasi).



*[Handwritten signature]*

**Z.A.Smanova**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
Kengash raisi, k.f.d., professor

*[Handwritten signature]*

**N.X.Qutlimurotova**

Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy  
kengash ilmiy kotibi, k.f.d., professor

*[Handwritten signature]*

**Sh.A.Kadirova**

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

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

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Dunyoda yuqori texnologiyaga yo'naltirilgan sanoatning rivojlanishi turli xil ko'p funksiyali materiallarni yaratishni talab qiladi. Kamyob-yer elementlarining (KEE) qator koordinatsion birikmalarining noyob lyuminessent xususiyatlari ma'lum bo'lib, bu ulardan zamonaviy fan va texnikaning turli sohalarida foydalanishga imkon beradi. Jumladan, KEE kompleks birikmalaridan himoya qoplamalari, lyuminessent zondlar, kimyosensordlarda emitterlar, elektrolyuminessent qurilmalar, organik yorug'lik chiqaradigan diodlari sifatida va boshqa maqsadlarda qo'llash muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda benzimidazol hosilalari va ularning KEE bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining tadqiqoti, ularning tarkibi, tuzilishi, xossalari o'rganish bo'yicha ko'plab izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada, benzimidazol hosilalarining lantanoidlar bilan yangi tuzilish va funksiyalarni o'zida namoyon etuvchi kompleks birikmalarini sintez qilishning qulay sharoitlarini ishlab chiqish, hosil bo'lgan kompleks birikmalar tuzilishining turli omillarga, jumladan, metall va ligand o'rinbosari tabiatiga bog'liqligini, shuningdek, markaziy ionga ligandning koordinatsiyalanishi, bog' tabiati hamda fizik-kimyoviy va biologik xossalari aniqlash katta ilmiy ahamiyat kasb etadi. Bundan tashqari, katta ion radius, yuqori koordinatsion son va moslashuvchan koordinatsion geometriyaga egaligi tufayli KEE ionlari noyob arxitektura, gazni saqlash, kataliz, ion almashuvi va metallurgiyada qo'shimchalar uchun potensial qo'llanmalarga ega kamyob yer elementlarini saqlagan organik karkaslarni yaratish imkonini beradi.

Respublikamizda jahon andozasi talablariga javob beraoladigan innovatsion texnologiyalarni tadbiq etish orqali sanoat korxonalarini yuritishning ilmiy asoslangan tizimi va atrof-muhitni muhofaza qilishning chora-tadbirlarini amalga oshirishga katta e'tibor berilmoqda. Jumladan, mamlakatimizda KEE ni aniqlash va ularni ajratishning yangi uslublarini yaratish bilan bir qatorda mavjud usullarni takomillashtirish orqali ularning sezgirligini oshirish yuzasidan qator ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. O'zbekiston Respublikasining 2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasida "ishlab chiqarishni sifat jihatidan yangi bosqichga ko'tarish, mahalliy xom ashyo resurslarini chuqur qayta ishlash borasida tayyor mahsulot ishlab chiqarishni intensivlashtirish"<sup>1</sup> vazifalari belgilangan. Shunga ko'ra, KEEning kompleks hosil qilish xususiyatlaridan foydalangan holda ularni aniqlash va ajratishning selektiv usullarini yaratish muhim ahamiyatga ega.

Ushbu dissertatsiya ishi O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi "2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-sonli Farmoni, 2019-yil 30-oktyabrdagi "2030-

---

<sup>1</sup> O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-sonli "2022-2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni

yilgacha bo'lgan davrda O'zbekiston Respublikasining atrof-muhitni muhofaza qilish konsepsiyasini tasdiqlash to'g'risida"gi PF-5863-sonli Farmoni, 2019-yil 3-apreldagi "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va investitsion jozibadorligini oshirish to'g'risida"gi PQ-4265-son hamda 2020-yil 12-avgustdagi "Kimyo va biologiya yo'nalishlarida uzluksiz ta'lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4805-sonli Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni bajarishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishi ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. "Kimyo texnologiyalari va nanotexnologiyalari" ustuvor yo'nalishiga muvofiq ravishda bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Dunyoning yetakchi ilmiy markazlarida benzimidazol va uning hosilalarining KEE bilan komplekslarini sintez qilish, fazoviy tuzilishi hamda biologik faolligini aniqlash bo'yicha tadqiqot ishlari amalga oshirilgan. Ushbu yo'nalishda Drew, Fowkes, Skelton, Polyzou, Bezzubov, Lotfi Mohamed Aroua, Shatha Ibrahim Alaqeel, Fafabola Téllez, Horacio López-Sandoval, Silvia E. Castillo-Blum and Noráh Barba-Behrens, Fan Fei Zhiming Zhou, Mehmet Akkurtlarning ilmiy tadqiqot ishlarida benzimidazol hamda uning hosilalarining mono- va poliyadroli metallokomplekslari sintez qilingan, kristall tuzilishi aniqlangan. D.I.Ryabchikov rahbarligidagi Rossiya FA UNKI bir guruh olimlari, Moskva davlat universiteti A.R.Kaul rahbarligidagi kompleks birikmalar kimyosi laboratoriyasi xodimlari, Kuban davlat universiteti olimlari V.T.Panyushkin, M.A.Nazarenko va boshqalar tomonidan KEEning organik ligandlar bilan lyuminessent, fotovoltaiq, elektr o'tkazuvchan va magnit xususiyatlarga ega yangi kompleks birikmalarining sintezi, tuzilishi, tarkibi va xossalarini o'rganish bo'yicha qator ishlar amalga oshirilgan.

Mamlakatimizda koordinatsion birikmalarining sintezi, tuzilishi va xossalarining tadqiqoti borasida akademiklar N.A.Parpiyev va B.T.Ibragimov, professorlar: X.T.Sharipov, B.B.Umarov, A.A.Shabilolov, T.A.Azizov, Sh.A.Kadirova, Z.Ch.Kadirova, J.M.Ashurov, A.B.Ibragimovlar rahbarligidagi olimlar tomonidan tadqiqotlar amalga oshirilgan. Shu bilan birga adabiyot manbalari tahlilining ko'rsatishicha, 2-aminobenzimidazol hosilalarining KEE bilan kompleks birikmalarini tahlil qilish bo'yicha keng miqyosda tajriba natijalari bo'lishiga qaramasdan, lantanoidlarning benzimidazol va uning hosilalari bilan aralash ligandli komplekslari yetarli darajada o'rganilmagan. Shu sababli, benzimidazol va uning hosilalari asosida kompleks birikmalar sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolligini aniqlash alohida ahamiyat kasb etadi.

**Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti O'zbekiston Milliy universiteti ilmiy tadqiqot ishlari rejasining OT-F7-45 "Metallarning yangi geterohalqali polifunksional biologik faol ligandlar bilan qishloq xo'jaligi va tibbiyotda qo'llash uchun poliedrning ma'lum tuzilish va

funksionallikka ega bo'lgan koordinatsion birikmalarining yo'naltirilgan sintezi" (2017-2020-yy.) mavzusidagi fundamental loyihasi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** benzimidazol hosilalari asosida ba'zi kamyob yer elementlarning aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintezi, ularning tarkibi va tuzilish xususiyatlarini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:**

La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) ionlarining 2-amino-1-metilbenzimidazol va 2-[fenilmetil]-1H-benzimidazol bilan mono- hamda aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintez qilish;

olingan komplekslar tarkibi, tuzilishidagi xususiyatlarni, kimyoviy bog' tabiatini va "tarkib-struktura-xossa" orasidagi fundamental bog'liqlikni zamonaviy fizik-kimyoviy usullarda aniqlash;

KEE larining 2-amino-1-metilbenzimidazol va 2-(fenilmetil)-1H-benzimidazol bilan kompleks birikmalarining elektron tuzilishi, energetik va geometrik parametrlarini, shuningdek, reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblash;

metall ionlarini aniqlashning lyuminescent usullarini ishlab chiqish va sanoat sharoitida laboratoriya sinovidan o'tkazish.

**Tadqiqotning obyekti** La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) ionlarining 2-amino-1-metilbenzimidazol (MAB) va 2-(fenilmetil)-1H-benzimidazol (FAB)lar bilan aralash ligandli kompleks birikmalari hisoblanadi.

**Tadqiqotning predmeti** aminobenzimidazol hosilalari va ularning KEE ionlari bilan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarini aniqlash sanaladi.

**Tadqiqotning usullari.** Dissertatsiya ishida element, rentgenfazaviy (XRD), rentgenflyuoressent (XRF), differensiyal-termik (TG, DTA, DSK), rentgen strukturaviy tahlillar (RST), energo-dispersion analizli skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM-EDX), IQ-, Raman-, fluoressent spektroskopiya, zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

ilk bor La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III)larning benzimidazol hosilalari hamda benzgidroksam kislota (BGK), diizopropilditiofosfat (DiPDTF), dietilditiokarbamat (DEDTK) ishtirokida 39 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilingan;

kvant-kimyoviy usullar yordamida ligandlar va sintez qilingan kompleks birikmalarning geometrik hamda energetik parametrlari, atomlardagi zaryadlarning taqsimoti, geometriyasi hamda reaksiya qobiliyati aniqlangan;

sintez qilingan aralash ligandli yangi kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari va metall ionlarining ligand donor atomlari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlari element, RST, differensial termik tahlil, IQ-, Raman spektroskopik analiz usullari yordamida asoslangan;

olingan kompleks birikmalarning termik xossalari va termoliz mahsulotlari o'rganilgan hamda termik barqarorligi quyidagi qatorda kamayib borishi aniqlangan:  $Ce^{3+} < La^{3+} < Nd^{3+} < Sm^{3+} < Ho^{3+}$ ;

ilk bor 2-amino-1-metilbenzimidazol brom gidrat, 2-amino-1-metilbenzimidazol nitrat va 2-(fenilmetil)-1H-benzimidazol nitrat gidrat oniyli tuzlarining, shuningdek, tarkibi  $[La(NO_3)_6][(MAB-H)_3]$ ,  $[La(NO_3)_6]_2[(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$  bo'lgan yangi kompleks birikmalarining kristall tuzilishlari dalillangan;

Hirshfeld sirt tahlilida  $O \cdots N/N \cdots O$ ,  $H \cdots H$  va  $O \cdots H/H \cdots O$  ta'sirlari ko'proq kuzatilgan hamda molekulalararo ta'sirlashish energiyalari aniqlangan;

sintez qilingan kristallarning elektron zichligi yuzasi va elektron zichligini xaritalashga asoslanib, molekulaning sirt maydonlari va bo'shliqlar hajmi 15 % dan ortiq emasligi isbotlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) ionlarining MAB, FAB asosidagi aralash ligandli kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlari aniqlangan;

$[La(NO_3)_6][(MAB-H)_3]$ ,  $[La(NO_3)_6]_2[(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$ ,  $[MAB-H] \cdot NO_3$ ,  $[FAB-H] \cdot NO_3$ ,  $[MAB-H] \cdot Br \cdot H_2O$ ,  $[FAB-H] \cdot NO_3 \cdot H_2O$  larning fazoviy tuzilishi va barcha kristallografik kattaliklari isbotlangan hamda Cambridge Crystallographic Data Center xalqaro ma'lumotlar bazasiga shunga o'xshash birikmalarni sintez qilishda foydalanish uchun joylashtirilgan;

N-geterosiklik ligandlarni qo'llagan holda neodim, samariy va golmiy (III) ionlarini selektiv, tezkor lyuminessent aniqlash usuli ishlab chiqilgan va Navoiy KMK texnologik suvlari analizida qo'llanilgan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchligi** sintez qilingan birikmalarning tarkibi va tuzilishi element, SEM-EDX, rentgenflyuoessent, rentgenfazaviy, rentgenstrukturaviy, termik, fluoessent tahlil, IQ-, Raman spektroskopiya, kvant-kimyoviy hisoblashlar kabi zamonaviy tadqiqot usullari yordamida eksperimental natijalar olinganligi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati 2-amino-1-metilbenzimidazol, 2-(fenilmetil)-1H-benzimidazolning La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) ionlari bilan yangi kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlari aniqlangani, yangi kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari asoslangani hamda xulosalarni zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari natijalari tahlili asosida qilingani va koordinatsion birikmalar kimyosini nazariy jihatdan boyitgani bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati  $[La(NO_3)_6][(MAB-H)_3]$ ,  $[La(NO_3)_6]_2[(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$ ,  $[MAB-H] \cdot NO_3$ ,  $[FAB-H] \cdot NO_3$ ,  $[MAB-H] \cdot Br \cdot H_2O$ ,  $[FAB-H] \cdot NO_3 \cdot H_2O$  tarkibli kompleks birikmalarining kristallografik ma'lumotlari Cambridge Crystallographic Data Center (Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasi)ga kiritilganligi hamda neodim, samariy va golmiy (III) ionlarini aniqlashning lyuminessent usuli sanoat texnologik suvlari analizida qo'llanilishi bilan izohlanadi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Benzimidazol asosida ba'zi KEE larning aralash ligandli koordinatsion birikmalarini sintezi, ularning tarkibi va tuzilish xususiyatlarini aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

$[La(NO_3)_6][(MAB-H)]_3$ ,  $[La(NO_3)_6]_2[(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$ ,  $[MAB-H] \cdot NO_3$ ,  $[MAB-H] \cdot Br \cdot H_2O$ ,  $[FAB-H] \cdot NO_3 \cdot H_2O$  tarkibli kompleks birikmalarning rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievhg.html> CCDC depozit raqami 2132821, 2280326, 2321857, 2321856, 2091087). Natijada, o'xshash yangi kimyoviy birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflash imkonini bergan;

neodim, samariy va golmiy (III) ionlarini lyuminessent aniqlash usuli "Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJ texnologik eritmalarida sinab ko'rilgan ("Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJning 2023-yil 13-noyabrdagi 23/01-01-07/577-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, flyuoressent tahlil yordamida neodim, samariy va golmiy ionlarini aniqlash mumkin bo'ldi;

sintez qilingan kompleks birikmalardan A-FA-2021-266 raqamli "Shumgiyoh (Gistanche) o'simligining tabiiy zahiralardan foydalanishni yo'lga qo'yish va yetishtirishning zamonaviy agrotexnikalarini ishlab chiqish" mavzusidagi fundamental loyihada metallo-kompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tuzilishi va xossalarini aniqlashda foydalanilgan (O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasining 2024-yil 22-fevraldagi 4/1255-426-sonli ma'lumotnomasi). Natijada, dorivor o'simlikning o'sishiga ta'sir qiluvchi tuproq tarkibidagi kamyob metall ionlari miqdorini benzimidazol metallokompleks birikmalari ishtirokida aniqlash imkonini bergan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 24 ta, jumladan, 12 ta xalqaro va 12 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan hamda muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 5 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta ilmiy maqola, jumladan, 3 ta respublika va 2 ta xorijiy jurnallarda nashr etilgan, 1 ta O'zbekiston Respublikasi patenti olingan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiya tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 120 betni tashkil etadi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

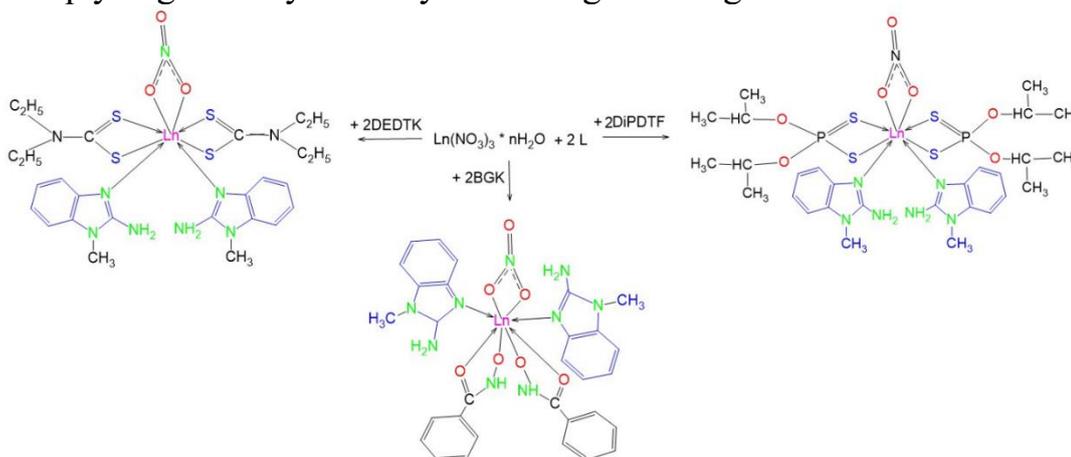
**Kirish** qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi asoslangan, maqsad va vazifalar, tadqiqot obyektlari va predmetlari berilgan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari bo'yicha

xulosa qilingan hamda chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“Benzimidazol va uning hosilalarining koordinasion birikmalari”** deb nomlangan **birinchi bobida** benzimidazol hosilalari va ular ishtirokidagi kamyob yer elementlarining kompleks birikmalari sintezi, fizik-kimyoviy xossalari, tuzilishi, lyuminestsent xossalari, biologik faolligi va qo'llanish sohalari bo'yicha adabiyot manbalari tahlil qilingan. 2-benzimidazolning organik ligand sifatida metallokompleks birikmalarni hosil qilishi hamda tibbiyot, elektronika, qishloq xo'jaligi va boshqa sohalarda istiqbolli ekanligi ko'rsatib berilgan. Adabiyotlardagi ma'lumotlarni tanqidiy tahlil qilish asosida dissertatsiyaning maqsadi va vazifalari aniqlangan.

