

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

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**GAPUROVA LOBAR NARZULLAYEVNA**

**BENZIMIDAZOL HOSILALARI BILAN AYRIM  
3d-METALLARINING KOMPLEKS BIRIKMALARINI  
TADQIQ QILISH**

**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**

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

**Gapurova Lobar Narzullayevna**

Benzimidazol hosilalari bilan ayrim 3d-metallarining  
kompleks birikmalarini tadqiq qilish..... 3

**ГАПУРОВА ЛОБАР НАРЗУЛЛАЕВНА**

Исследование комплексных соединений некоторых 3d-металлов  
с производными бензимидазола.....21

**Gapurova Lobar Narzullayevna**

Investigation of complex compounds of some 3d-metals with  
benzimidazole derivatives.....39

**E‘lon qilingan nashrlar ro‘yxati**

Список опубликованных работ  
List of published works.....42

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

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**GAPUROVA LOBAR NARZULLAYEVNA**

**BENZIMIDAZOL HOSILALARI BILAN AYRIM  
3d-METALLARINING KOMPLEKS BIRIKMALARINI  
TADQIQ QILISH**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

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

**Toshkent-2024**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi huzuridagi oliy attestatsiya komissiyasida B2019.2.PhD/K169 raqam bilan ro‘yxatga olingan.**

Dissertatsiya O‘zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (ik-kimyo.nuu.uz) va «Ziyonet» Axborot-ta’lim portalida ([www.ziyonet.uz](http://www.ziyonet.uz)) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Kadirova Shaxnoza Abduxalilovna**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Umarov Baqo Bafayevich**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Kasimov Sherzod Abduzairovich**  
kimyo fanlari nomzodi, dotsent

**Etakchi tashkilot:**

Umumiy va noorganik kimyo instituti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2024 yil «\_\_\_» \_\_\_\_\_ soat \_\_\_ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4 uy. tel.: (99871) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21; E-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz))

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№\_\_raqami bilan ro‘yxatga olingan). (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4 uy. tel.: (+99871)246-07-88; (+99871) 227-12-24, faks: (+998 24) 246-53-21.

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «\_\_\_» \_\_\_\_\_ kuni tarqatildi.  
(2024 yil «\_\_\_» \_\_\_\_\_ dagi \_\_\_\_\_ raqamli reestr bayonnomasi).

**Z.A. Smanova**

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

**N.X. Qutlimurotova**

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

**Sh.Sh. Daminova**

Ilmiy darajalar beruvchi  
ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar  
rais o‘rinbosari, k.f.d., professor

## KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Bugungi kunda dunyoda metallokompleks birikmalardan tibbiyotda biologik faol moddalar, antioksidantlar, gerbitsidlar, fungitsidlar, o'sishni boshqaruvchi, farmakologik va korroziya ingibitorlari sifatida keng qo'llaniladi. Ayniqsa, tarkibida 3d-metallarning geterohalqali ligandlar bilan hosil qilgan komplekslari muhim amaliy ahamiyat kasb etadi. Jumladan, benzimidazol hosilalari asosidagi kompleks birikmalar sinergizm sababli yuqori biologik faolliklarni namoyon qilishi muhim o'rin tutadi.

Jahonda yuqori samarali va kompleks ta'sirga ega biologik faol moddalar va ingibitorlarni sintez qilishning sharoitlarini optimallashtirish bo'yicha ko'plab izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada tarkibida bir qancha faol funksional guruhlarga ega metallokompleks birikmalarni sintez qilishning qulay sharoitlarini yaratish, olingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, xossalari va biologik faolligini aniqlash ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda kimyo sanoati sohasini rivojlantirish maqsadida zamonaviy talablarga javob bera oladigan yangi turdagi korroziya ingibitorlarini ishlab chiqarishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Bu borada import o'rnini bosadigan, korroziya ingibitorlarini sintez qilishning ilmiy asoslarini yaratish va ichki bozorni import o'rnini bosuvchi mahalliy korroziya ingibitorlar bilan ta'minlash sohasida keng ko'lamli tadbirlar amalga oshirilmoqda. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son "2022–2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmonida<sup>1</sup> "mavjud imkoniyatlarni to'liq ishga solgan holda mahalliy sanoat tarmoqlari eksport salohiyatini yanada rivojlantirish"ga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, jumladan, mahalliy xom ashyolar asosida korroziya ingibitorlarni ishlab chiqarish uchun iqtisodiy jihatdan samarali va ekologik toza texnologiyalarni yaratish, yangi yuqori samarali kompleks birikmalar sintez qilish va ulardan metall korroziyalarini oldini olish uchun ingibitorlar sifatida foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi "2022–2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-son Farmonida, 2018 yil 25 oktyabrdagi "O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-3983-son, 2019 yil 3 apreldagi "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4265-son, 2021 yil 13 fevraldagi "Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4992-son Qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

---

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

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

**Muammoning oʻrganilganlik darajasi.** Dunyoning etakchi ilmiy markazlarida azotli geterotsiklik birikmalarning oraliq metallar bilan komplekslarini sintez qilish, fazoviy tuzilishi va biologik faolligini aniqlash boʻyicha tadqiqot ishlari amalga oshirilgan. Ushbu yoʻnalishda Jyothi V., Mohan C., Akacem Y., Shaik F.P. lar benzimidazol hosilalarining mono- va poliyadroli metallokomplekslarni, B.Syama Sundar, Amal S. Sadiq, M. Swaminathan, Mikhail Khusainov, Ammar A. Fadhil, G.Vigayalakshmi, K. Jayamoorthy, H. Herrera-Hernández, S. El Hajjaji lar merkaptobenzimidazol hosilalari va ular asosidagi metallokomplekslarni ilmiy tadqiqot ishlarida sintez qilingan, biologik faolliklari, korrozion xususiyatlari hamda kristall tuzilishlari aniqlangan.

Kembridj kristallografik maʼlumotlar bazasi (Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC-2021) bazasi tahliliga koʻra, shu vaqtga qadar 35 ta 2-aminobenzimidazol hosilalari va 77 ta merkaptobenzimidazol hosilalarini metallokomplekslari oʻrganilgan.

MDH mamlakatlarida koordinatsion birikmalar va ularning amaliyotga tadbiqu boʻyicha N.T.Kuznetsov, E.V.Antipov (Rossiya), A.P.Gulya (Kishinev), V.I.Pexno (Kiev), G.V. Sinsadze (Tbilisi) boshchiligidagi olimlarning ilmiy guruhlar va maktablari shugʻullanishgan.