Dissertatsiyaning **“Benzimidazol hosilalarining qator lantanoidlar bilan kompleks birikmalari sintezi va tadqiqot usullari”** deb nomlangan **ikkinchi bobida** dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalanilgan asbob-uskunalar va reaktivlar tavsifi, maqsadli birikmalarni sintez usullarini tanlashga yondashuv, 2-aminobenzimidazol hosilalari ishtirokidagi lantanoidlarning kompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning fizik-kimyoviy xosalarini aniqlash usullari bayon qilingan. Shuningdek, element analiz, rentgenoflyuoressent, IQ-, Raman-, flyuoressent spektroskopiya, RFA, RST, DTA, SEM-EDX va boshqa tuzilishni aniqlash usullari tavsifi keltirilgan.

Asosiy ligandlar 2-amino-1-metilbenzimidazol (MAB) va 2-[fenilmetil]-1H-benzimidazol (FAB) larning  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) nitrat tuzlari bilan monoligandli kompleks birikmalarni sintez qilish uchun  $\text{Ln}^{3+}:\text{L}^1$  2:3 molyar nisbatda, BGK, DiPDTF, DEDTK ( $\text{L}^2$ ) lar bilan aralash ligandli kompleks birikmalarni sintez qilish uchun esa  $\text{Ln}^{3+}:\text{L}^1:\text{L}^2$  1:2:2 molyar nisbatda olingan. Erituvchi sifatida tegishlicha suv yoki 96 %li etanol ishlatilgan. Lantanoidlarning MAB, FAB bilan aralash ligandli kompleks birikmalarining sintezi ekvimolyar nisbatlarda quyidagi reaksiyalar bo'yicha amalga oshirilgan:



Bu yerda  $\text{L} = \text{MAB}, \text{FAB}$ ;  $\text{Ln} = \text{La(III)}, \text{Ce(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Nd(III)}, \text{No(III)}$

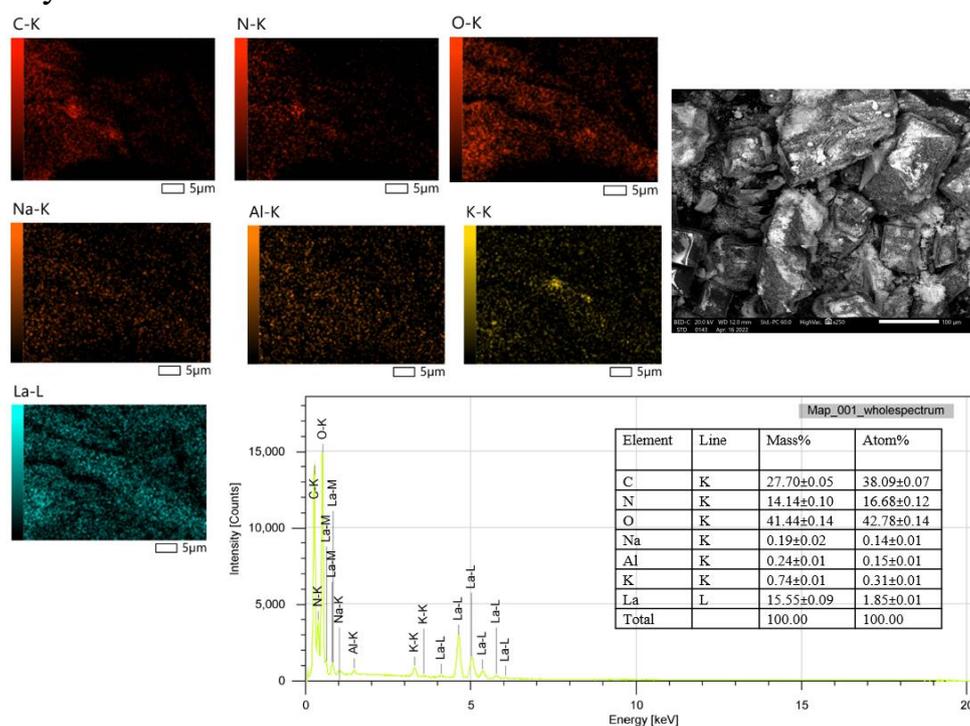
Lantanoidlarning monoligandli kompleks birikmalari sintezining reaksiya tenglamasi quyidagicha:



Sintez qilingan kompleks birikmalar suvda erimaydi, atseton, qaynoq etanolda oz, DMSO, DMFA, CCl<sub>4</sub> da yaxshi eriydi. Olingan kompleks birikmalarining tarkibi element, rentgenfluoussent analiz hamda SEM-EDX usullarda aniqlandi. SEM-EDX natijalari organik ligandlarning metall ionlari bilan kompleks hosil qilishini, ligandlarning mikro tuzilishidagi o'zgarishlar bilan bir qatorda metall ionlariga xos bo'lgan ko'p sonli cho'qqilari mavjudligini ko'rsatdi (1-rasm). Birikmalarining individualligi RFA usuli yordamida isbotlandi, bunda komplekslar individual kristall panjaraga ega bo'lib, tekisliklararo masofasiga ko'ra, dastlabki moddalardan farq qilishi aniqlandi.

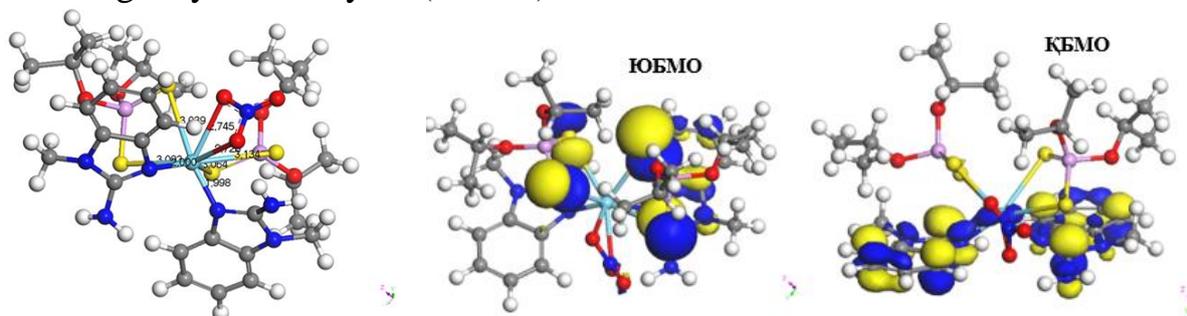
**“Ba’zi kamyob yer elementlarining aminobenzimidazol hosilalari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining tuzilishi va xossalari”** deb nomlangan **uchinchi bobda** sintez qilingan lantanoidlarning kompleks birikmalarining tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari IQ-, Raman spektroskopiya, fluoussent analiz, RFA, RST tahlili yordamida o'rganish natijalari keltirilgan.

Polifunksional ligandlarning elektron, geometrik tuzilishi va ularning Ln(III) ionlari bilan koordinatsiyalanish uchun afzal elektron donor markazlari aniqlangan (Biovia 2017 (PM6)). Zaryadlar va YUMBO ning lokalizatsiyasini tahlil qilish asosida ligandning metall ionlari bilan koordinatsiyalanishi mumkin bo'lgan donor markazlari imidazol halqasining endosiklik azot (N) atomi ekanligi haqida xulosa chiqarishga imkon berdi. Ligandning effektiv zaryadlarini hisoblash bo'yicha olingan natijalarni tasdiqlash uchun ligandlar MAB, FABning lantan (III) nitrat bilan kompleks hosil qilish jarayonining kvant-kimyoviy hisoblari o'tkazildi. Olingan ma'lumotlar monoligandli komplekslarda MAB, FAB geterohalqaning *endo*-azot atomi orqali metall atomiga monodentat, nitrat ionlari bilan bidentat holatda koordinatsiyalanishini ko'rsatdi.



**1-rasm. [Ln(MAB)<sub>2</sub>(DiPDTF)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)] ning mikrostrukturasi, xaritalash va element tahlil natijalari.**

Aralash ligandli komplekslar uchun kvant-kimyoviy hisoblash natijalarini taqqoslash MAB, FAB ning donor tabiatini va qo'shimcha ligandning (BGK, DEDTK va DiPDTF) akseptorlik xossasini asosli aniqlash imkonini beradi. Aralash ligandli lantanoidli komplekslarga o'tilganda taqsimlanmagan azot elektron juftlarining markaziy atomning erkin orbitallariga o'tishi tufayli endotsiklik azot atomining zaryadi kamayadi (2-rasm).

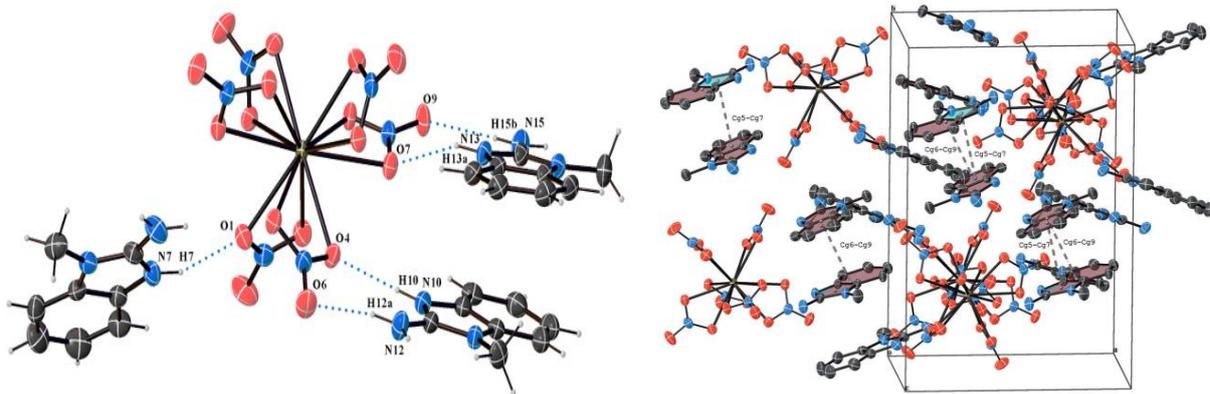


**2-rasm.  $[\text{Ln}(\text{MAB})_2(\text{DiPDTF})_2\text{NO}_3]$  uchun zaryadlarning taqsimlanishi va chegaraviy orbitallarning lokallashuvi.**

$\text{Ln}^{3+}$  ning MAB yoki FAB hamda qo'shimcha ligandlar (DiPDTF, BGK, DEDTK) bilan hosil qilishi mumkin bo'lgan komplekslarining strukturalarini optimallashtirish natijalariga asoslanib hosil bo'lish issiqliklarini tahlil qilish orqali aralash ligandli komplekslarning izomerlari orasida termodinamik jihatdan eng qulay strukturalar aniqlandi. Komplekslarning mumkin bo'lgan strukturalarini optimallashtirish qo'shimcha ligand anionini koordinatsiyalashning turli usullariga ega aralash-ligand komplekslarining izomerlari orasida termodinamik jihatdan bidentant koordinatsiyalangan struktura eng qulay ekanligi topildi. DEDTK va DiPDTF bo'lgan aralash ligandli komplekslarda S...H<sub>2</sub>N vodorod bog'lar hosil bo'lishi hisobiga kompleks birikmalar qo'shimcha ravishda barqarorlashishi aniqlandi.

N-protonlangan 2-amino-1-metilbenzimidazoliy kationlari va geksakis(nitrato) lantan (III) anionlarini o'z ichiga olgan tarkibi  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6[(\text{MAB-H})_3]$ ,  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[(\text{MAB-H})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  hamda 2-amino-1-metilbenzimidazol nitrat, 2-amino-1-metilbenzimidazol brom gidrat, 2-[fenilmetil]-1H-benzimidazol nitrat gidratining kristall strukturasi ilk bor aniqlangan.

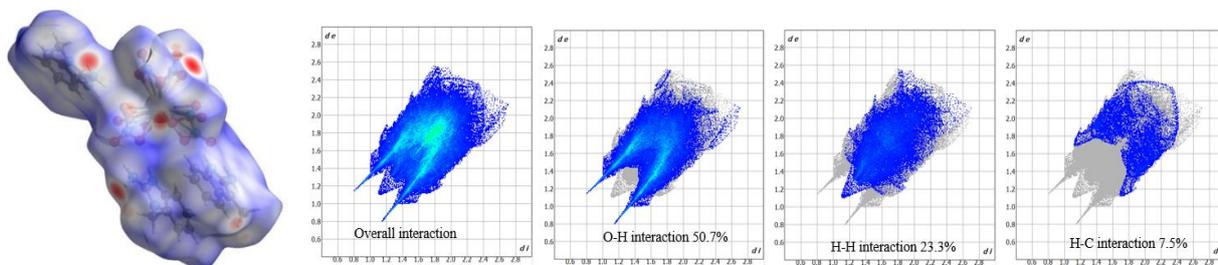
$[\text{La}(\text{NO}_3)_6[(\text{MAB-H})_3]$  birikmasining kristallari monoklinik singoniyaga ( $P2_1/c$ ) tegishli. Kompleks birikmaning struktur tuzilishida La atomi buzilgan ikosaedral poliedrda o'n ikki koordinatsiyali tuzilishga ega (3-rasm).



**3-rasm.  $\text{La}(\text{NO}_3)_6[(\text{MAB-H})_3]$  kristall tuzilishi va undagi  $\pi$ - $\pi$  o‘zaro ta‘sir.**

Kristal tuzilishida  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  anionning nitrat qismlaridagi kislorod atomlari va imidazoliy halqasidagi protonlangan azot kationlari o‘rtasida bir nechta  $N\text{-H}\dots\text{O}$  vodorod bog‘lari mavjud. Kationlar va anionlar orasidagi qo‘shimcha zaif  $C\text{-H}\dots\text{O}$  vodorod bog‘lari strukturaning uch o‘lchovli joylashishini mustahkamlaydi. Benzimidazoliy birliklari mos ravishda 3,256 va 4,414 Å masofadagi benzol halqalarining tekis (C9-C14)-markazli  $\pi$ - $\pi$ -o‘zaro ta‘sirini hosil qiladi hamda bularning barchasida markaz elementar yacheykaning inversiya markaziga mos keladi (3-rasm).

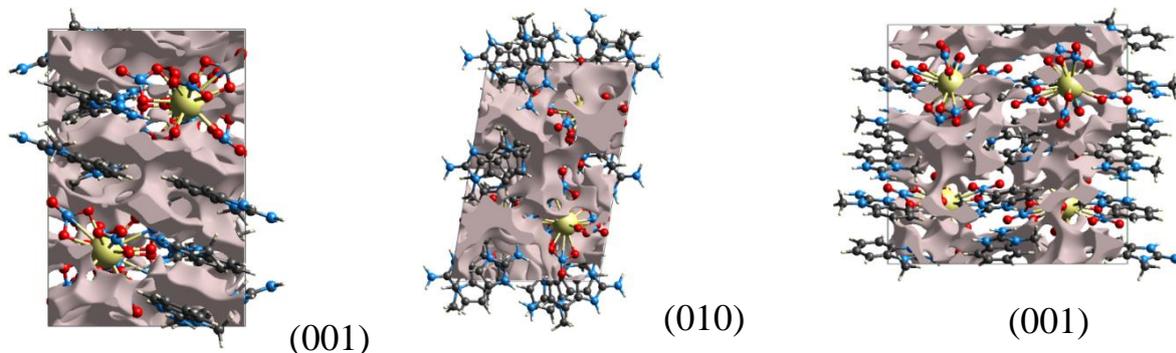
Birikmalar monokristallaridagi molekulararo ta‘sirlarini miqdoriy baholash va bu o‘zaro ta‘sirlar ulushlarini kristallar taxlanishiga hamda barqarorligiga ta‘sirini o‘rganish uchun Hirshfeld sirtining tahlili Crystal Explorer dasturi yordamida amalga oshirildi. Kuchli o‘zaro ta‘sirni ko‘rsatadigan qizil dog‘lar 2-amino-1-metilbenzimidazoldagi amino guruhidagi ikkala vodorod atomida va lantanga birikib turgan kislorod atomlarida ham uchraydi (4-rasm).  $d_e$  va  $d_i$  funksiyalari yordamida olingan ikki o‘lchamli “barmoq izi” grafigi kristall taxlanish shakllanishida individual o‘zaro ta‘sirlarning hissasini ko‘rsatadi.  $d_i$  va  $d_e$  qiymatlari kristalldagi Hirshfeld yuzasi kontaktlaridagi berilgan nuqtalardan eng yaqin ichki hamda tashqi masofalardir (Å da) (4-rasm). Barmoq izi tahlilidan ko‘rinadiki  $\text{O}\dots\text{H}$  orasidagi o‘zaro ta‘sir kristall qadoqlashning 50,7 %ini tashkil qilib eng yuqori ko‘rsatkichga ega. Keyingi o‘rinda esa  $\text{H}\dots\text{H}$  va  $\text{H}\dots\text{C}$  o‘rtasidagi bog‘lanishlarga tegishli bo‘lib, mos ravishda 23,3 % hamda 7,5 %ni tashkil qilgan. Qolgan atomlar o‘rtasidagi ta‘sirlashuvlar 5 %dan kam.



**4-rasm.  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6] \cdot [(\text{MAB-H})_3]$ ning Hirshfeld sirtining  $d_{\text{norm}}$  ko‘rinishi va ikki o‘lchamli barmoq izi grafigi.**

Molekulyar sirtlarning bo‘shliq tahlilidan molekulaning o‘lchami va shaklini aniqlash hamda kristalldagi molekulaga tegishli bo‘shliqni tasavvur qilish uchun

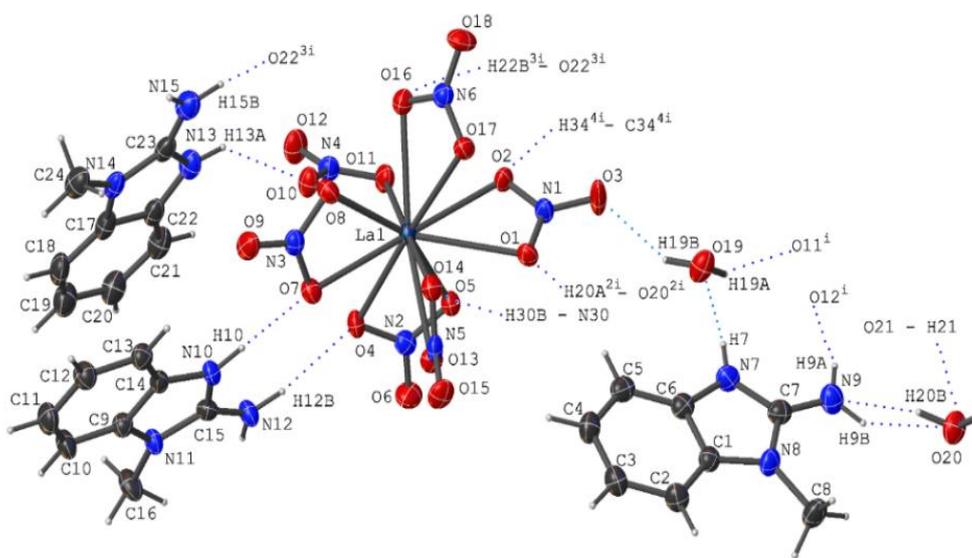
foydalanish mumkin. Sintez qilingan  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6][(\text{MAB}-\text{H})_3]$  kompleks birikma zich taxlangan yoki yo‘qligini aniqlash uchun molekulaning bo‘shliq tahlili (Void analysis) amalga oshirildi. 5-rasmda bo‘shliq yuzasi 0,002 au va elementar yacheykaning hajmi  $388,80 \text{ \AA}^3$  bo‘lgan kompleks birikma elementar yacheykasining taxlami ko‘rsatilgan.



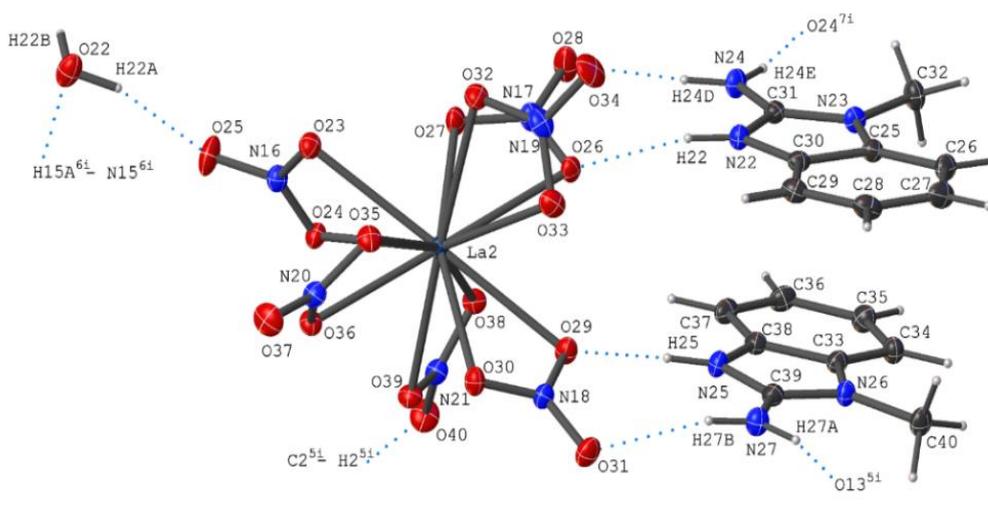
**5-rasm. Lantan kompleksining uch o‘lchamda grafik ko‘rinishi.**

Bo‘sh joy 10,68 %ni egallaganligi uchun kompleks molekulari kuchli o‘ralganligini ko‘rsatadi.

Lantanning hexa(1-methyl-1,3-dihydro-2H-benzimidazol-2-iminium) dihexakis (nitrato-O,O’)-lanthanum(III) tetrahydrate deb nomlangan tarkibi  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[\text{MAB}-\text{H}]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bo‘lgan kompleks birikmaning kristall va molekulyar tuzilishi ilk marta RST usulida aniqlandi. Ushbu kristallar triklinik singoniyaga kiradi. Kompleks birikmaning assimetrik qismida (6-rasm) ikkita  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  anion va oltita  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3^+$  kationlari hamda to‘rtta kristallizatsion suv molekulasini mavjud. La(III) atomlarining har biri oltita nitrat ligandlari bilan to‘rt azoli halqa hosil qiluvchi o‘n ikkita kislorod atomi orqali koordinatsiyalangan. Koordinatsion sohada bog‘lanish uzunligi 2,585 (3) dan 2,717 (3) Å gacha, bog‘lanish burchaklari esa 47,41 (9) dan 49,25 (9)° gacha. Murakkab lantan gidratidagi La1La2 orasidagi masofa 10,348 (6) Å.  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  anionlardagi nitrat ligandlarining muhiti kuchli buzilgan ikosaedral holatda.

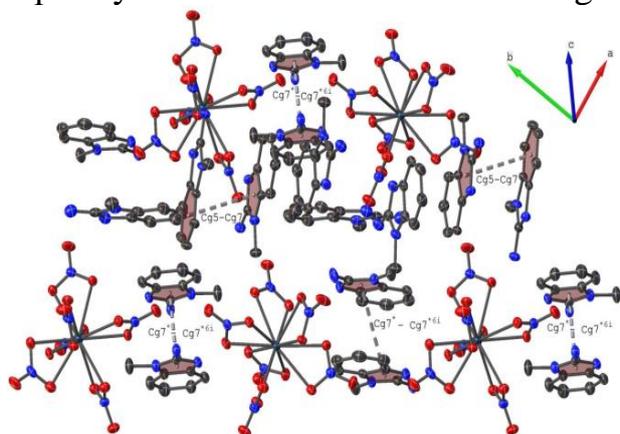


(a)

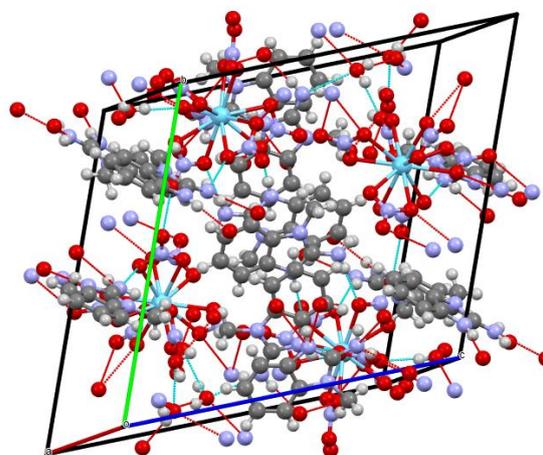


**6-rasm. a)  $[La(NO_3)_6]^{3-}$  anionning molekulyar tuzilishi, atrofidagi  $C_8H_{10}N_3^+$  kationlar va suv molekulari, atomlarning raqamlanishini, vodorod bog‘lar; b) ikkinchi  $[La(NO_3)_6]^{3-}$  - anionning ko‘rinishi, uning atrofidagi  $C_8H_{10}N_3^+$  kationlari va suv molekulasini, atomlarning raqamlanishini keltirilgan.**

Lantan atomlari orasidagi inversiya masofasi mos ravishda 13,362 va 14,317 Å ni tashkil qiladi. Lantan nitrat anionlari benzimidazoliy kationlari bilan kuchli N-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ O va o‘rtacha C-H $\cdots$ O vodorod bog‘lari bilan bog‘langan. Suv molekulari kristall taxlamini koordinatsiyalashda muhim rol o‘ynaydi, ular vodorod bog‘larining donorlari va vodorod bog‘larining qabul qiluvchilari rolini o‘ynaydi, sentrosimmetrik strukturaviy qismlarni bir-biriga bog‘laydi. Suv molekularining La1 anioni bilan vodorod bog‘lari bir o‘lchovli R4,4(16) komplekslarning hosil bo‘lishiga olib keladi, La2 anioni bilan benzimidazoliy kationlari esa boshqa turdagi bir o‘lchovli R4,4(16) komplekslarini hosil qiladi. Bu tartib qo‘shni benzimidazoliy kationlari  $[Cg5\cdots Cg9 = 3.483 \text{ \AA} (3)]$  va  $Cg5\cdots Cg6^* = 3.514 (3) \text{ \AA}$  o‘rtasidagi tekislikdagi siljishlar 0.184 va 0.134 Å o‘rtasidagi  $\pi\cdots\pi$  - o‘zaro ta’siri orqali yaxshilanadi. Uch o‘lchamli struktura ushbu barcha o‘zaro molekulyar ta’sirlar va bog‘lardan hosil bo‘ladi (7-rasm). Kristall molekulaning b o‘qi bo‘yicha taxlami 8-rasmda keltirilgan.

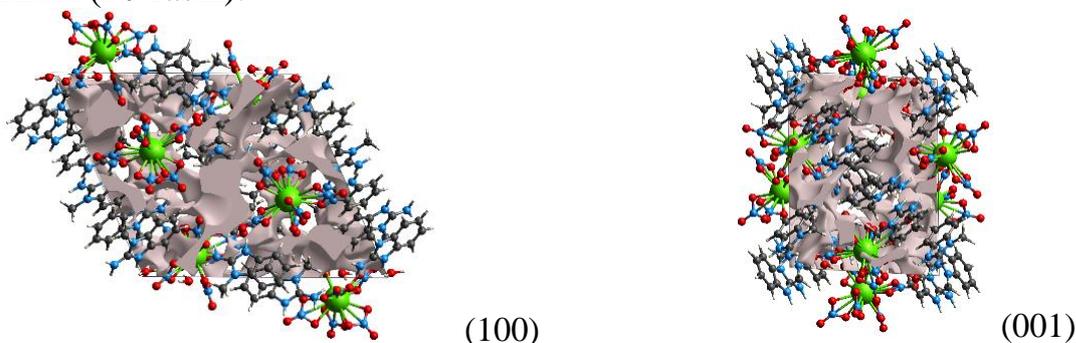


**7-rasm. Kristall strukturadagi  $\pi\cdots\pi$  - o‘zaro ta’sir.**

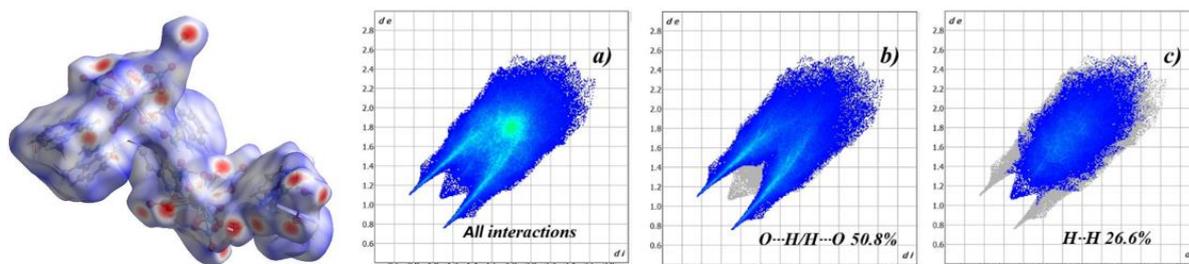


**8-rasm. Molekulaning b o‘qi bo‘yicha taxlami.**

9-rasmda bo‘shliq yuzasi 0,002 au va elementar yacheykaning hajmi 422,39 Å<sup>3</sup> bo‘lgan kompleks [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[MAB-H]<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O elementar yacheykasining taxlami ko‘rsatilgan. Bo‘sh joy 11,01 %ni egallaganligi uchun kompleks molekulari kuchli o‘ralganligini ko‘rsatadi. Ushbu kompleks birikmaning Hirshfeld sirt tahlili va ikki o‘lchovli barmoq izi grafigi natijalari shuni ko‘rsatadiki, O··H/H··O (50.8 %), H··H (26.6 %), C··H/H··C (6.3 %) o‘zaro ta’siri kristallning taxlanishiga eng ko‘p hissa qo‘shadi (10-rasm).

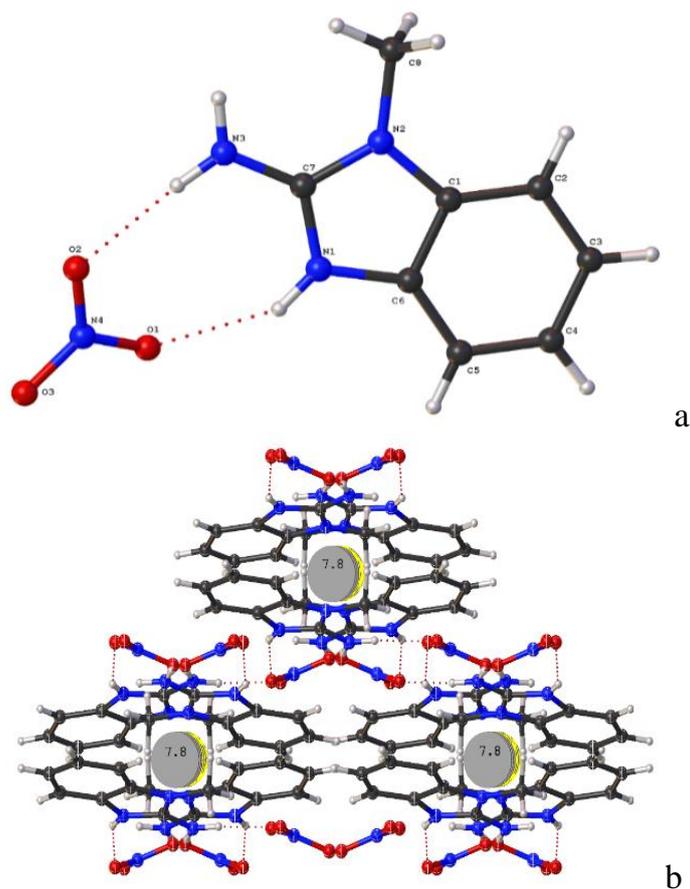


9-rasm. [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[MAB-H]<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O ning [100] va [001] bo‘ylab sirt bo‘shliqlarining qadoqlanishi.



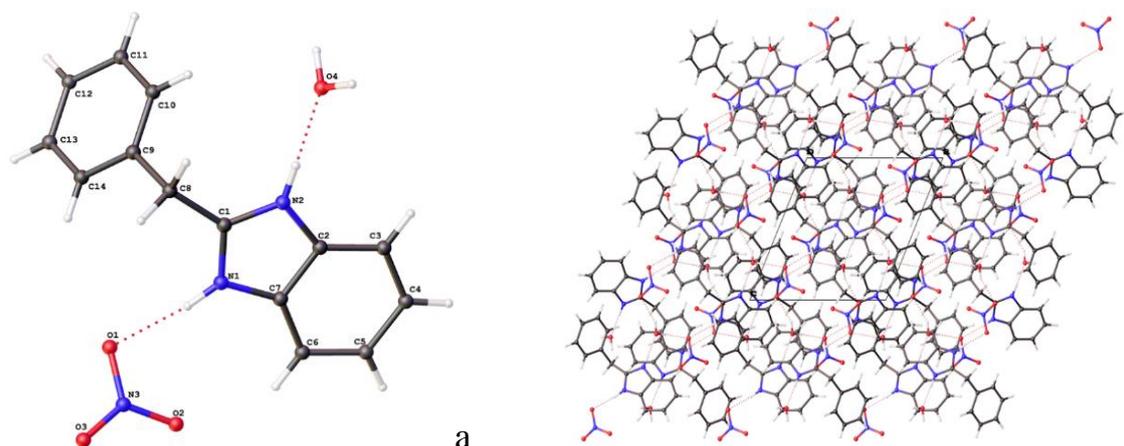
10-rasm. [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[MAB-H]<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O ning Hirshfeld sirtining  $d_{\text{norm}}$  ko‘rinishi va ikki o‘lchovli barmoq izi grafigi.