Oʻzbekistonda kompleks birikmalar sohasida akademiklar N.A.Parpiyev, B.T.Ibragimov, professorlar X.T.SHaripov, A.A.Shabilolov, B.B.Umarov, T.A.Azizov, X.X.Toʻraev, Sh.A.Kadirova, Sh.Sh.Daminova va Z.Ch.Kadirova rahbarligidagi ilmiy maktab olimlari faoliyat olib bormoqda. Shu bilan birga adabiyot manbalari tahlilining koʻrsatishicha, oraliq metallarning azotli geterotsiklik ligandlar bilan kompleks birikmalarning tahlil qilish boʻyicha koʻpgina tajriba natijalari boʻlishiga qaramasdan, 3d-metallarning benzimidazol hosilalari bilan metallokomplekslari etarli darajada oʻrganilmagan. Shu sababli, benzimidazol hosilalari asosida kompleks birikmalarni sintez qilish, fizik-kimyoviy va biologik faolligini aniqlash alohida ilmiy qiziqish kasb etadi.

**Dissertatsiya tadqiqotining bajarilgan ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot rejalari bilan bogʻliqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti OT-F7-09-sonli “Yuqori tarmoqlangan polimer matritsaga N,O,P,S polifunksional ligandlarni immobillash orqali metallar uchun nanokompozitsion sorbentlarni maqsadli olishning nazariy asoslari” mavzusidagi (2017–2020 yy.) fundamental loyiha doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi** benzimidazol hosilalarining Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) tuzlari bilan metallokompleks birikmalarini sintezi, ularning tarkibi, kristall tuzilishi hamda fizik-kimyoviy xossalarini aniqlashdan iborat.

**Tadqiqotning vazifalari:** 2,5-almashingan benzimidazol hosilalarining Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II)larni xloridli, atsetatli, nitratli va sulfatli tuzlari bilan kompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning monokristallarini olish;

kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalarini zamonaviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilish;

2,5-almashingan benzimidazol hosilalari hamda ularning Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) metall tuzlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining elektron tuzilishi, energetik, geometrik parametrlarini, shuningdek, reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblash;

yangi olingan kompleks birikmalarning biologik faolligini aniqlash bo'yicha boshlang'ich skrining o'tkazish.

**Tadqiqotning ob'ekti** benzimidazol hosilalaridan 2-aminobenzimidazol ( $L^1$ ), 5-amino-2-merkaptobenzimidazol ( $L^2$ ) va 2-gidroksimetilbenzimidazol ( $L^3$ ) hamda ularning Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) metall tuzlari bilan kompleks birikmalari hisoblanadi.

**Tadqiqotning predmeti** tarkibida donor azot atomi saqlagan ligandlar va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarining sintezi, tarkibi, kristall tuzilishi, individualligi, fizik-kimyoviy hamda biologik xossalarini aniqlash hisoblanadi.

**Tadqiqotning usullari** sifatida energiya-dispersion analiz va skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM-EDX), element, differensial-termik (DTA), rentgenfazaviy (RFA), rentgen strukturaviy (RSA) analizlar, diffuz qaytarilishning elektron spektri (DQES), IQ-spektroskopiya, Xirshfeld yuza tahlili, zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlar va biologik faolligini aniqlash usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

ilk bor Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) metall tuzlarining 2,5-almashingan benzimidazol hosilalari bilan 36 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilingan;

Gaussian 09 dasturiy paketida kvant-kimyoviy usullar yordamida ligandlarning geometrik, energetik parametrlari, atom zaryadlarining taqsimoti, reaksiya qobiliyatlari va nazariy koordinatsiya ehtimolligi aniqlangan;

sintez qilingan Mn(II), Co(II), Cu(II) va Zn(II) larni xloridli, nitratli, atsetetli tuzlarini  $L^{1-3}$  lar bilan M:L 1:2 va Mn(II), Co(II), Cu(II) va Zn(II) sulfatli tuzlarini  $L^3$  bilan M:L 1:3 nisbatdagi yangi kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari va metall ionlarining ligand donor atomlari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlari element, differensial-termik, DQES, RSA, IQ-spektroskopik analiz usullari yordamida aniqlangan;

ilk bor  $L^1$  sulfati tuzini,  $L^1$  ning Co(II) va Zn(II) atsetatlarini tetraedr,  $L^3$  ning Cu(II) atsetatini tetragonal bipiramida va Co(II) sulfatini oktaedr shakl kompleks birikmalarining kristall va molekulyar tuzilishlari isbotlangan;

sintez qilingan birikmalarning termik xossalari aniqlanib termoliz mahsulotlari identifikatsiyalangan hamda  $L^{1,3}$  lar asosidagi komplekslar tarkibida kristallogidrat holatdagi va  $L^2$  asosidagi kompleks birikmalar tarkibida esa kristallizatsion suv mavjudligi aniqlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

2,5-almashingan benzimidazol hosilalarining Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) kabi metall kationlari bilan kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlari aniqlangan;

Cu(II)ning  $L^2$  bilan kompleksi sanoatda metallarning anaerob korroziyasini keltirib chiqaruvchi litotrof bakteriyalarga qarshi yuqori ta'sirchanlikka ega bo'lgan korroziya ingibitor sifatida qo'llashga tavsiya qilingan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchliligi** tadqiqotning zamonaviy yuqori informatsion fizik-kimyoviy usullari (IQ- spektroskopiya, SEM-EDX, element analiz, RFA, DQES, RSA, DTA va kvant-kimyoviy hisoblash usullari) qo'llanilganligi bilan asoslanadi.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II)larni xloridli, atsetatli, nitratli, sulfatli tuzlarining polifunksional ligandlar ( $L^{1-3}$ ) bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlarini aniqlanganligi, metall va atsidoligandlarning tabiati kompleks birikmalarining tarkibi va tuzilishiga ta'sir qilganligi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati  $(C_7H_8N_3)_3SO_4 \cdot 3H_2O$  va  $[CuL^3_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$  tarkibli kompleks birikmalarining tuzilishlari xalqaro Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasi (Cambridge Crystallographic Data Center) ga kiritilganligi hamda Cu(II) ning  $L^2$  bilan kompleksiga sanoatda metallarning anaerob korroziyasiga korroziya ingibitor sifatida qo'llashga tavsiya qilingan.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** Benzimidazol hosilalarining 3d-metallar bilan komplekslari sintezi, kristall tuzilishi hamda biologik faolligi bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

ikkita yangi birikmalarining rentgen tuzilishi tahlili natijalari Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Crystallographic Data Centre, <https://www.ccdc.cam>, CCDC depozit raqami 2141523, 2166765). Natijada, bazaga kiritilgan kimyoviy birikmalar o'xshash birikmalarni sintez qilishda, tuzilishini tavsiflashda taqdim etilgan ma'lumotlardan foydalanish imkonini bergan;