$C_8H_{10}N_3^+ \cdot NO_3^-$  birikmaning kristallari monoklinik singoniyaga ( $C2/c$ ) tegishli. 11a-rasmdan ko‘rinadiki, birikma molekulasida kuchli vodorod bog‘lari bilan bog‘langan 2-amino-1-metilbenzimidazol kationi va nitrat anion molekulasiga ega ekanligini ko‘rsatadi. Molekularning qadoqlanishining yanada ortishi chiziqli-retikulyar 3D strukturaviy ketma-ketlikning shakllanishiga olib keladi, uning ichida  $d > 7,8$  Å bo‘lgan quvurli bo‘shliqlarni ajratib ko‘rsatish mumkin (11b-rasm).



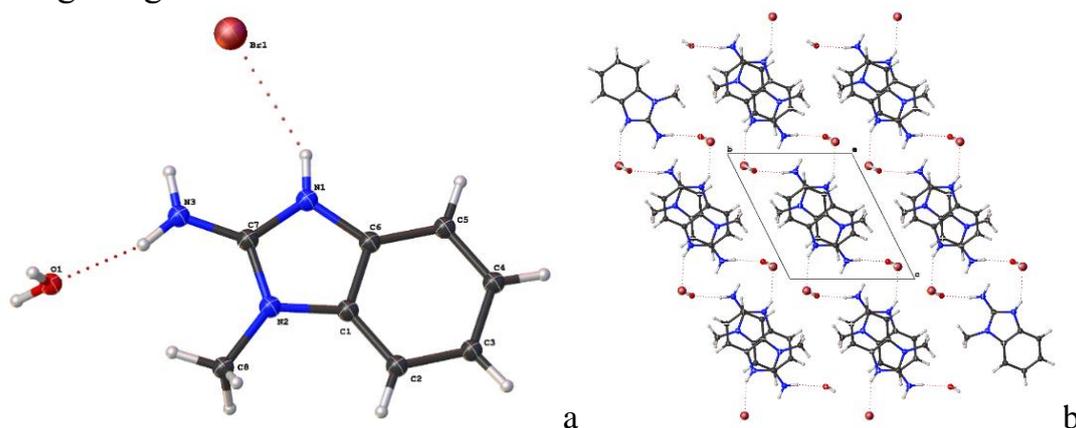
**11-rasm. a) 2-amino-1-metilbenzimidazol nitrat tarkibidagi atomlarning 3D ko‘rinishi va raqamlanishi; b) o‘ziga xos quvursimon kanallarni ko‘rsatuvchi molekulalarning (101) bo‘ylab taxlami.**

Ilk bor 2-[fenilmetil]-1H-benzimidazol nitrat gidrati tuzining kristall tuzilishi RST usulida o‘rganildi. 12-rasmdan 2-[fenilmetil]-1H-benzimidazol kationidagi N1H-guruhidagi vodorod atomi bilan nitrat anioni, N2H-guruhidagi vodorod bilan suv molekulasidagi kislorod atomi kuchli vodorod bog‘lari orqali bog‘langanligini ko‘rish mumkin. Barmoq izi tahlilida kristal taxlamidagi o‘zaro ta’sirlar o‘rganilganda H···H (39 %), va H···O (28.7 %), orasidagi bog‘lanish eng yuqori ko‘rsatkichni tashkil qilganligi aniqlandi. Shuningdek, kristall bo‘shliq tahlili o‘tkazilganda 2-fenilmetil-1-H-benzimidazol nitrat gidrati uchun elementar yacheykaning hajmi 198,16 Å<sup>3</sup> ekanligi va bo‘shliqning 11,65 %ini egallaganligi sababli ushbu kristall molekulalari kuchli o‘ralganligini ko‘rsatadi.



**12-rasm. 2-fenilmetil-1H-benzimidazol nitrat gidratining molekulyar strukturasi (a) va kristall yacheykada (010) bo‘ylab taxlanishi (b).**

Tarkibi  $C_8H_{10}N_3^+ \cdot Br^- \cdot H_2O$  bo‘lgan oniyli kompleksning kristall tuzilishi triklinik tizimga tegishli bo‘lib, aminobenzimidazol kationidagi NH-guruhidagi vodorod atomi brom bilan, shuningdek, N3 dagi H atomi suv molekulasidagi kislorod atomi bilan kuchli vodorod bog‘lari bilan bog‘langan (13-rasm, 1-jadval). Molekula nafaqat vodorod bog‘lari, balki  $\pi$ - $\pi$  o‘zaro ta’sirlari ( $6\pi$ - $6\pi$ ,  $5\pi$ - $5\pi$  i  $5\pi$ - $6\pi$ ) bilan bog‘langan bo‘lib, ularning uzunligi 3,529-5,906, 3,492-5,258 i 3,463-4,740 Å ga to‘g‘ri keladi.



**13-rasm. 2-amino-1-metilbenzimidazol brom gidratning molekulyar strukturasi (a) va kristall yacheykada (100) bo‘ylab taxlanishi (b).**

**1-jadval**

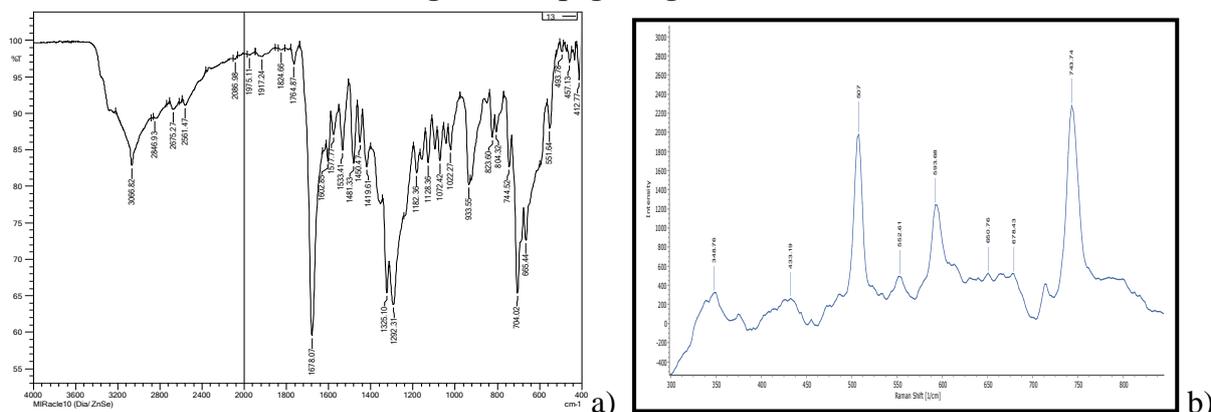
**Kristalldagi vodorod bog‘larining parametrlari (Å, )**

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N1—H1 $\cdots$ Br1	0.860	2.608	3.329	142.162
O1 $^i$ —H1 $^i \cdots$ Br1	0.850	2.569	3.407	168.645
N3—H3 $\cdots$ O1	0.820	2.093	2.919	160.692

*D*- donor, *A* – akseptor. Simmetriya: (*i*)  $-x+1, -y+1, -z$ .

Ligandlarni donor atomlarining markaziy atomga bog‘lanish xususiyatini aniqlash uchun sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektrlari olindi. Tarkibi  $[Ln(MAB)_2(BGK)_2NO_3]$  va  $[Ln(FAB)_2(BGK)_2NO_3]$  (bu yerda Ln=La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III)) bo‘lgan komplekslarining IQ-spektrlarida tegishli ligandlarga nisbatan siljishi, yutilish chiziqlarining intensivligi va shaklida o‘zgarish kuzatiladi (14a-rasm). Kompleks birikmalarning 1650-1550  $cm^{-1}$  sohasida kuchli

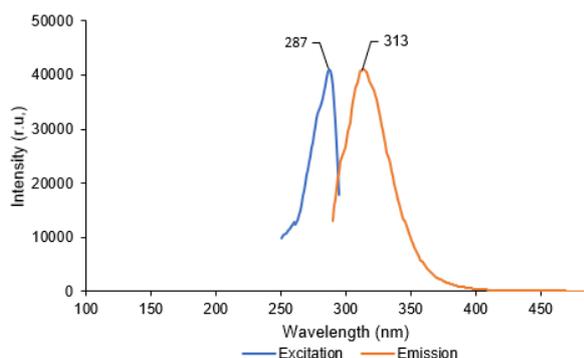
tebranishlarning mavjudligi MAB, FAB dagi C=N guruhi va BGK ligandidagi C=O guruhining valent tebranishlari bilan ham bog‘liq bo‘lishi mumkin. Odatda, ligand BGK da 3650-3200  $\text{cm}^{-1}$  sohada intensiv chiziqlarning berishi, bu ligand tarkibidagi O-H guruhning valent tebranishlari bilan namoyon bo‘ladi. Ln(III) komplekslarning spektrlarida ushbu O-H guruhning valent tebranishlari kuzatilmaydi, bu OH guruhining kislorod atomi bilan metall ionlari bog‘langanligidan dalolat beradi. Bundan tashqari kompleks birikmalarining IQ-spektrida 1390-1350  $\text{cm}^{-1}$  sohada namoyon bo‘lgan kuchli chiziqlar bidentat-koordinatsiyalangan  $\text{NO}_3^-$  guruhga tegishli. Komplekslarda geterosiklning  $\nu(\text{C}=\text{N})$  guruhining chastotalari 25-40  $\text{cm}^{-1}$  ga siljishi bu lantanoidlarning endotsiklik azot orqali koordinatsiyalanganligini ko‘rsatadi. Kompleks birikmalar tarkibida M-O, M-S, M-N bog‘larini kuzatish uchun ularning raman-spektrlari olindi (14b-rasm rasm). Ligand spektrida mavjud bo‘lmagan 524-551  $\text{cm}^{-1}$  va 483-499  $\text{cm}^{-1}$  sohalarda O-M va N-M bog‘lariga tegishli bo‘lgan yutilish chiziqlarining kuzatilishi mapkaziy atom imidazol halqasidagi azot atomi hamda BGK molekulasidagi -OH guruhdagi kislorod atomi bilan ion, C=O guruhi bilan koordinatsion bog‘ hosil qilganligini ko‘rsatadi.



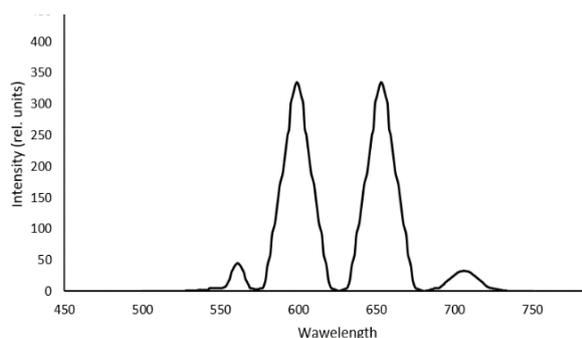
14-rasm.  $[\text{Ho}(\text{MAB})_2(\text{BGK})_2\text{NO}_3]$  ning IQ- va raman spektri.

$\text{Ln}^{3+}$  ionlarining barchasi  $4f^n$  elektron konfiguratsiyaga ega bo‘lib,  $4f$  orbitallari  $5d$  va  $6s$  orbitallari bilan himoyalanganligi lantanoidlarning noyob fotolyuminescent xususiyatlariga olib keladi. Ushbu xususiyatiga ko‘ra lantanoidlar energiya uzatishga asoslangan tahlillar uchun keng qo‘llaniladi.  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  ionlarini tutgan kompleks birikmalar lyuminescent xususiyatini namoyon qildi. Ligand MAB kuchsiz lyuminessensiyani namoyon qiladi. Ligandning spirdagi eritmasining fluoressent xususiyatlari o‘rganilganda 287 nm sohada nurni yutib qo‘zg‘alishi va 313 nm sohada energiya chiqishi (emissiya) kuzatildi (15-rasm).

$[\text{Sm}(\text{MAB})_2(\text{BGK})_2\text{NO}_3]$  kompleksi  $\lambda_{\text{max}} = 333$  nm bo‘lgan ultrabinafsha nurlanish bilan samarali qo‘zg‘aladi. Kvarsl shisha plastinkada spincoating natijasida olingan kompleks birikmalar namunalarning fotolyuminescent xususiyatlari o‘rganilganda  $\text{Sm}^{3+}$  kompleksi  $^4\text{G}_{5/2}$  darajaning bitta qo‘zg‘aluvchan o‘tishiga mos keladigan emissiya spektrini namoyon qildi. Ushbu kompleksning fotolyuminescent spektrlari  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  va  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$  o‘tishlariga mos keladigan  $\lambda_{\text{max}}$  taxminan 561, 599, 653 va 706 nm bo‘lgan to‘rtta diapazonni o‘z ichiga oladi.  $\text{Sm}^{3+}$  ionida taxminan 599 va 653 nm bo‘lgan  $\lambda_{\text{max}}$  bo‘lgan chiziqlar spektrdagi eng yuqori intensivlikka ega (16-rasm).



**15-rasm. MAB ning lyuminescent qo'zg'alishi va emissiyasi spektri.**



**16-rasm. [Sm(MAB)<sub>2</sub>(BGK)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] ning fotolyuminescent spektri.**

Olingan kompleks birikmalarning termik barqarorligini aniqlash uchun differensial termik tahlil ham o'tkazildi. Lantanoidlarning MAB va BGK asosidagi kompleks birikmalarining termik tahliliga ko'ra, asosan, ikki bosqichda boradi. Birinchi bosqich – 120-320 °C, ikkinchi bosqich – 400-800 °C oralig'ida kechadi. Asosiy massa yo'qotilishi birinchi bosqichda ketib, unda 50-60 % kompleks birikma parchalanadi. Ushbu harorat oralig'ida organik ligandlar, CO<sub>2</sub>, aren, alkenlar ajralib chiqadi. Termoliz jarayonining oxirgi mahsuloti metall oksidlar hisoblanadi. Umumiy formulasi [Ln(MAB)<sub>2</sub>(BGK)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] bo'lgan kompleks birikmalarning termik parchalanishi dastlabki haroratiga qarab metallokomplekslarning termik barqarorligi quyidagi qatorda kamayib borishi aniqlandi: Ce<sup>3+</sup> < La<sup>3+</sup> < Nd<sup>3+</sup> < Sm<sup>3+</sup> < Ho<sup>3+</sup>.

## XULOSALAR

1. La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), va Ho(III) larning tarkibida 2-amino-1-metilbenzimidazol va 2-(fenilmetil)-1H-benzimidazol saqlagan 39 ta kompleks birikmalari ilk bor sintez qilindi, ularning tarkibi va tuzilishi element, rentgenoflyurimetrik, SEM-EDX, RST, RFA IQ-, raman-, flyuoressent spektroskopiya usullari yordamida aniqlandi.

2. Kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida polifunksional ligandlarning elektron tuzilishlari tadqiq etildi va lantanoid metal ionlarini ustunroq koordinatsiyalovchi elektronodonor markazlar aniqlandi. Minimal hosil bo'lish issiqligi prinsipidan kelib chiqqan holda ligandlar va sintez qilingan kompleks birikmalar uchun ularning tuzilishi, koordinatsion tugun geometriyasi, valent burchaklari, bog' uzunliklari va atomlarda zaryadlar taqsimoti hisoblandi. Metallokompleks birikmalarda koordinatsion bog'lanishlar hosil bo'lishida MAB va FAB ligandlar endo-azot atomi hisobiga monodentat, qo'shimcha ligandlar (BGK, DEDTK, DiPDTF) esa bidentantlikni namoyon qilishi taklif qilindi.

3. Ilk bor RST usulida lantanning tarkibi [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·[MAB-H]<sub>3</sub> va [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[MAB-H]<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O bo'lgan ikosaedral tuzilishdagi lantan ionining koordinatsion soni o'n ikkiga teng bo'lgan kompleks birikmalarining kristall hamda molekulyar tuzilishlari aniqlandi.

4. Ilk bor [MAB-H]·NO<sub>3</sub>, [FAB-H]·NO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, [MAB-H]·Br·H<sub>2</sub>O tarkibli komplekslarning kristall va molekulyar tuzilishlari RST yordamida aniqlandi, ularda benzimidazoliy ion juftining hosil bo'lishi nazariy jihatdan asoslab berildi.

5. 2-amino-1-metilbenzimidazol va 2-(fenilmetil)-1H-benzimidazol komplekslarida molekulararo o'zaro ta'sirlarda asosiy ulushlar O··H/H··O (50.8 %), H··H (26.6%), H··C (6.3 %) H··N/N··H (4.6 %), N··C (3.7 %) atomlari orasidagi ta'sirlarga mos keladi. Umumiy sirt yuzasi va hajmi [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[(MAB-H)]<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O kompleksida eng katta, mos ravishda S=1100,52 Å<sup>2</sup>, V= 3835,83Å<sup>3</sup> bo'lsa, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>·NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oniyli kompleksida eng kichik bo'lib, mos ravishda S=440,30Å<sup>2</sup>, V=1958,06Å<sup>3</sup> ga tengligi aniqlandi.