5-amino-2-merkaptobenzimidazolni Cu(II) metallokomplekslari "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MCHJ da amaliyotga joriy etilgan («Muborak gazni qayta ishlash zavodi» MCHJning 2021 yil 23 iyuldagi 730/GK-07-son ma'lumotnomasi). Natijada, metall konstruksiyasi va qurilmalarida koroziya jarayoniga qarshi ingibitor sifatida 75–77% samara bilan qo'llash imkonini bergan;

yangi kompleks birikmalar sintez usullari, ularning tarkibi va tuzilishi bo'yicha ma'lumotlardan 2017–2020 yillarda bajarilgan OT-F7-09-raqamli «Yuqori tarmoqlangan polimer matritsaga N,O,P,S polifunksional ligandlarni immobillash orqali metallar uchun nanokompozitsion sorbentlarni maqsadli olishning nazariy asoslari» mavzusidagi fundamental loyihada metallkompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tuzilishi va xossalarini aniqlashda foydalanilgan (O'zbekiston Respublikasi oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi 2020 yil 25 dekabrda 89-06-1186-son ma'lumotnomasi). Natijada, yangi kompleks birikmalarni olish va fazoviy tuzilishi hamda xossalarini aniqlash imkonini bergan.

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 16 ta, jumladan, 5 ta xalqaro va 11 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 22 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy

natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 6 ta ilmiy maqola, jumladan, 4 ta respublika va 2 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

**Dissertatsiyaning hajmi va tuzilishi.** 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 muhimligi asoslab berilgan, tadqiqotning maqsad va vazifalari belgilangan, uning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga muvofiqligi ko'rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, ularning ishonchliligi asoslangan, tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, amaliyotga joriy qilish istiqboli borasida xulosalar chiqarilgan hamda chop ettirilgan ishlar va dissertatsiyaning tarkibi to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan.

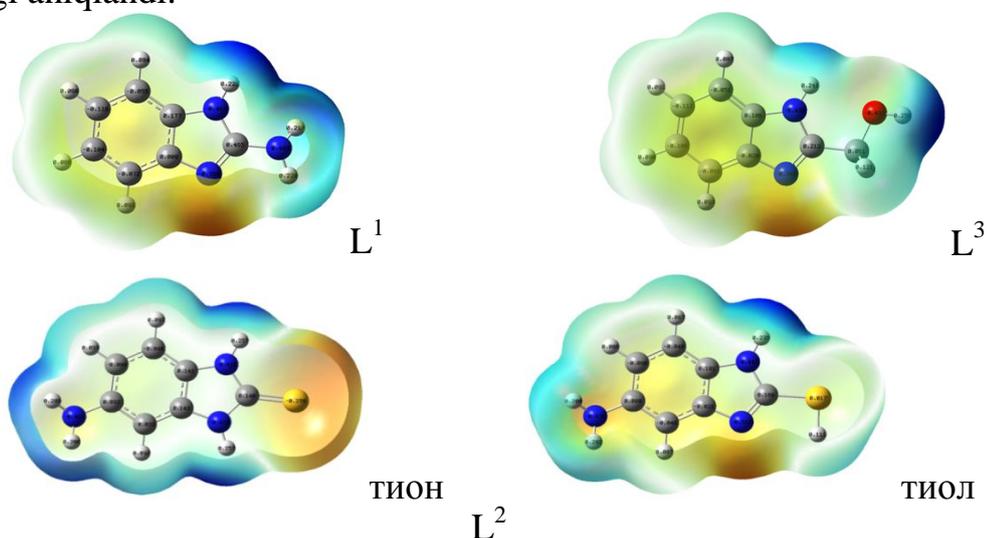
Dissertatsiyaning «**Benzimidazol va uning hosilalarini oraliq metallar bilan kompleks birikmalarini olinishi va xossalari**» deb nomlangan birinchi bobida geterohalqali ligandlar – benzimidazol hosilalari va ular ishtirokidagi kompleks birikmalarning sintezi, fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolligi va qo'llanish sohalari bo'yicha adabiyot manbalari tahlil qilingan. 2,5-almashingan benzimidazolning organik ligand sifatida kompleks hosil qiluvchi xossalarni namoyon qilishi hamda tibbiyot, analitik kimyo, qishloq xo'jaligi va boshqa sohalarda istiqbolli ekanligi ko'rsatib berilgan.

Dissertatsiyaning «**3d-Metallarning benzimidazol hosilalari bilan kompleks birikmalari sintezi**» deb nomlangan ikkinchi bobida dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalanilgan asbob-uskunalar va reaktivlar tavsifi, birikmalarni sintez usullarini tanlashga yondoshuv, benzimidazol hosilalari ishtirokidagi kompleks birikmalarni olish hamda ularning fizik-kimyoviy xossalari va biologik faolligini aniqlash usullari keltirilgan.

Kompleks birikmalarni yo'naltirilgan sintezida, qimmat organik erituvchilarni va mahsulotni erituvchidan ajratib olishni talab qilmaydigan, atsetonli eritmalarda olib boriladigan kamxarj usul tanlandi. Buning uchun Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) larning xloridli, nitratli, sulfatli va atsetatli tuzlarining suvdagi eritmalariga uzluksiz aralashtirilgan holda benzimidazol hosilalarining atsetondagi qaynoq eritmasidan 1:2 nisbatda qo'shildi. Hosil bo'lgan aralashma qizdirildi, filtrlab kristallanish uchun qo'yildi. Bir necha kundan keyin kristall shaklidagi rangli cho'kmalar ajratib olindi va ularning unumlari hamda fizik-kimyoviy xarakteristikalari aniqlandi. Ligandlar sifatida 2-aminobenzimidazol ( $L^1$ ), 5-amino-2-merkaptobenzimidazol ( $L^2$ ) va 2-gidroksimetilbenzimidazol ( $L^3$ ) qo'llanildi.

Dissertatsiyaning «**Ayrim oraliq metallarning benzimidazol hosilalari bilan kompleks birikmalarini fizik-kimyoviy tadqiqoti va ularning biologik faolligi**» deb nomlangan uchinchi bobida organik geterohalqali ligandlar va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarini zamonaviy tadqiqot usullari yordamida tuzilish xususiyatlarini kvant-kimyoviy hisoblash natijalari keltirilgan.

DFT metodi yordamida ko‘p funksional ligandlarning elektron tuzilishlari va ularning 3d-metall ionlarini koordinatsiyalash uchun afzal bo‘lgan elektron donor markazlari aniqlandi. Zaryad qiymatlari va YUBQMONing lokalizatsiyasini tahlilidan, ligand molekulasini metall ionlari bilan koordinatsiyaga uchrashi mumkin bo‘lgan faol markazlari imidazol halqasidagi azot donor atomlari (N) (-0,368 eV), (-0,415), (-0,334 eV), tion guruhdagi oltingugurt atomlarida (-0,259) va OH guruhining kislorod atomi (O) (-0,398 eV) ekanligi aniqlandi (1-jadval). Amino guruhning azot atomi halqadagi azot atomlariga qaraganda ko‘proq miqdordagi zaryadga ega. Amino guruhdagi manfiy effektiv zaryadning yuqori bo‘lishiga qaramay, bu donor atom kompleks hosil qilishda qatnashmasligi aniqlandi, sababi, azot atomining taqsimlanmagan elektron jufti geterohalqa bilan koplanar holatda hamda mezomer effekt sababli halqaga yo‘nalganligi aniqlandi. DFT/B3LYP/6–311G (d, p) usulidan olingan kvant-kimyoviy hisoblashlarga asoslanib, ligandlar kompleks hosil qilish reaksiyasida kompleks hosil qiluvchi ionga imidazol halqadagi endo- holatda joylashgan azot atomi orqali monodentatlik namoyon qilib koordinatsiyalanishi mumkinligi aniqlandi.



1-Rasm. Ligandlarning 6-311G (d,p) bazisli DFT/ B3LYP metodi bo‘yicha hisoblangandagi geometrik tuzilishi MEP va zaryadlarning taqsimlanishi

DFT / B3LYP / 6-311G (d, p) / Lan12DZ metodi bilan elektrofil va nukleofil jarayonlarning reaksiya markazlarini bashorat qilish uchun optimizatsiyalashtirilgan geometriyasi bilan sirt elektrostatik potentsiallari hisoblangan. Sirt elektrostatik potentsiallaridagi turli xil qiymatlar har xil ranglar bilan ifodalanadi va potentsiallar qiymati quyidagi tartibda oshib boradi: qizil <to‘q sariq <sariq <yashil <ko‘k.

1-Jadval

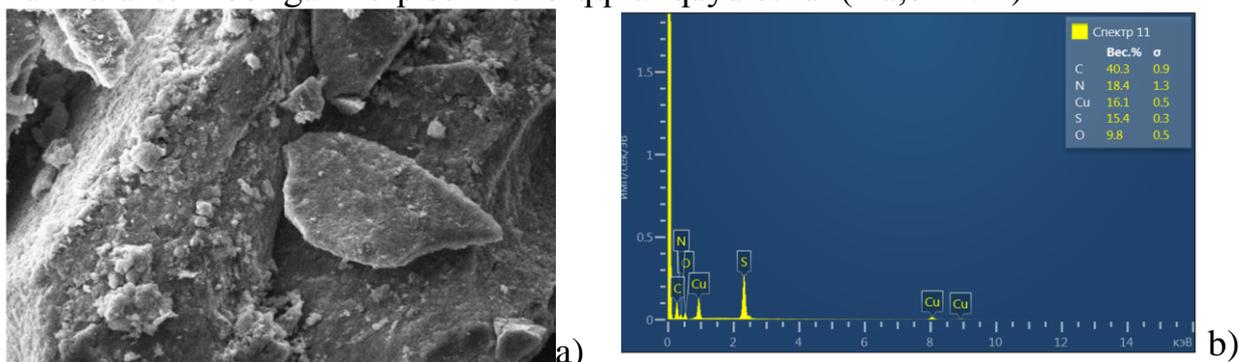
Ligandlar va komplekslardagi hisoblangan donor atomlarning elektron zichliklari, eV

№	ligand	$\delta_q N^1$	$\delta_q N^2$	$\delta_q N^3$	$\delta_q O^1$	$\delta_q S$
B3LYP / 6–311 G (d, p)						
1	L <sup>1</sup>	-0,467	-0,368	-0,483	-	-
2	L <sup>2</sup> tion	-0,412	-0,415	-0,467	-	-0,259
3	L <sup>2</sup> tiol	-0,442	-0,337	-0,470	-	0,017
4	L <sup>3</sup>	-0,4381	-0,334	-	-0,398	-

MEP ning manfiy qizil sohalari nukleofil reaksiya qobiliyati bilan musbat sohalari (ko'k) esa elektrofil reaksiya qobiliyati bilan bog'liq.  $L^1-L^2-L^3$  tarkibidagi manfiy (qizil) sohalari imidazol halqasining azot atomi va musbat sohalari (ko'k) vodorod atomi atrofida aniqlangan. Demak, elektrofil, asosan, ligandning azot tomonidan ta'sir qiladi. Hisoblangan ma'lumotlarga ko'ra, MEP xaritasida manfiy potentsiallar - halqadagi azot atrofida, musbat potentsiallar – vodorod atrofida bo'lishi va komplekslarda potentsiallar kamayishi ko'rsatilgan, bu donor atomlarning elektron maydoni kompleks molekulasining markazida markazlashganligini ko'rsatadi (1-rasm, 1-jadval).

Rentgenstruktur tahlil va kvant-kimyoviy hisoblash ma'lumotlariga asoslangan geometrik kattaliklar taqqoslanganda, hisoblangan va eksperimental ma'lumotlar bir-biriga mos kelishi aniqlandi, bu esa hisoblash texnikasining to'g'riligi va ularning kompleks hosil qilish reaksiyalarida ehtimoliy donor markazlarni oldindan bashorat qilishda qo'llanilishi mumkinligi imkonini ko'rsatdi.

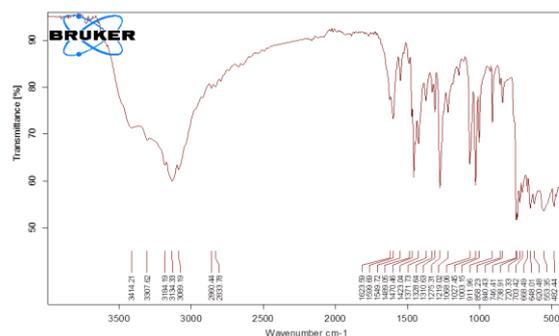
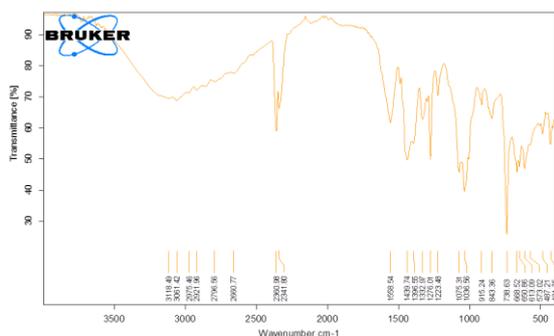
Olingan kompleks birikmalar tarkibidagi uglerod, azot, oltingugurt va metallning miqdor tahlili skanerlovchi elektron mikroskopga (SEM) ulangan rentgen detektorida olingan energo-dispersion spektri (EDS) yordamida amalga oshirildi. SEM-EDS natijalariga ko'ra, organik ligandlarni metall ionlari bilan kompleks hosil bo'lishi va ligandlarning mikro tuzilishini o'zgarishi bilan birgalikda, metall ionlari uchun xarakterli bo'lgan ko'p sonli cho'qqilar qayd etildi (2 a,b-rasm).