6. Dastlabki ligandlar hamda sintez qilingan kompleks birikmalarning termogrammlaridagi endo- va ekzoeffektlarning hosil bo'lish sabablari aniqlanib, termik destruksiya mahsulotlari identifikatsiyalandi, shuningdek, komplekslarning termik parchalanishi bir xil va bosqichma-bosqich borishi ko'rsatildi.

7. Neodim, samariy va golmiy (III) ionlarini lyuminessent aniqlash usuli ishlab chiqilgan hamda Navoiy KMK texnologik eritmalarida sinab ko'rilgan.

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

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**РУЗИЕВА БАХТИГУЛ ЮЛДАШОВНА**

**СИНТЕЗ И УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
БЕНЗИМИДАЗОЛА**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

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

**Ташкент – 2024**

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2023.1.PhD/K613.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

**Научный руководитель:**

**Даминова Шахло Шариповна**  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:**

**Умаров Бако Бафоевич**  
доктор химических наук, профессор

**Ибодуллоева Мавжуда Ибодуллоевна**  
кандидат химических наук, доцент

**Ведущая организация:**

**Ташкентский фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится "27" апреля 2024 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №28 с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100174, Ташкент, ВУЗ городок, Фундаментальная библиотека НУУз. Тел.: (99871)246-67-71).

Автореферат диссертации разослан "15" апреля 2024 г.  
(протокол рассылки № 18 от "13" апреля 2024 г.).



**З.А. Сманова**

Председатель Научного совета по  
присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

**Н.Х. Кутлимуротова**

Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

**Ш.А. Кадирова**

Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
учёных степеней, д.х.н., профессор

## ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии PhD)

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В мире развитие наукоемких производств требует создания различных многофункциональных материалов. Известны уникальные флуоресцентные свойства ряда координационных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), что позволяет использовать их в различных областях современной науки и техники. В частности, использование комплексных соединений РЗЭ в качестве защитных покрытий, флуоресцентных зондов, излучателей в химических сенсорах, электролюминесцентных устройствах, органических светодиодах и в других целях приобретает большую практическую значимость.

В мире проводится множество исследований по изучению производных бензимидазола и их комплексных соединений с РЗЭ, установлению их состава, структуры, свойств. В связи с этим большое научное значение имеет разработка благоприятных условий для синтеза комплексных соединений производных бензимидазола с лантаноидами с новыми структурами и свойствами, определение зависимости структуры образующихся комплексных соединений от различных факторов, включая природу металла и лигандного заместителя, координацию лиганда с центральным ионом, природу связи, и определение физико-химических и биологических свойств. Кроме того, благодаря большому ионному радиусу, высокому координационному числу и гибкой координационной геометрии ионы РЗЭ позволяют создавать металлокомплексные органические каркасы с уникальной архитектурой и потенциальным применением для хранения газов, катализа, ионного обмена и добавок в металлургии.

В Республике большое внимание уделяется внедрению научно-обоснованной системы управления промышленными предприятиями и мерам по охране окружающей среды путем применения инновационных технологий, соответствующих требованиям мирового стандарта. В частности, в нашей стране проводится ряд научных исследований с целью создания новых методов определения и разделения РЗЭ, а также повышения чувствительности существующих методов. В Стратегии развития Республики Узбекистан на период 2022-2026 годов определены задачи, направленные на «подъем промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, дальнейшей интенсификации производства готовой продукции для глубокой переработки местных сырьевых ресурсов»<sup>2</sup>. В связи с этим важно создание селективных методов обнаружения и разделения РЗЭ, имеющих ряд преимуществ, используя их комплексообразующие свойства.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», Постановлениями Президента Республики

---

<sup>2</sup> Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

Узбекистан № ПП-5863 от 30 октября 2019 года «Об утверждении Концепции охраны окружающей среды Республики Узбекистан до 2030 года», № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», № ПП-4805 от 12 августа 2020 года «О мерах по повышению качества непрерывного образования и результативности науки по направлениям химии и биологии», а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

**Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологии республики.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В ведущих научных центрах мира проводятся исследования по синтезу комплексов бензимидазола и его производных с РЗЭ, определению их пространственной структуры и биологической активности. В этом направлении ведут научные исследования мировые ученые, такие как Drew, Fowkes, Skelton, Polyzou, Bezzubov, Lotfi Mohamed Aroua, Shatha Ibrahim Alaqeel, Fafabola Téllez, Horacio López-Sandoval, Silvia E. Castillo-Blum, Noráh Barba-Behrens, Fan Fei Zhiming Zhou, Mehmet Akkurt, которые проводят исследования по синтезу и определению кристаллических структур моно- и полиядерных металлокомплексов бензимидазола и его производных. Группа ученых ИОНХ РАН под руководством Д.И.Рябчикова, сотрудники лаборатории химии комплексных соединений МГУ под руководством А.Р. Каула, ученые Кубанского государственного университета В.Т. Панюшкин, М.А. Назаренко и др. провели ряд исследований по синтезу, составу, строению и свойствам новых комплексных соединений РЗЭ с органическими лигандами, обладающими флуоресцентными, фотоэлектрическими, электропроводящими и магнитными свойствами.

В нашей республике исследования в области синтеза, свойства, а также структур комплексных соединений выполнены рядом учёных, таких как академики Н.А.Парпиев и Б.Т.Ибрагимов, профессора Х.Т.Шарипов, Б.Б.Умаров, А.А.Шабилолов, Т.А.Азизов, Ш.А.Кадирова, З.Ч.Кадирова, Ж.М. Ашуров, А.Б.Ибрагимов и другие. В то же время, анализ литературных источников показывает, что, несмотря на масштабные экспериментальные результаты по анализу комплексных соединений производных 2-аминобензимидазола с переходными металлами, разнолигандные комплексы лантаноидов с бензимидазолом и его производными изучены недостаточно. Поэтому синтез комплексных соединений РЗЭ на основе бензимидазола и его производных, определение их физико-химических свойств и биологической активности приобретают особое значение.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментального проекта Национального университета Узбекистана ОТ-Ф7-

45 «Направленный синтез координационных соединений металлов с новыми гетероциклическими полифункциональными биологически активными лигандами с заданной структурой полиэдра и функциональностью для использования в сельском хозяйстве и медицине» (2017-2020 гг.).

**Целью исследования** является синтез некоторых разнолигандных координационных соединений редкоземельных элементов на основе производных бензимидазола, определение их состава, строения и свойств.

**Задачи исследования:**

синтез разнолигандных координационных соединений ионов La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) с 2-амино-1-метилбензимидазолом и 2-[фенилметил]-1H-бензимидазолом;

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

расчет электронного строения, энергетических, геометрических параметров и реакционной способности комплексов РЗЭ с 2-амино-1-метилбензимидазолом и 2-[фенилметил]-1H-бензимидазолом современными квантово-химическими методами;

разработка флуоресцентных методов обнаружения ионов металлов и их лабораторные испытания в промышленных условиях.

**Объектами исследования** являются разнолигандные комплексные соединения La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) с 2-амино-1-метилбензимидазолом (МАВ), 2-(фенилметил)-1H-бензимидазолом (FAB).

**Предметом исследования** является определение состава, строения, физико-химических свойств производных аминобензимидазола и их комплексных соединений с ионами РЗЭ.

**Методы исследования.** В диссертации использованы элементный, рентгенофазовый (РФА), рентгенофлуоресцентный (XRF), дифференциально-термический (TG, DTA, DSC), рентгеноструктурный (РСА) анализы, сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным анализом (SEM-EDX), ИК-, раман-, флуоресцентная спектроскопия, современные методы квантово-химических вычислений.

**Научная новизна исследования** заключается в следующем:

впервые синтезировано 39 новых разнолигандных комплексных соединений La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) с производными бензимидазола;

квантово-химическими методами выявлены геометрические и энергетические параметры, распределение зарядов на атомах, геометрия и реакционная способность лигандов и синтезированных соединений;

определены состав, строение, физико-химические свойства и закономерности координации ионов металлов в синтезированных новых разнолигандных комплексных соединениях методами элементного анализа, РСА, дифференциально-термического анализа, ИК-, рамановской спектроскопии;

определены термические свойства и продукты термолитиза полученных комплексных соединений и установлено, что термостабильность снижается в следующем порядке:  $Ce^{3+} < La^{3+} < Nd^{3+} < Sm^{3+} < Ho^{3+}$ ;

впервые определены кристаллические и молекулярные структуры новых комплексных соединений состава  $[La(NO_3)_6] [(MAB-H)]_3$ ,  $[La(NO_3)_6]_2 [(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$ , а также 3 новых соединений бромгидрата 2-амино-1-метилбензимидазола, нитрата 2-амино-1-метилбензимидазола и нитрат гидрата 2-(фенилметил)-1H-бензимидазола;

при анализе поверхности Хиршфельда наблюдались эффекты  $O \cdots N1/N \cdots O$ ,  $H \cdots H$  и  $O \cdots H/O \cdots H$  и определены энергии межмолекулярного взаимодействия;

на основании поверхностной электронной плотности и картирования электронной плотности синтезированных кристаллов определено, что площадь поверхности и объем пустот молекулы не превышают 15 %.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

разработаны условия синтеза разнолигандных координационных соединений La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) на основе MAB, FAB;

доказана пространственная структура и основные кристаллографические параметры соединений  $[La(NO_3)_6] [(MAB-H)]_3$ ,  $[La(NO_3)_6]_2 [(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$ ,  $[MAB-H] \cdot NO_3$ ,  $[FAB-H] \cdot NO_3$  включены в международную базу (Cambridge Crystallographic Data Center) для использования при синтезе аналогичных соединений;

разработан селективный, быстрый люминесцентный метод определения ионов неодима, самария и гольмия (III) с использованием N-гетероциклических лигандов, внедренный при анализе технологических вод Навоийского ГМК.

**Достоверность полученных результатов** обоснована современными методами исследования, такими как элементный, SEM-EDX, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализ, термический, флуоресцентный анализ, ИК-, рамановская спектроскопия, квантово-химические расчеты.

**Научная и практическая значимость результатов исследований.**

Научная значимость результатов исследования состоит в определении оптимальных условий синтеза и физико-химических свойств разнолигандных комплексных соединений La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) с 2-амино-1-метилбензимидазолом, 2-(фенилметил)-1H-бензимидазолом, определении состава, строения и свойств новых комплексных соединений на основе современных физико-химических методов исследования и обогащении химии координационных соединений новыми теоретическими материалами.

Практическая значимость результатов исследования заключается во внесении четырех новых структур в международную базу данных Cambridge Crystallographic Data Center, создании люминесцентного метода определения ионов неодима, самария и гольмия (III) при анализе промышленных технических вод.

**Внедрение результатов исследования.** На основании полученных научных результатов по синтезу, исследованию состава и структурных свойств разнолигандных координационных соединений производных бензимидазола и некоторых РЗЭ:

результаты рентгеноструктурного анализа комплексных соединений состава  $[La(NO_3)_6][(MAB-H)]_3$ ,  $[La(NO_3)_6]_2[(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$ ,  $[MAB-H] \cdot NO_3$ ,  $[FAB-H] \cdot NO_3 \cdot H_2O$  включены в базу данных Кембриджского центра кристаллографических данных (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2132821, 2280326, 2321857, 2321856, 2091087). В результате предоставленная информация о химических соединениях, включенных в базу данных, позволили использовать полученные данные для синтеза и описания структур подобных соединений;

метод флуоресцентного обнаружения ионов неодима, самария и гольмия (III) апробирован для технологических растворов АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» (справка АО «Навоийский горно-металлургический комбинат» №23/01-01-07/577 от 13 ноября 2023 года). В результате удалось определить ионы неодима, самария и гольмия методом флуоресцентного анализа;

синтезированные комплексные соединения были использованы для синтеза металлокомплексных соединений, определения их структуры и свойств в рамках проекта «Налаживание использования природных ресурсов растения *Gistanche* и разработка современной агротехники его выращивания» (справка Академии наук Республики Узбекистан №4/1255-426 от 22 февраля октября 2024 года). В результате удалось определить влияние на рост лекарственных растений концентрации ионов редких металлов в почве в присутствии металлокомплексных соединений бензимидазола.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования доложены и обсуждены на 24 конференциях, в том числе 12 международных и 12 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 3 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, получен 1 патент Республики Узбекистан.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 120 страниц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

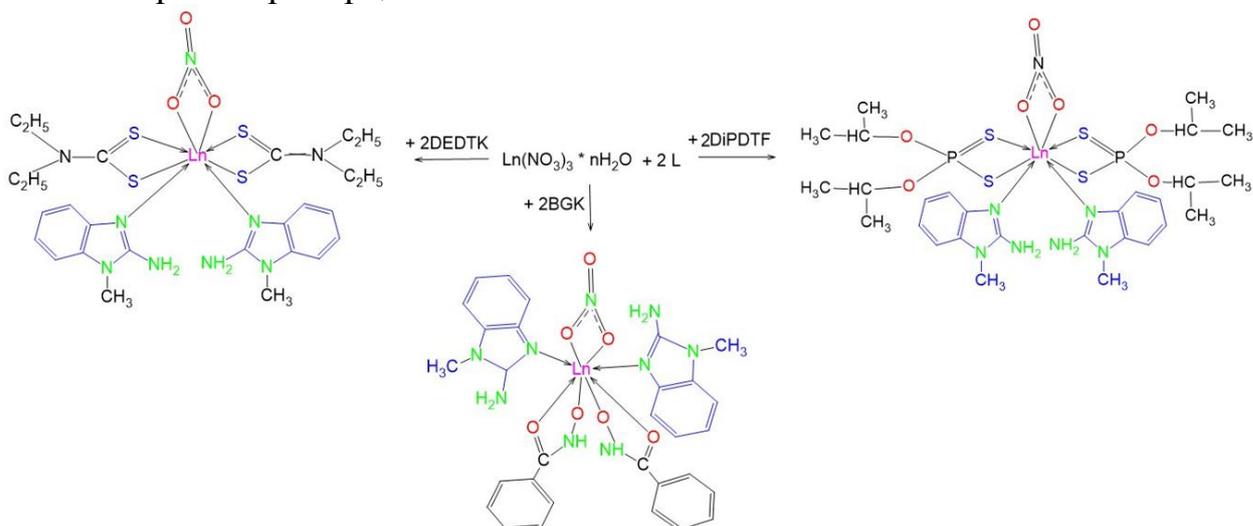
**Во введении** обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, приводятся цели и задачи, объекты и темы исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и

практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «**Координационные соединения бензимидазола и его производных**» проанализированы литературные источники по синтезу, физико-химическим свойствам, строению, люминесцентным свойствам, биологической активности и областям применения производных бензимидазола и комплексных соединений редкоземельных элементов с их участием. Показано, что 2-бензимидазол в качестве органического лиганда для образования металлокомплексных соединений перспективен для применения в медицине, электронике, сельском хозяйстве и других областях. На основании критического анализа литературных данных определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе диссертации «**Синтез и методы исследования комплексных соединений ряда лантаноидов с производными бензимидазола**» приведены характеристики использованных приборов и реактивов, подходы к методу синтеза соединений, описан синтез смешаннолигандных комплексных соединений лантаноидов с производными 2-аминобензимидазола и описаны методы определения их физико-химических свойств. Описаны методы установления структуры, такие как элементный, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК, раман-спектроскопия, флуоресценция, РФА, РСА, ДТА, ICP-MS, SEM-EDX и др.

Для синтеза монолигандных комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) основные лиганды 2-амино-1-метилбензимидазола (МАВ) и 2-[фенилметил]-1H-бензимидазола (FAB) взаимодействует с нитратом лантаноидами в мольном соотношении  $\text{Ln}^{3+}:\text{L}^1=2:3$ , а для синтеза разнолигандных комплексных соединений с BGK, DiPDTF, DEDTK ( $\text{L}^2$ )  $\text{Ln}^{3+}:\text{L}^1:\text{L}^2$  в мольном соотношении 1:2:2. В качестве растворителей использовали воду или 96%-ный этанол. Синтез комплексных соединений лантаноидов с МАВ, FAB проведен по следующим типовым реакциям в эквимольных пропорциях:



Здесь L= МАВ, FАВ; Ln = La(III), Ce(III), Sm(III), Nd(III), Ho(III)

Схема синтеза монолигандных комплексных соединений лантаноидов имеет следующий вид:



Синтезированные комплексные соединения нерастворимы в воде, мало растворимы в ацетоне и кипящем этаноле, хорошо растворимы в ДМСО, ДМФА,  $\text{CCl}_4$ .

Состав полученных комплексных соединений определен методами элементного, рентгенофлуоресцентного анализа и SEM-EDX. Результаты SEM-EDX показали, что органические лиганды образуют комплексы с ионами металлов, имеется множество пиков, характерных для ионов металлов, а также изменения микроструктуры лигандов (рис.1). Индивидуальность соединений доказана методом РФА, установлено, что комплексы имеют индивидуальную кристаллическую решетку и отличаются от исходных веществ по межплоскостным расстояниям.

В третьей главе диссертации под названием **“Строение и свойства комплексных соединений некоторых редкоземельных элементов с производными аминобензимидазола”** представлены результаты по изучению структуры и физико-химических свойств полученных комплексных соединений лантаноидов методами ИК-, раман спектроскопии, флуоресцентного анализа, РФА, РСА.

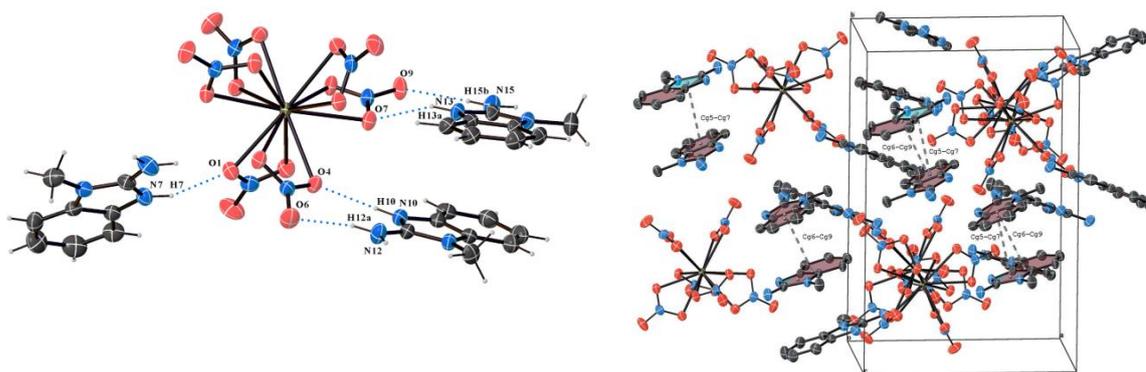
Определены электронное, геометрическое строение полифункциональных лигандов (Biovia 2017 (PM6)) и их предпочтительные электронодонорные центры для координации с ионами Ln(III). Исходя из анализа зарядов и локализации ВЗМО, можно судить о том, что вероятными центрами координации с ионом металла являются донорные атомы эндоциклического азота (N) имидазольного кольца. Для подтверждения полученных результатов были проведены квантово-химические расчеты эффективных зарядов на атомах лигандов и комплексов МАВ, FАВ с нитратом лантана (III). Полученные данные показали, что в монолигандных комплексах лиганды МАВ, FАВ монодентатно координируется к атому лантана через *эндо*-азот гетерокольца, а атом металла бидентантно связан с нитрат-ионом.



структура. В случае DEDTK и DiPDTF комплекс дополнительно стабилизируется через образование водородной связи S...H<sub>2</sub>N.

Впервые определена кристаллическая структура, содержащая N-протонированные катионы 2-амино-1-метилбензимидазолия и анионы гексакис(нитрато)лантаната (III), состава [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>[(MAB-H)]<sub>3</sub>], [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]2[(MAB-H)]·6·4H<sub>2</sub>O, а также нитратные соли 2-амино-1-метилбензимидазола и гидрата 2-[фенилметил]-1H-бензимидазола, бромгидрата 2-амино-1-метилбензимидазола.

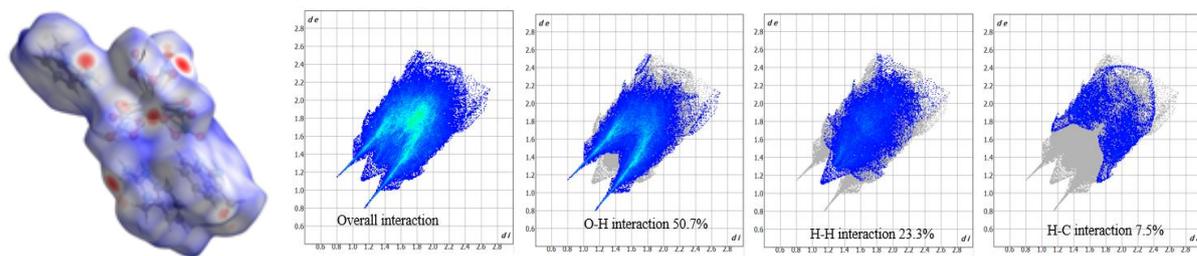
Кристаллы соединения [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>[(MAB-H)]<sub>3</sub>] принадлежат к моноклинной сингонии (*P2<sub>1</sub>/c*). В структуре комплексного соединения атом La имеет двенадцатикоординационное строение в искаженном икосаэдрическом полиэдре (рис. 3). В кристаллической структуре имеется несколько водородных связей N-H...O между атомами кислорода в нитратной части аниона [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и протонированными катионами азота в имидазольевом кольце. Дополнительные слабые водородные связи C-H...O между катионами и анионами усиливают трехмерное расположение структуры. Бензимидазольевые звенья образуют плоские (C9-C14)-центрированные π-π-взаимодействия бензольных колец на расстояниях 3,256 и 4,414 Å, причем для всех них центр соответствует центру инверсии элементарной ячейки (рис. 3).



**Рис.3. Кристаллическая структура [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][(MAB-H)]<sub>3</sub> и π-π-взаимодействие в ней**

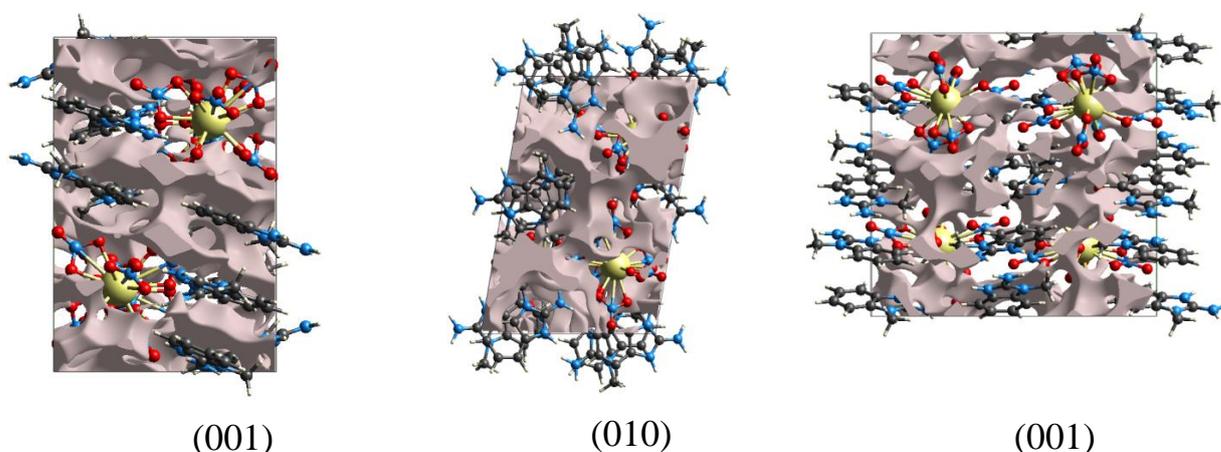
С целью количественной оценки межмолекулярных взаимодействий в монокристаллах комплексных соединений La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>[(MAB-H)]<sub>3</sub> и изучения влияния этих взаимодействий на кристаллическую структуру и стабильность был проведен анализ поверхности Хиршфельда с использованием программы Crystal Explorer. Красные участки указывают на сильные взаимодействия, обнаруженные, как на атомах водорода аминогруппы 2-амино-1-метилбензимидазола, так и на атомах кислорода, присоединенных к лантану (рис. 4). Двумерный график «отпечатка пальца», полученный с помощью функций  $d_e$  и  $d_i$ , указывает на вклады индивидуальных взаимодействий в формирование кристаллической упаковки. Значения  $d_e$  и  $d_i$  являются ближайшими внутренними и внешними расстояниями (в Å) от заданных точек на контактах поверхности Хиршфельда в кристалле (рис. 4). Результаты анализа поверхности Хиршфельда и график двухмерного отпечатка пальца указывает, что наибольший вклад в упаковку кристалла [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][(MAB-

H)]<sub>3</sub>] вносят взаимодействия O··H, который равен 50,7%. Следующее место занимают взаимодействия H··H и H··C, которые составляют 23,3% и 7,5%, соответственно. Взаимодействия между остальными атомами составляют менее 5%.



**Рис.4. Поверхность Хиршфельда [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]·[(MAB-H)<sub>3</sub>] в виде  $d_{norm}$  и двумерный график отпечатков пальцев**

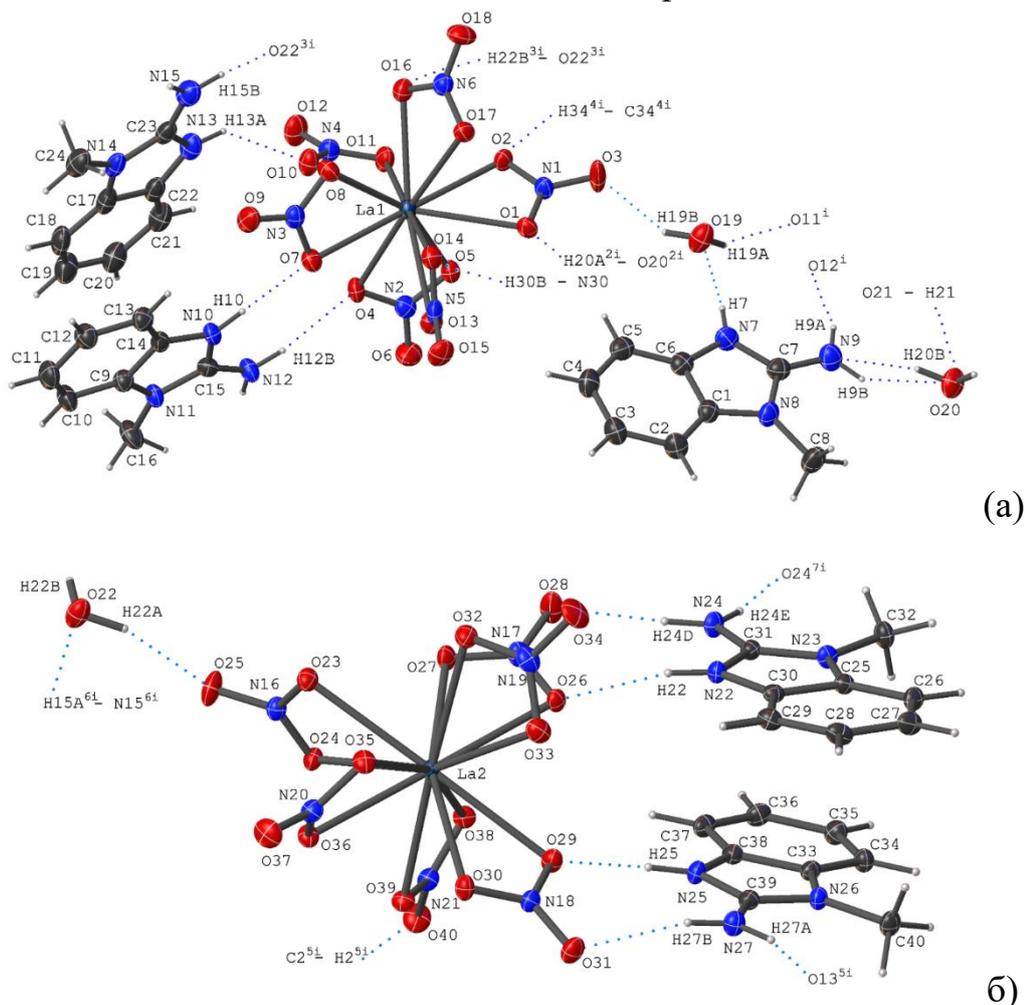
Пространственный анализ молекулярных поверхностей может быть использован для определения размера, формы молекулы и визуализации пространства, принадлежащего молекуле в кристалле. Чтобы определить, является ли синтезированное комплексное соединение [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][(MAB-H)<sub>3</sub>] плотно упакованным, был проведен пространственный анализ молекулы (Void analysis). На рис. 5 представлена структура элементарной ячейки комплексного соединения с площадью поверхности полости - 0,002 а.е. и объемом элементарной ячейки - 388,80 Å<sup>3</sup>. Поскольку свободное пространство занимает 10,68%, это указывает на плотную упаковку молекул комплекса.



**Рис. 5. Графическое изображение комплекса [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][(MAB-H)<sub>3</sub>] в трех измерениях**

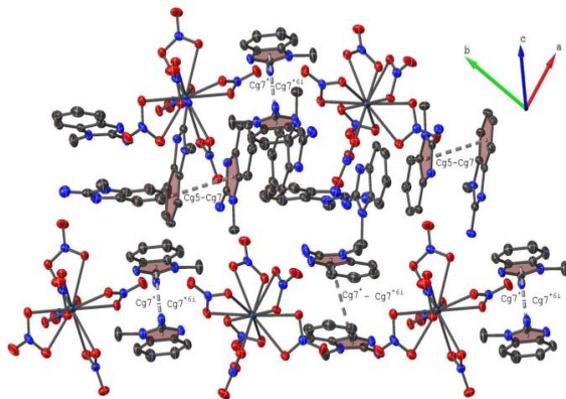
Методом РСА впервые определена кристаллическая и молекулярная структура комплексного соединения лантана состава [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>[MAB-H]<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O, кристаллизующегося в триклинной сингонии. В асимметричной части комплекса (рис. 6) присутствуют два аниона [La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, шесть катионов C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup> и четыре молекулы кристаллизационной воды. Каждый из атомов La(III) координируется двенадцатью атомами кислорода, образуя четырехчленные циклы с шестью нитратными лигандами. В координационной сфере длины связей составляют от 2,585(3) до 2,717(3) Å, а валентные углы — от 47,41(9) до 49,25(9)°. Расстояние между La1-La2 в сложном гидрате лантана

составляет 10,348(6) Å. Окружение нитратных лигандов в анионах  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  представляет собой сильно искаженный икосаэдр.

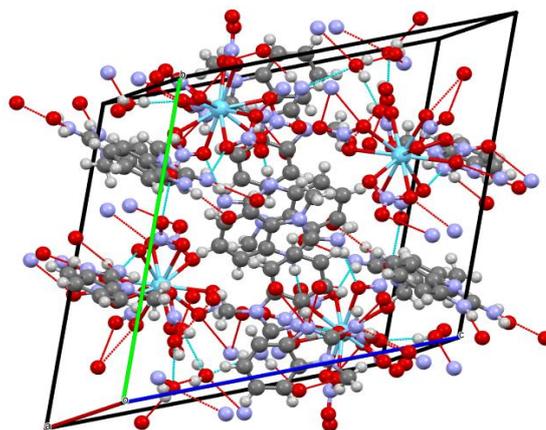


**Рис.6. а) Молекулярная структура аниона  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ , окружение катионов  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3^+$  и молекул воды, нумерация атомов, водородные связи; б) вид второго аниона  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$  - и окружающих его катионов  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3^+$  и молекулы воды, водородные связи**

Инверсионное расстояние между атомами лантана составляет 13,362 и 14,317 Å, соответственно. Анионы нитрата лантана связаны с катионами бензимидазолия прочными водородными связями  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  и умеренными  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Молекулы воды играют важную роль в координации кристаллической структуры, они играют роль доноров и акцепторов водородных связей, соединяя между собой centrosymmetric части структуры. Водородные связи молекул воды с анионом La1 приводят к образованию одномерных комплексов R4,4(16), тогда как катионы бензимидазолия с анионом La2 образуют другие типы одномерных комплексов R4,4(16). Такое расположение усиливается за счет  $\pi\cdots\pi$ -взаимодействий между соседними катионами бензимидазолия [ $\text{Cg}5\cdots\text{Cg}9 = 3,483 \text{ Å}$  (3) и  $\text{Cg}5\cdots\text{Cg}6^* = 3,514$  (3) Å со смещениями в плоскости от 0,184 до 0,134 Å. Все эти межмолекулярные взаимодействия и связи образуют трехмерную структуру (рис. 7). Расположение молекулы кристалла вдоль оси b показано на рис. 8.

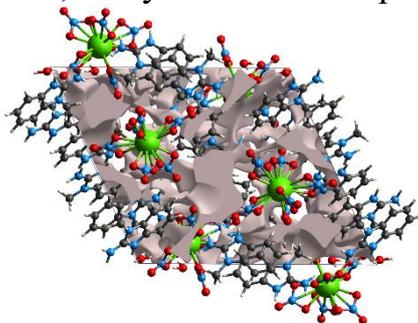


**Рис.7.  $\pi \cdots \pi$ - взаимодействие в кристаллической структуре**

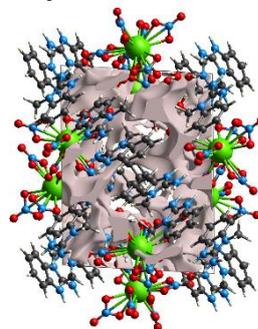


**Рис.8. Упаковка молекул вдоль оси b**

На рис. 9 представлена структура элементарной ячейки комплекса  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[\text{MAB-H}]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с площадью поверхности полости - 0,002 а.е. и объемом элементарной ячейки - 422,39 Å<sup>3</sup>. Свободное пространство занимает 11,01%, что указывает на прочную упаковку молекул комплекса.