2-Rasm.  $[CuL_2(H_2O)_2]$  kompleks birikmaning mikrostrukturasi (a) va energo-dispersion spektri (b)

Ligandlarning koordinatsion markazlarini markaziy atomga bog'lanish xususiyatini aniqlash uchun 3d-metall tuzlarining  $L^{1-3}$  ligandlar bilan sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ-spektrlari olindi (3a,b-rasm).

2-gidroksimetilbenzimidazol molekulasidagi C=N, C-N, OH, NH, CH<sub>2</sub>, CH funksional guruhlar IQ-spektrda muhim valent tebranishlarni namoyon etadi. Ligand IQ-spektrida 2-gidroksimetilbenzimidazol tarkibidagi -C-OH valent tebranishlari 3450  $cm^{-1}$ , NH- guruhining deformatsion tebranishlari esa 1120  $cm^{-1}$  sohada kuzatildi.

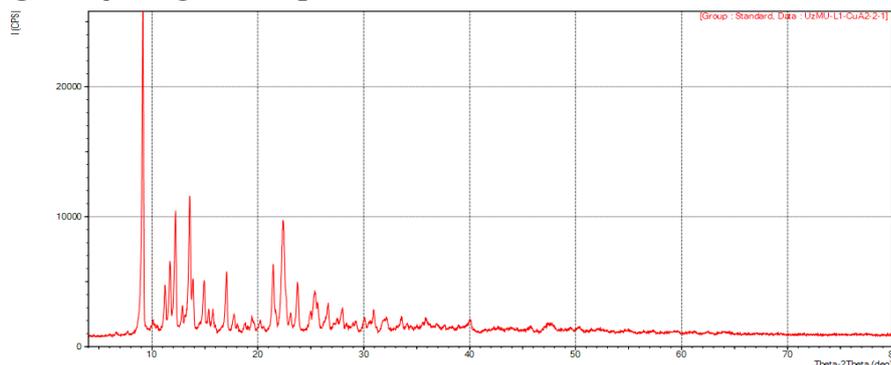


3-Rasm.  $L^3$  (a) va  $[MnL^3_2Cl_2] \cdot H_2O$  kompleksining (b) IQ-spektrlari

$L^1 - L^3$  va ularning xloridli, nitratli, sulfatli va atsetatli metall komplekslarining IQ-spektrlari taqqoslanganda, halqadagi  $C=N$  bog‘ining simmetrik valent tebranishining yutilish chiziqlari keskin o‘zgarishga uchrab, komplekslarning IQ-spektrlarida ligandga nisbatan yuqori chastotali soha tomon  $\sim 20-40 \text{ sm}^{-1}$  ga, shuningdek, past chastotali sohada  $\sim 30-40 \text{ sm}^{-1}$  ga siljiganligi kuzatildi. Komplekslarning spektrlarida qisqa to‘lqin uzunliklari sohasida N-M valent tebranishlariga mos  $412-452 \text{ sm}^{-1}$  sohada yutilish chiziqlari kuzatildi. Benzol halqasi - CH guruhiga tegishli tebranishlar o‘zgarishsiz qolib,  $2980-3100 \text{ sm}^{-1}$  sohada namoyon bo‘ladi. Komplekslardagi iminoguruh qisqa to‘lqin uzunliklari tomon siljib  $3250-3150 \text{ sm}^{-1}$  sohada kuzatildi, bu uning koordinatsiyada qatnashmaganligini ko‘rsatadi.

$L^2$  tutgan komplekslarda ligand benzimidazol halqasidagi oltingugurt atomi orqali ion bog‘, azot atomi va suv molekulasini bilan esa koordinatsion bog‘ orqali bog‘lanadi.  $L^1$  va  $L^3$  ligandi komplekslarda esa atsidoligandlar koordinatsiyada ishtirok etadi.

Ligandlar va ularning metallokomplekslari tuzilishi shuningdek rentgenfazaviy tahlil yordamida ham tadqiq etilib, ularning difraktogrammalarda turli intensivlikdagi cho‘qqilarning mavjudligini aniqlandi.

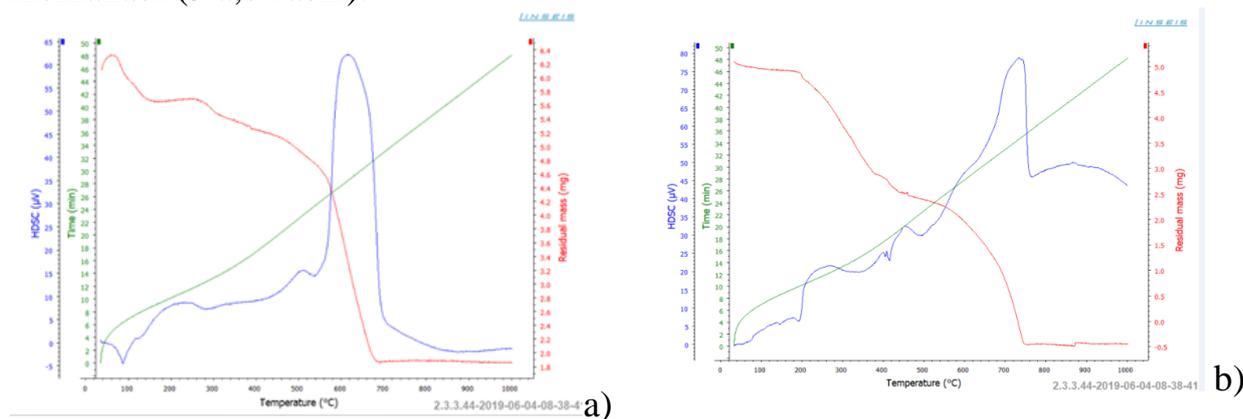


4-Rasm.  $[CuL^1_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$  kompleks difraktogrammasi

Jumladan, ligand  $L^1$  difraktogrammasida  $2\theta$  6,17 grad. (68,16 %), 11,58 grad. (7,09%), 12,22 grad. (100 %) va 30,74 grad. (10,52%) da cho‘qqilar kuzatiladi. Ligand  $L^1$  dan farqli ravishda uning kompleksi  $[CuL^1_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$  da  $2\theta$  9,13 grad. (100 %), 12,19 grad. (36,16%), 13,55 grad. (42,05 %), 21,42 grad. (20,78%) va 22,36 grad. (34,33 %) da nisbatan intensiv cho‘qqilar kuzatiladi (4-rasm).

Shuningdek, olingan kompleks birikmalarning termik barqarorligini aniqlash maqsadida differensial termik tahlili o'tkazildi. O'rganilayotgan birikmalarning termogravigrammalarida turli xil jarayonlarga mos keladigan endo- va ekzo- effektlar kuzatiladi: namlikning, kristallizatsion suvning bug'lanishi, fazaviy o'tish va termik oksidlanib parchalanish jarayonlari kechishi kuzatildi.

Komplekslarning derivatogrammalari tahlili barcha birikmalar tarkibidagi organik qismning termik parchalanishi 100°C-600°C da temperatura oralig'ida utishini ko'rsatdi. DTGA egri chiziqlarida bu jarayon oldingi kimyoviy bog'larning uzilishi va yangisini hosil bo'lishini ko'rsatuvchi endo- va ekzo- effektlar bilan izohlanadi (5 a,b-rasm).



5-Rasm.  $[\text{ZnL}_3]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  a) va  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  b) derivatogrammalari

$[\text{ZnL}_3]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  tarkibli kompleksining differensial termogravimetrik analiz egrisida 99, 546°C da endotermik va 349, 387 va 584°C da ekzotermik effektlar mavjud. 99°C da kuzatilgan endotermik effekt, kompleks tarkibidagi bir molekula suvning kamayishiga mos keladi. Keyingi termoeffektlar organik ligandning parchalanishi, shuningdek, termoliz mahsuloti rux oksidining hosil bo'lishi bilan izohlanadi. Termoliz natijalariga ko'ra, massada 19,2 mg yo'qotilish aniqlandi.

$[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  qizdirish egri chizig'ida 194°C da endotermik effekt va 459, 749, 874°C da ekzotermik effektlar kuzatildi. 194°C dagi endo-effekt kompleks birikmaning dastlabki parchalanishiga mos keladi. Keyingi ekzoeffektlarning tabiati kompleks birikmaning termik parchalanishi bilan izohlanadi. Kompleksning DTGA egri chizig'i umumiy parchalanish oralig'i 194,2–1000,2°C haroratga mos keladi. Tahlil natijalariga ko'ra massaning 8,7 mg yo'qotilganligi aniqlandi. Termolizning so'nggi mahsuloti sifatida mis(II) oksidi hosil bo'lgan.

Tadqiqot natijalarining tahlili asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning termik barqarorligi markaziy ionning tabiatiga va kislota qoldig'iga bog'liqligi hamda ba'zi kompleks birikmalar tarkibida suv molekulari tashqi sferada joylashganligi aniqlandi.

Ligand tabiati va sintez qilingan kompleks birikmalarning elektron o'tishlarini, shuningdek, Co(II) va Cu(II) ionlarining oksidlanish darajasini hamda kompleks birikmalarning fazoviy tuzilishini aniqlash uchun kukun holdagi komplekslarning DQES o'rganildi (6-rasm).

$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleks birikmaning DQES da 829 nm va 516 nm da yutilish chiziqlari kuzatiladi. 516 nm ( $19379 \text{ cm}^{-1}$ ) ga mos keladigan keng yutilish chizig'i  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  d-d o'tishiga va Co(II) ning oktaedrik tuzilishli olti koordinatsion

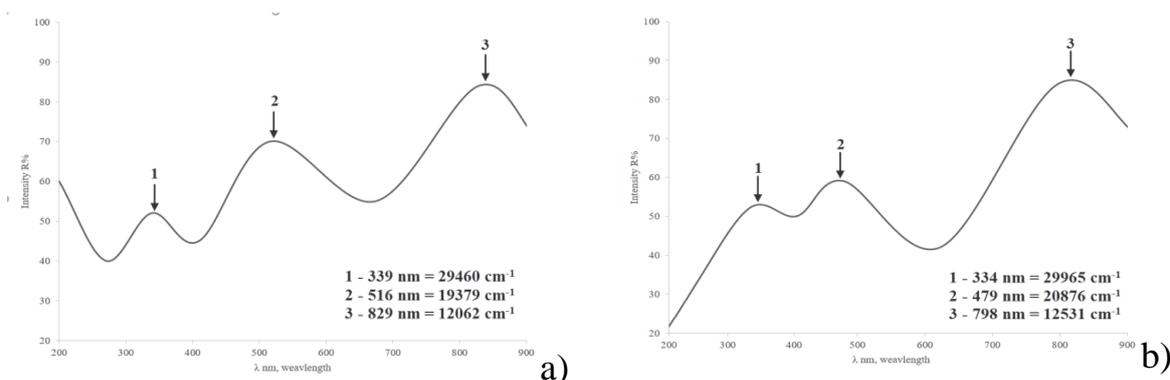
sondagi qurshoviga to'g'ri keladi. 339 nm ( $29460 \text{ cm}^{-1}$ ) dagi yutilish sohasidagi cho'qqini liganddan  $\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  metall ioniga zaryadni ko'chishi bilan bog'lash mumkin. Hisoblab topilgan Rak parametrlari ham kompleks poliedrining oktaedrik tuzilishga egaligini ko'rsatdi (2-jadval).

2-Jadval

Asosiy o'tishlar va Rak parametrlari qiymatlari ( $\text{cm}^{-1}$ )

Kompleks birikma	Nuqtali guruh	Asosiy o'tishlar			Rak parametrlari	
		$\nu_1, \text{sm}^{-1}$	$\nu_2, \text{sm}^{-1}$	$\nu_3, \text{sm}^{-1}$	Dq	B
$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	12062	19379	29460	1206	843
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	12531	20876	29965	1253	883

$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleks birikmaning DQES tahlili natijasidan shuni aytish mumkinki, ligandlarning kuchli maydonda aniqlangan yutilish chiziqlari, kompleksda yuqori chastotalar tomonga siljiydi (6, b-rasm). Kompleks poliedrlarning tuzilishi  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  uchun oktaedr va  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  uchun esa buzilgan oktaedrga mos keladi.



6-Rasm.  $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (a) va  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (b) komplekslarining DQES spektrlari

Komplekslarning tuzilishini chuqurroq tahlil qilish uchun rentstrukturaviy tahlil o'tkazilib, natijalari Kembridj kristallografik ma'lumotlari bazasiga kiritildi (3-jadval, 7-rasm).

$(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_3)_3\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  2-aminobenzimidazolning sulfatli tuzini kristallari triklinnik singoniyaga ( $\text{P}2_1/\text{n}$ ) tegishli. Molekula benzimidazoliy kationi va sulfat anionidan iborat bo'lib, u ko'plab  $\text{N}-\text{H} \dots \text{O}$  va  $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$  vodorod bog'lari orqali bog'langan.  $\text{SO}_4^{2-}$  ionining 1.47 (2) dan 1475 (2) Å gacha bo'lgan S-O bog'lanish uzunligida kichik assimetriya mavjud bo'lib, anion atrofidagi vodorod bog'lari tufayli yuzaga kelgan. Ikkita benzimidazoliy katonlari bir molekulaning C7 va boshqa molekulaning C14 atomlarining orasidagi masofa 3,441 (3) Å teng. Kengaytirilgan strukturada benzimidazoliy kationlari yo'nalishda tarqaladigan parallel lentalar hosil qiladi. Molekulalarning qadoqlanishining yanada oshishi 3D strukturali ketma-ketlik qatlamlariga o'ralgan zanjirlarning shakllanishiga olib keladi.