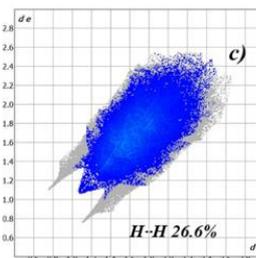
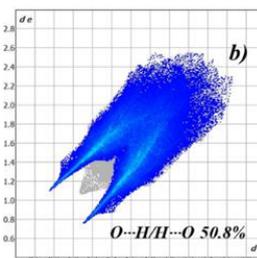
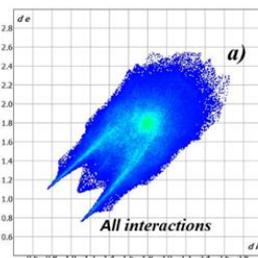
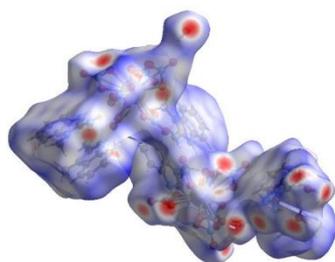
(100)



(001)

**Рис.9. Упаковка поверхностных пустот по [100] и [001] в  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[\text{MAB-H}]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

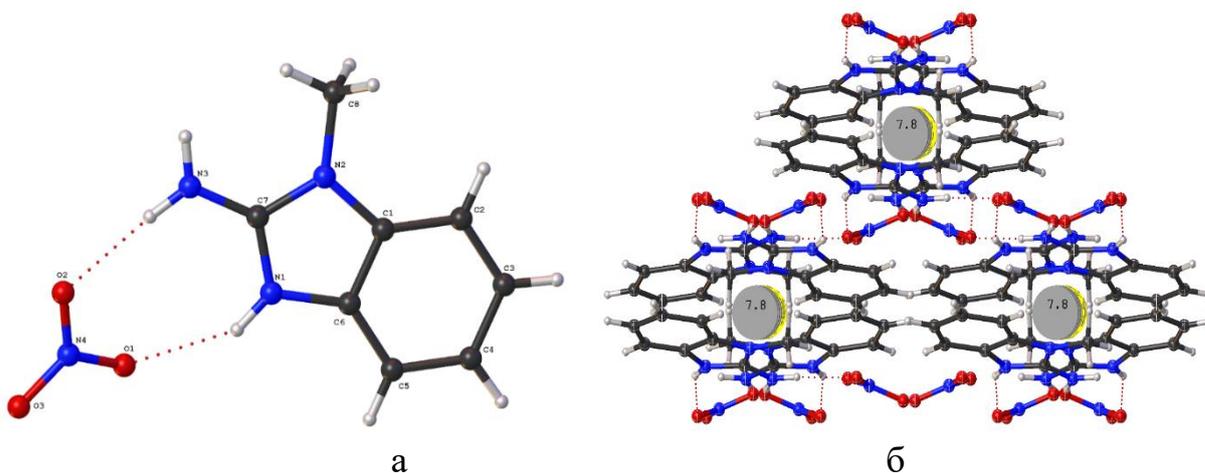
Результаты анализа поверхности Хиршфельда и график двухмерного отпечатка пальца этого комплексного соединения указывает, что наибольший вклад в упаковку кристаллов вносят взаимодействия  $\text{O} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{O}$  (50,8%),  $\text{H} \cdots \text{H}$  (26,6%),  $\text{C} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{C}$  (6,3%) (рис. 10).



**Рис.10. Поверхность Хиршфельда в виде  $d_{norm}$  и двумерный график отпечатков пальцев  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[\text{MAB-H}]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$**

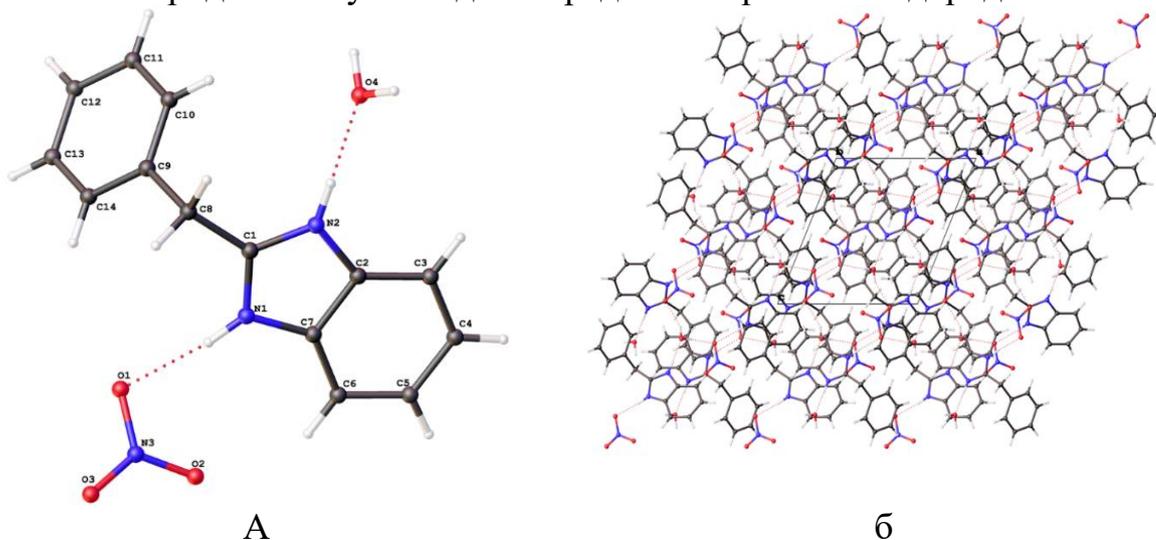
Кристаллы соединения  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3 \cdot \text{NO}_3$  принадлежат к триклинной сингонии ( $C2/c$ ). На рис.11а показаны прочные водородные связи катиона 2-амино-1-метилбензимидазола и нитрат-аниона. Дальнейшее увеличение упаковки молекул приводит к формированию линейно-сетчатой 3D-

структурной последовательности, внутри которой можно выделить трубчатые полости с  $d > 7.8 \text{ \AA}$  (рис. 11б).



**Рис.11. а) 3D вид и нумерация атомов в соединении  $C_8H_{10}N_3 \cdot NO_3$ ; б) упаковка молекул вдоль (101), показывающая трубчатые каналы**

Впервые методом РСА изучена кристаллическая структура гидрата нитрата 2-[фенилметил]-1H-бензимидазола. Из рис.12 видно, что атом водорода N1H-группы катиона 2-[фенилметил]-1H-бензимидазола связан с кислородом O1 нитратного аниона, а атом водорода N2H-группы связан с атомом кислорода молекулы воды посредством прочных водородных связей.



**Рис.12. Молекулярная структуры гидрата нитрата 2-[фенилметил]-1H-бензимидазола и ее упаковка в кристаллической решетке вдоль (010) (б)**

Кристаллическая структура ониевого комплекса состава  $C_8H_{10}N_3^+ \cdot Br^- \cdot H_2O$  относится к триклинной сингонии, атом водорода N1H-группы аминобензимидазольного катиона связан с бромом, а атом водорода N3H связан с атомом кислорода молекулы воды сильными водородными связями (табл. 1). На рис. 13 показана элементарная ячейка с упаковкой молекул, соединенных не только водородными связями, но и  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиями (бл-бл, 5л-5л и 5л-бл), длина которых соответствует 3,529-5,906, 3,492-5,258 и 3,463-4,740 Å, соответственно.

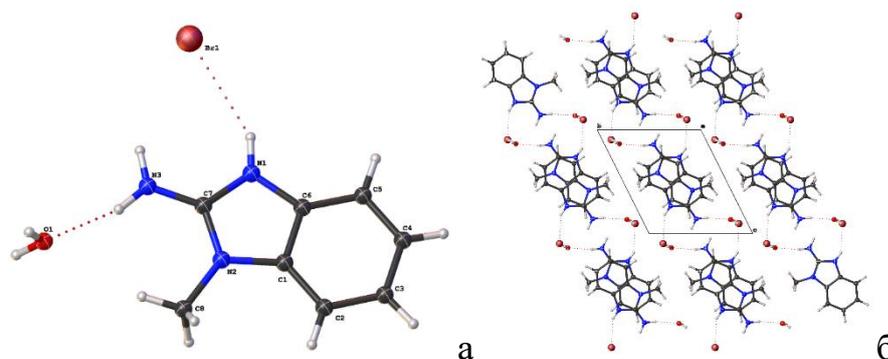


Рис. 13. Молекулярная структура бромгидрата 2-амино-1-метилбензимидазола (а) и ее упаковка в кристаллической решетке вдоль (100) (б)

Таблица 1

Параметры водородных связей в кристалле (Å, °)

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$N1-H1 \cdots Br1$	0.860	2.608	3.329	142.162
$O1^i-H1^i \cdots Br1$	0.850	2.569	3.407	168.645
$N3-H3 \cdots O1$	0.820	2.093	2.919	160.692

$D$ - донор,  $A$  – акцептор. Симметрия: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ .

Для выяснения характера связывания центров координации лиганда к центральному атому изучены ИК-спектры синтезированных комплексов. В ИК-спектрах комплексов состава  $[Ln(MAB)_2(BGK)_2NO_3]$  и  $[Ln(FAB)_2(BGK)_2NO_3]$  происходит частичное смещение и изменение интенсивности и формы полос поглощения по отношению к лигандам (рис.14а).

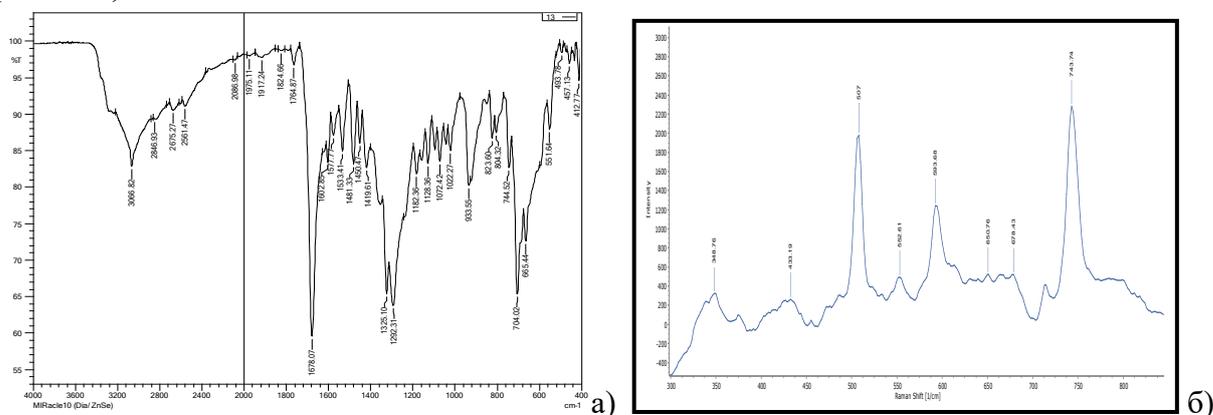
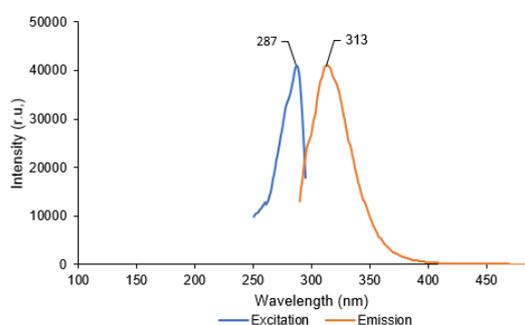


Рис.14. ИК- и раман спектры комплекса  $[Ho(MAB)_2(BGK)_2NO_3]$

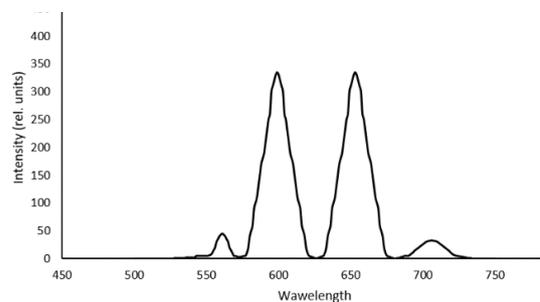
Наличие интенсивных колебаний в области  $1582-1520 \text{ см}^{-1}$  для комплексных соединений может относиться к валентным колебаниям группы  $C=N$  в MAB, FAB и группы  $C=O$  в лиганде BGK. Обычно, лиганд BGK дает интенсивные полосы в области  $3650-3200 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям  $\nu(OH)$ -группы в лиганде. В спектрах комплексов Ln(III) колебания этой группы не наблюдаются, что указывает на связь иона металла с атомом кислорода OH-группы. Кроме того, сильные полосы, возникающие в ИК-спектре комплексных соединений в области  $1390-1350 \text{ см}^{-1}$ , принадлежат бидентатно-координированной группе  $NO_3^-$ . В комплексах сдвиг частоты группы  $\nu(C=N)$  гетероцикла на  $25-40 \text{ см}^{-1}$  указывает на то, что лантаноиды координируется через эндоциклический азот. BGK проявляет бидентатную

координацию через кислород с образованием хелатного цикла. В раман-спектре (рис.14а) комплексов наблюдаются полосы поглощения связи О-М и N-М при  $523\text{-}580\text{ см}^{-1}$  и  $450\text{-}500\text{ см}^{-1}$ , отсутствующие в спектре лиганда, что указывает на то, что центральный атом связан валентными связями с атомом кислорода группы –ОН в молекуле ВГК, а также координационными связями с атомом азота имидазольного кольца и С=О группы ВГК.

Все ионы  $\text{Ln}^{3+}$  имеют электронную конфигурацию  $4f^n$ , при этом орбитали  $4f$  экранируются орбиталями  $5d$  и  $6s$ , что приводит к уникальным фотолюминесцентным свойствам лантаноидов. Благодаря этому лантаноиды широко используются для анализа, а комплексные соединения  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  обладают люминесцентными свойствами. Также лиганд МАВ проявляет слабую люминесценцию в ультрафиолетовой области. При исследовании флуоресцентных свойств раствора лиганда в спирте наблюдались поглощение УФ-излучения при 287 нм и эмиссия при  $\lambda_{\text{max}} = 313$  нм (рис.15).



**15-рasm. Спектр люминесцентного возбуждения и испускания МАВ**



**16-рasm. Спектр фотолюминесценции [Sm(MAB)<sub>2</sub>(BGK)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>]**

Комплекс  $[\text{Sm}(\text{MAB})_2(\text{BGK})_2\text{NO}_3]$  эффективно возбуждается УФ-излучением при  $\lambda_{\text{max}}=333$  нм. При исследовании фотолюминесцентных свойств образцов комплексных соединений, полученных методом спин-коатинг на пластинке кварцевого стекла, комплекс  $\text{Sm}^{3+}$  характеризуется спектром эмиссии, соответствующим одному возбужденному переходу уровня  $^4\text{G}_{5/2}$ . В спектрах фотолюминесценции данного комплекса присутствуют четыре полосы с  $\lambda_{\text{max}}$  около 561, 599, 653 и 706 нм, соответствующие переходам  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$  и  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ . Наибольшую интенсивность в спектрах комплекса имеют полосы с  $\lambda_{\text{max}}$  около 599 и 653 нм (рис.16).

Для выявления термической стабильности и состава полученных комплексных соединений был также проведен дифференциально-термический анализ. Термический анализ комплексных соединений лантаноидов на основе МАВ и ВГК показывает, что все дериватограммы практически одинаковы, а разложение протекает преимущественно в две стадии. Первая стадия проходит в пределах  $120\text{-}320\text{ }^\circ\text{C}$ , вторая стадия – в пределах  $400\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ . Основная потеря массы происходит на первой стадии, при которой 50-60% комплексного соединения распадается. В этом температурном диапазоне выделяются  $\text{CO}_2$ , 2-аминобензимидазол, арены, алкены. Конечным продуктом процесса термоллиза являются оксиды металлов. Установлено, что в зависимости от начальной температуры термического разложения комплексных соединений

общей формулы  $[Ln(MAB)_2(BGK)_2NO_3]$  термическая устойчивость металлокомплексов снижается в следующем порядке:  $Ce^{3+} < La^{3+} < Nd^{3+} < Sm^{3+} < Ho^{3+}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезировано 39 новых комплексных соединений La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) и Ho(III) с 2-амино-1-метилбензимидазолом и 2-(фенилметил)-1H-бензимидазолом, состав и строение изучены с помощью элементного, XRF, SEM-EDX, PCA, РФА анализов, ИК-, раман-, флуоресцентной спектроскопии.