$[\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{ZnL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{CuL}^3_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  va  $[\text{CoL}^3_3]\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  komplekslari monoklin singoniyada kristallangan. Ularning kristaldagi fazoviy tuzilishlari 7-rasmda keltirilgan.

$[\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  kompleks birikmasining rentgenstrukturaviy tahlil yordamida bog' uzunliklari va bog'lanish burchaklari tahlil qilinganda,  $\text{L}^1$  molekulasining amin-tautomer holatida ekanligini ko'rsatdi. Aminoguruhning vodorod atomlari ekzotsiklik azot atomi atrofida lokallangan, kompleks hosil bo'lish jarayonida elektron zichlikning qayta taqsimlanishi va molekularo ta'sirlar tufayli bog' uzunligida (C-NH2 1.352 (8); C=N 1.339 (7)) o'zgarishlar bo'lgan. Kobalt atomining koordinatsion qurshovi tetraedr shaklida bo'lib, bu erda atsetat guruhlari monodentat holatda markaziy atomga bog'langan.

$[\text{ZnL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  kompleksi molekulyar tuzilishga ega bo'lib, Zn(II) ioni buzilgan tetraedr cho'qqilarida benzimidazol halqalarining ikkita azot atomini va atsetatli atsidoligandlarning ikkita kislorod atomini koordinatsiyalaydi. Zn1-O3 ((1,960(5) va Zn1-O1 (1,975(5)) ning bog'lanish uzunligi N3-H3A...O1 tipidagi ichki molekulyar vodorod bog'lari (IMVB) tufayli bir-biridan farq qiladi, bunda koordinatsiyalangan atsetat guruhining kislorod va ekzotsiklik-aminoguruhning vodorod atomlari ishtirok etgan.

3-Jadval

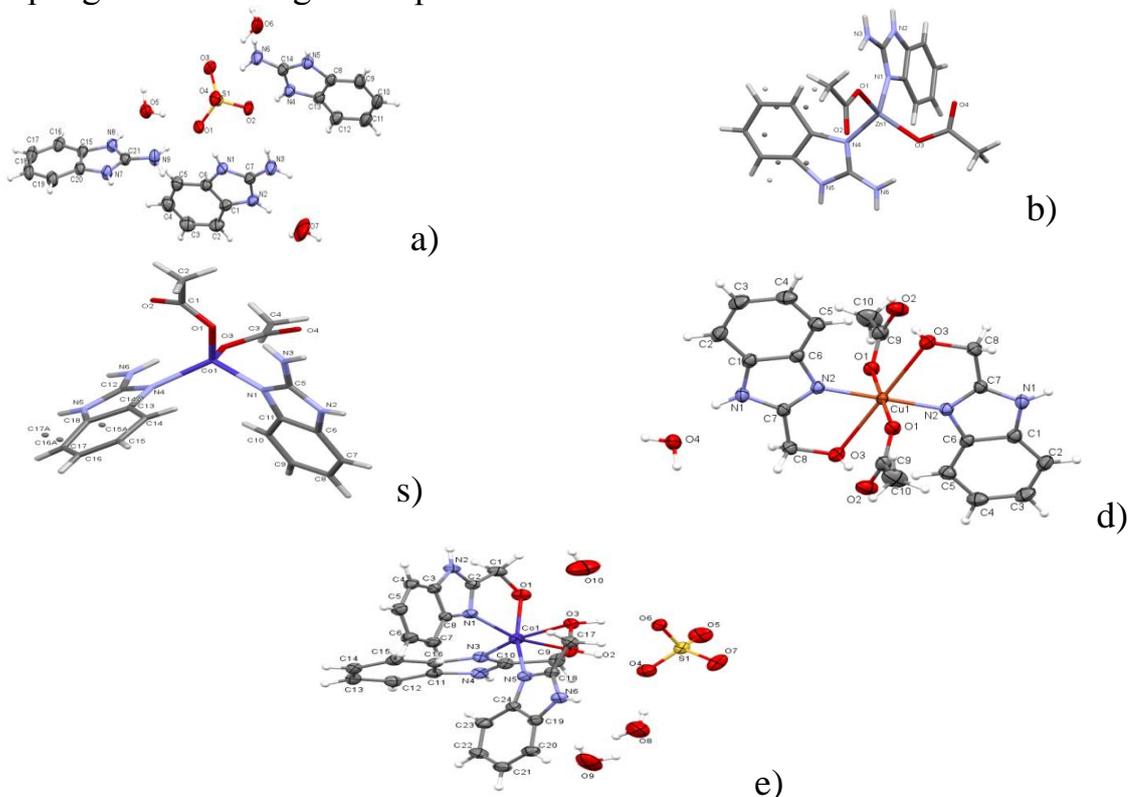
Komplekslar tuzilishining asosiy kristallografik ma'lumotlari

Parametrlar	$(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_3)_3\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	$[\text{ZnL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	$[\text{CuL}^3_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CoL}^3_3]\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Mr	184.20	221.66	199.67	205.59	217.84
a, Å	6.7709 (6)	27.0224 (11)	27.0368 (6)	16.4747 (3)	14.8968 (4)
b, Å	11.3574 (7)	9.4798 (3)	9.4774 (3)	9.94053 (13)	17.0760 (3)
c, Å	17.7195 (16)	16.0924(7)	16.0444 (5)	14.5960 (2)	11.8812 (2)
$\beta$ , °	98.307 (7)	91.864 (3)	92.648 (2)	104.9419 (16)	109.377 (2)
V, Å <sup>3</sup>	1328.22 (19)	4120.2 (3)	4106.8 (2)	2309.52 (6)	2851.12 (11)
$\rho$ (his.), g/sm <sup>3</sup>	1.382	1.429	1.453	1.478	1.523
Z	6	16	18	10	12
Fazoviy guruh	P1	S 2	S 2	C2/c	P2
Singoniya	Triklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Monoklin