2. Квантово-химическими расчетами исследовано электронное строение полифункциональных лигандов и определены их предпочтительные центры координации с ионами металлов. На основе принципа минимальной теплоты образования для лигандов и синтезированных комплексных соединений рассчитаны структура, геометрия координационного узла, валентные углы, длины связей и распределение заряда на атомах. Предложено, что при образовании координационных связей в металлокомплексных соединениях лиганды (MAB и FAB) могут проявлять монодентатность за счет эндо-атома азота, а дополнительные лиганды (BGK, DEDTK, DiPDTF) проявляют бидентатность.

3. Впервые методом рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая и молекулярная структура комплексных соединений лантана  $[La(NO_3)_6][(MAB-H)]_3$  и  $[La(NO_3)_6]_2[(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$  в икосаэдрической структуре с координационным числом, равным 12.

4. Впервые методом PCA установлены кристаллические и молекулярные структуры  $[MAB+H] \cdot NO_3$ ,  $[FAB+H] \cdot NO_3 \cdot H_2O$ ,  $[MAB+H] \cdot Br \cdot H_2O$ , в которых выявлена тенденция к образованию ионных пар бензимидазолия.

5. Установлено, что основные доли в межмолекулярных взаимодействиях в комплексах 2-амино-1-метилбензимидазола и 2-(фенилметил)-1H-бензимидазола соответствуют взаимодействиям между атомами  $O \cdots H/O \cdots H$  (50,8%),  $H \cdots H$  (26.6%),  $H \cdots C$  (6.3%)  $H \cdots N/N \cdots H$  (4.6%),  $N \cdots C$  (3.7%). Общая площадь поверхности и объем наибольшие для комплекса  $[La(NO_3)_6]_2[(MAB-H)]_6 \cdot 4H_2O$ ,  $S=1100,52 \text{ \AA}^2$ ,  $V=3835,83 \text{ \AA}^3$ , соответственно, а наименьшие значения у ониевого комплекса  $C_8H_{10}N_3^+ \cdot NO_3^-$ ,  $S=440,30 \text{ \AA}^2$ ,  $V=1958,06 \text{ \AA}^3$ , соответственно.

6. Выяснены причины образования эндо- и экзо-эффектов в термограммах исходных лигандов и синтезированных комплексных соединений, идентифицированы продукты термической деструкции, а также показано, что термическое разложение комплексов протекает однотипно и ступенчато в несколько стадий.

7. Разработан метод флуоресцентного анализа ионов неодима, самария и гольмия (III), который апробирован в технологических растворах Навоийского ГМК.

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

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**RUZIEVA BAKHTIGUL**

**SYNTHESIS AND ESTABLISHMENT OF STRUCTURAL FEATURES OF  
MIXED-LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF SOME RARE  
EARTH ELEMENTS BASED ON BENZIMIDAZOLE**

**02.00.01 – Inorganic chemistry**

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

**Tashkent – 2024**

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2023.2.PhD/K613.

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

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

**Scientific supervisor:** **Daminova Shahlo,**  
Doctor of Chemical Science, Professor

**Official opponents:** **Umarov Bako,**  
Doctor of Chemical Science, Professor

**Ibodulloeva Mavjuda**  
Candidate of Chemical Sciences, Assistant professor

**Leading organization:** **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «27» april 2024 at «11<sup>00</sup>» o'clock at a meeting of Scientific council DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-02-24; e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 28) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on «15» april 2024

Protocol at the register № 18 dated «13» april 2024



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

**N. Kutlimurotova,**  
Scientific Secretary of Scientific Council  
on award of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

## INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

**The aim of the research work** is to synthesize some rare earth elements coordination compounds with mixed ligands based on benzimidazole derivatives, to determine their composition and structural properties.

**The objects of the research work** are mixed-ligand complex compounds La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) with 2-amino-1-methylbenzimidazole (MAB), 2-(phenylmethyl)-1H-benzimidazole (FAB).

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

39 new mixed-ligand complex compounds of La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III), Ho(III) with benzimidazole derivatives were synthesized for the first time;

quantum-chemical methods revealed geometric and energy parameters, charge distribution on atoms, geometry and reactivity of ligands and synthesized compounds;

the composition, structure, physicochemical properties and patterns of metal ions coordination in synthesized new mixed-ligand complex compounds were determined by elemental analysis, X-ray diffraction, differential thermal analysis, IR, Raman spectroscopy methods;

the thermal properties and thermolysis products of the obtained complex compounds were studied and it was found that the thermal stability decreases in the following order:  $\text{Ce}^{3+} < \text{La}^{3+} < \text{Nd}^{3+} < \text{Sm}^{3+} < \text{Ho}^{3+}$ ;

the crystal and molecular structures of new complex compounds with composition -  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6][\text{MAB-H}]_3$ ,  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[\text{MAB-H}]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , and 3 onium compounds of 2-amino-1-methylbenzimidazole bromine hydrate, 2-amino-1-methylbenzimidazole nitrate and 2-(phenylmethyl)-1H-benzimidazole nitrate hydrate were determined for the first time;

according the Hirschfield surface analysis, the effects of  $\text{O} \cdots \text{N}/\text{N} \cdots \text{O}$ ,  $\text{H} \cdots \text{H}$  and  $\text{O} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{O}$  were observed and the energies of intermolecular interactions were determined;

based on the surface and electron density mapping of the synthesized crystals, it was determined that the surface area and void volume of the molecule do not exceed 15%.

**Implementation of research results.** Based on the obtained scientific results on the synthesis, study of the composition and structural properties of multi-ligand coordination compounds of benzimidazole derivatives with some rare earth elements:

the results of X-ray diffraction analysis of the complex compounds with composition  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6][(\text{MAB-H})]_3$ ,  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]_2[(\text{MAB-H})]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{MAB-H}] \cdot \text{NO}_3$ ,  $[\text{FAB-H}] \cdot \text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  are included in the Cambridge Crystallographic Database (<https://www.ccdc.cam>, CCDC: 2132821, 2280326, 2321857, 2321856, 2091087). As a result, new compounds included into the database are used in the synthesis and description of structures of similar compounds;

the method of fluorescent detection of neodymium, samarium and holmium (III) ions has been tested in technological solutions of Navoi Mining and Metallurgical Combine JSC (Certificate of JSC «Navoi Mining and Metallurgical

Combinate» No. 23/01-01-07/577 dated November 13, 2023). As a result, it was possible to determine neodymium, samarium and holmium ions by fluorescent analysis;

the synthesized complex compounds were used to synthesize metal complex compounds, determine their structure and properties within the framework of the project “Establishing the use of natural resources of the Gistanche plant and developing modern agricultural technology for its cultivation” (Certificate of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan No. 4/1255-426 dated February 22 2024). As a result, it was possible to determine the effect on the growth of medicinal plants of the concentration of rare metal ions in the soil in the presence of benzimidazole metal complex compounds.

**The structure and volume of the dissertation.** The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, a conclusion, a list of used references, and supplement. The volume of the dissertation is 120 pages.

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

**I bo'lim (I часть; part 1)**

1. Ruziyeva B.Yu., Tojiboyeva I.M., Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov Kh.T. Synthesis and study of mixed-ligand complex compounds of rare earth elements on the basis of 2-amino-1-methylbenzimidazole and n-hydroxybenzamide // Uzbek Chemical journal, 2021. – № 4. – P. 3-12 (02.00.00. № 6).
2. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh. Golmiy (III) nitratning benzimidazol hosilalari bilan koordinatsion birikmalari sintezi va tuzilishi // Kompozitsion materiallar, 2021. – № 3. – B. 34-39 (02.00.00. № 4).
3. Ruzieva B., Kunafiev R., Kadirova Z.Sh., Daminova S.S. Crystal structure and void analysis of tris (2-amino-1-methylbenzimidazolium) hexakis (nitrate-κ2O, O') lanthanate (III) // Acta Crystall. Section E: Crystallographic Communications, 2022. V. 78. №6. IF = 0.6. – P. 647-651 (Scopus: CiteScore-1,6).
4. Рузиева Б.Ю., Мухаммадиев С.М., Даминова Ш.Ш. Синтез и строение смешаннолигандных комплексов La(III), Ce(III) с 2-амино-1-метилбензимидазолом и диизопропилдитиофосфатом // Universum: Химия и биология. – М., 2022. – № 9 (99). – С. 27-34 (02.00.00. № 2).
5. Fayzullayeva F. F., Ruziyeva B. Y., Daminova Sh. Sh. Synthesis and study of mixed ligand complex compounds of La(III) and Ce(III) with 2-aminobenzimidazole and salicylic acid // Uzbek Chemical journal, 2023. – № 3. – P. 21-30 (02.00.00. № 6).
6. Daminova Sh.Sh., Ruziyeva B.Yu., Kadirova Z.Ch., Xujamberdiyev M. I., Sharipov X.T. Impregnirlangan qattiq ekstragentlarda oltinni aniqlash usuli. O'zbekiston Respublikasi Adliya vazirligi huzuridagi intellektual mulk agentligi Ixtiroga patent № IAP 20200445. 22.08.2022-y.

**II bo'lim (II часть; part II)**

7. Рузиева Б.Ю., Хакимбаева Д.И., Мухаммадиев С.М., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч. Синтез и строение смешаннолигандного комплекса самария(III) на основе бензимидазола и диизопропилдитиофосфорной кислоты / “Kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Toshkent, 2021. 4-5-fevral. – B. 185-186.
8. Ruziyeva B.Yu., Muxammadiyev S.M., Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch. Ba'zi kamyob yer elementlarining 2-(fenilmetil)-1n-benzimidazol bilan koordinatsion birikmalari sintezi / “Qoraqalpog'iston Respublikasida kimyo va kimyoviy texnologiya sohalari rivojining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Nukus, 2021. 24-mart. – B. 158-160.
9. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch. Neodimning 2-amino-1-metilbenzimidazol va N-gidroksibenzamid bilan aralash ligandli koordinatsion birikmasi sintezi / “Kimyo, neft-gazni qayta ishlash hamda oziq-ovqat sanoatlari

innovatsion texnologiyalarining dolzarb muammolari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-texnikaviy konferensiyasi. – Toshkent, 2021. 26-27-may. – B. 230.

10. Рузиева Б.Ю., Мухаммадиев С.М., Тожибаева И., Даминова Ш.Ш. Синтез и свойства комплексных соединений диизопропилдитиофосфата гольмия (III) с производными бензимидазола / “Замонавий органик кимёнинг долзарб муаммолари” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Қарши, 2021. 1-май. – Б. 219-220.

11. Ruziyeva B.Yu., Hakimbayeva D.I., Muxammadiyev S.M., Daminova Sh.Sh. Ba’zi kamyob-yer elementlarining benzimidazol asosidagi aralash ligandli koordinasion birikmalari sintezi va tuzilishi / “Metallorganik yuqori molekulari birikmalar sohasidagi dolzarb muammolarning innovatsion yechimlari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiyasi. – Toshkent, 2021. 28-may. – B. 272-274.

12. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh. Samariyning aralash ligandli koordinasion birikmasining differensial termik tahlili / “Metallorganik yuqori molekulari birikmalar sohasidagi dolzarb muammolarning innovatsion yechimlari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya. – Toshkent, 2021. 28-may. – B. 270-272.

13. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh., Tojiboyeva I.M. Sintez i izucheniye termicheskix svoystv smeshannoligandnogo kompleksnogo soyedineniya lantana (III) / “Kompleks birikmalar kimyosining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to’plami. – Toshkent, 2021. 14-15-sentyabr. – B. 42.

14. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh. “Golmiy (III) nitratning 2-amino- 1-metilbenzimidazol asosidagi aralash ligandli koordinatsion birikmasi sintezi” / “Kompleks birikmalar kimyosining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to’plami. – Toshkent, 2021. 14-15-sentyabr. – B. 57.

15. Ruzieva B.Yu., Kunafyev R., Kadirova Zh.Ch., Daminova Sh.Sh. Intermediate ion receptor for deriving a mixed ligand cadmium complex / 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development. – Tashkent, Uzbekistan, 2021. November 29-30. – P. 100.

16. Ruzieva B.Yu., Muhammadiev S.M., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. Synthesis and structure of lanthanum (III) complex compounds with 2-aminobenzimidazole / 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development. – Tashkent, Uzbekistan, 2021. November 29-30. – P. 101.

17. Ruziyeva B.Y., Muxammadiyev S.M., Daminova Sh. Sh. Neodimning benzimidazolli aralash ligandli kompleksining termik xususiyatini o’rganish / O’zbekiston Milliy universiteti talabalar va ilmiy tadqiqotchilarining ilmiy konferensiyasi materiallari. – Toshkent, 2022. – B. 73.

18. Ruziyeva B.Yu., Muxammadiyev S.M., Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch. Kamyob-yer elementlarining benzimidazol asosidagi kompleks birikmalari / “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari”

mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. – Termiz, 2022. 19-21-may. – B. 132-133.

19. Ruziyeva B.Yu., Fayzullayeva F.F., Daminova Sh.Sh. La(III) ning 2-aminobenzimidazol bilan kompleksining struktura tuzilishi / “Kimyo, metallurgiya, neft-kimyo sanoatining mineral va texnogen xomashyosini qayta ishlash va qurilish materiallari ishlab chiqarishning innovatsion texnologiyalari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. – Toshkent, 2022. 12-14-may. – B. 131-133.

20. Ruziyeva B.Yu., Fayzullayeva F.F., Daminova Sh.Sh. Benzimidazol asosidagi oniyli birikmaning kristall tuzilishi / “Kimyoning rivojida fundamental, amaliy tadqiqotlar va ularning istiqbollari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani. – Toshkent, 2022. 22-23-sentyabr. – B. 253-254.

21. Рузиева Б.Ю., Кунафиева Р.Ж., Даминова Ш.Ш. Кристаллическая структура 2-амино-1-метилбензимидазол сульфата / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – Tashkent, Uzbekistan, 2022. November 17-18. – P. 162.

22. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh. 2-amino 1-metilbenzimidazol bilan La(III) kompleksining Hirshfeld yuzasi tahlili / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – Tashkent, Uzbekistan, 2022. November 17-18. – B. 173.

23. Рузиева Б.Ю., Зиятов Д.А., Даминова Ш.Ш., Кадирова З.Ч. Кристаллическая структура 2-амино-1-метилбензимидазол гидрата / “Современные проблемы химии координационных соединений” материалы Международной научно-практической конференции. – Бухара, 2022. – С. 173-175.

24. Fayzullayeva F.F., Daminova Sh.Sh., Ruziyeva B.Yu. Ce(III) ionining 2-aminobenzimidazol asosidagi kompleks birikmalarining tarkibi va mikrotuzilishini o‘rganish / “Umidli kimyogarlari-2023” XXXII ilmiy-texnikaviy anjumani. – Toshkent, TKTI, 2023. 25-27-aprel. – B. 157-158.

25. Fayzullayeva F.F., Daminova Sh.Sh., Ruziyeva B.Yu. La(III) ionining 2-aminobenzimidazol asosidagi kompleks birikmalarining tarkibi va mikrotuzilishini o‘rganish / “Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: bugungi holati, muammolari va istiqbollari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya. – Termiz, 2023. 28-29-aprel. – B. 80-81.

26. Ruziyeva B.Y., Ashurov J.M., Daminova Sh.Sh. 2-amino-1-metilbenzimidazol bromid gidratining strukturasi / “Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: bugungi holati, muammolari va istiqbollari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. – Termiz, 2023. 28-29-aprel. – B. 115-116.

27. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh. 2-aminobenzimidazol va salitsil kislota asosidagi lantanoidli kompleks birikmalarning termik tahlili / “Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullarining ilmiy va ishlab chiqarish sohasidagi integratsiyasi” nomli ilmiy-amaliy anjumani. – Toshkent, 2023. 22-23-sentyabr. – B. 134.

28. Ruziyeva B.Yu., Daniyarov B.T., Daminova Sh.Sh. Ba’zi lantanoidlarning 2-aminobenzimidazol asosidagi aralash ligandli kompleks birikmasi / “O‘zbekiston mineral-xom ashyolarini qayta ishlashning yuqori texnologiyalarini yaratish va

ulardan foydalanishning dolzarb muammolari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-texnikaviy konferensiya materiallari. – Toshkent, 2023. 16-17-noyabr. – B. 423-424.

29. Ruzieva B.Yu., Daniyarov B.T., Kadirova Z.Ch., Daminova Sh.Sh. FTIR analysis of mixed-ligand complex compounds of rare earth elements / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – Tashkent, Uzbekistan, 2023. December 5. – P. 101.

30. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh. Aralash ligandli lantanoidli kompleks birikmaning termik tahlili / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – Tashkent, Uzbekistan. 2023. December 5. – P. 112.

31. Ruziyeva B.Yu., Daminova Sh.Sh. 1- metil-1,3-digidro- 2 - benzimidazol-2- amino digeksakis (nitrate) - lantan (III) geksagidratining Hirshfeld sirt tahlili / “Nazariy va eksperimental kimyo hamda kimyoviy texnologiyaning zamonaviy muammolari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiyasi. – Qarshi, 2023. 20-21-oktyabr. – B. 84-85.