$[\text{CuL}^3_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  kompleks birikmasining asimmetrik birligida bitta  $\text{L}^3$  anioni  $\text{Cu}^{2+}$  kationiga ikkita geteroatom gidroksil guruhidagi kislorod va imidazol halqasidagi azot atomlari bilan koordinatsiyalangan hamda atsidoligand atsetatdagi kislorod atomi orqali monodentat holatda bog'langan. Kompleks tarkibidagi Cu1-O1 va Cu1-N2 bog'lari orasidagi masofasi mos ravishda qiymati 2.029 Å, 1.971 Å ga, Cu1-O3 orasidagi masofa esa 2.511 Å ga va O1-Cu1-O3 ning burchaklari 88.17° ga teng bo'lgan. Eng kuchli burchak o'zgarishi O1-Cu1-O1 atomlari orasida bo'lib, 180.0° (8) ni tashkil qilgan. Birikma tarkibidagi gidroksil guruhining kislorod atomi va markaziy atom orasidagi bog'lar farqi Yan-Teller effekti tufayli vujudga kelgan. Kompleks birikmadagi markaziy atom deformatsiyalangan bipiramida tipida (CuN2O4) ikkita ligandning imidazol halqasidagi azot N3 va gidroksil guruhidagi O3 atomlari bilan koordinatsiyalanadi. Bunda ligand

molekulari O3, N3 atomlari orqali bidentat va atsetatli atsidoligand esa monodentat ligandlar sifatida bog‘lanishda qatnashgan. Markaziy atomning koordinatsion soni oltiga teng bo‘lib,  $sp^3d^2$  holatda gibridlangan. 2-Gidroksimetilbenzimidazol ligandi gidroksil guruhi va atsetat guruhning koordinatsiyada qatnashmagan kislorod atomi orasida ( $O3—H3\cdots O2^i$  va  $O4—H4A\cdots O1^{ii}$ ) ichkimolekulyar vodorod bog‘lari yuzaga kelgan.

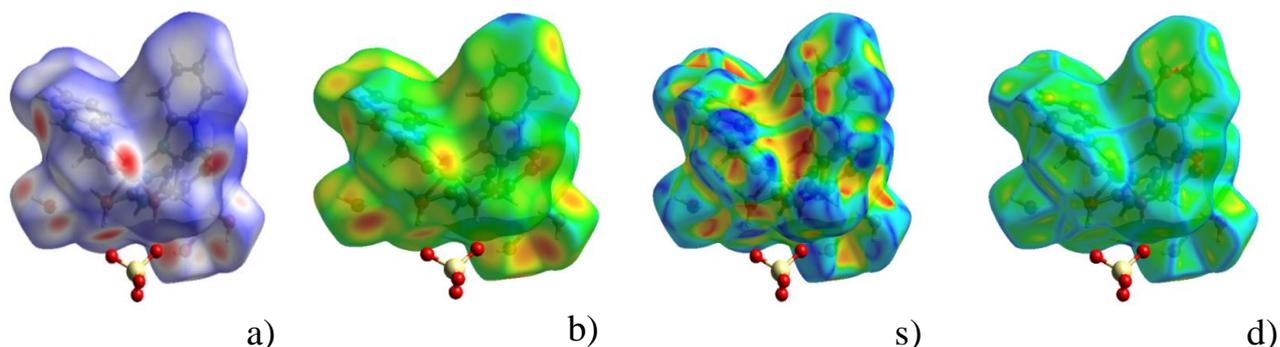
Co(II) sulfatining  $L^3$  bilan kompleks birikmasining kristall tuzilishida kobalt(II) ioni uchta  $L^3$  dagi imidazol halqasidagi azot atomi, gidroksil guruhidagi kislorod atomi bilan bidentat koordinatsiyalanib, oktaedrik qurshovni hosil qilgan.  $[CoL^3]SO_4\cdot 3H_2O$  kompleks birikma kationli kompleks bo‘lib, sulfat anion va suv molekulasini koordinatsion sferaning tashqarisida joylashgan. Tashqi sferadagi sulfat anion kobalt ionining musbat zaryadini kompensatsiyalaydi.  $[CoL^3]SO_4\cdot 3H_2O$  kompleksning kristall strukturasi 9 ta ichki molekulyar va molekulararo vodorod bog‘lari mavjud. RSA natijalariga ko‘ra, kristalda molekular o‘zaro N-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ O tipidagi vodorod bog‘lar orqali ta’sirlashadi.



7-Rasm. Kristall tuzilishlari: a) 2-aminobenzimidazolni sulfatli tuzi, b)  $[ZnL^1_2(CH_3COO)_2]$ , c)  $[CoL^1_2(CH_3COO)_2]$ , d)  $[CuL^3_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$ , e)  $[CoL^3_3]SO_4\cdot 3H_2O$ .

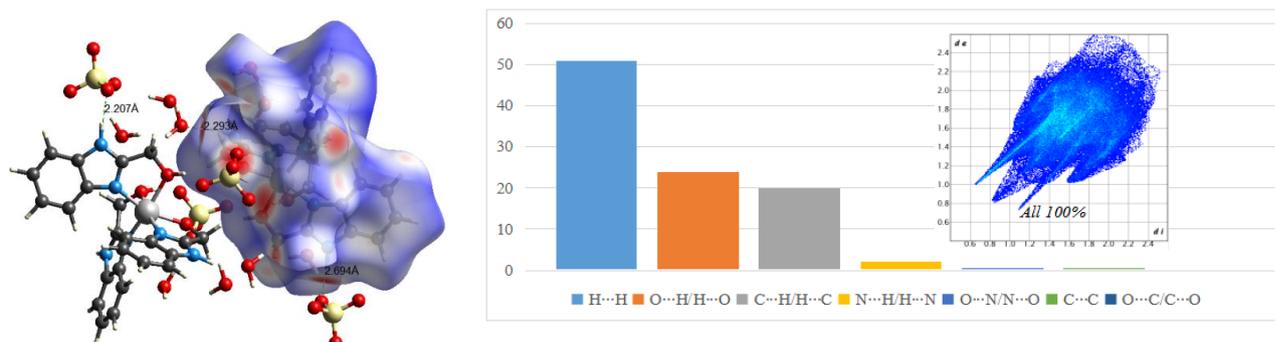
$[CoL^3_3]SO_4\cdot 3H_2O$  molekulasining Xirshfeld yuzasi standart (yuqori) yuza aniqligidagi uch o‘lchamli  $d_{norm}$  yuzalarni  $-0.7351$  (qizil) dan  $1.4366$  (ko‘k) gacha rang shkalasi belgilari bilan belgilab xaritalash usulini qo‘llab olindi. Xirshfeld yuzasi  $d_{norm}$  bo‘yicha xaritalangan holda  $O3—H3\cdots O6$  va  $O8—H8B\cdots O4$  atomlari yaqinida kutilgan och-qizil dog‘lar mavjudligini ko‘rsatdi, ular esa yuqorida keltirilgan O—H $\cdots$ O vodorod bog‘larini tasvirlaydi.  $d_e$ , shakl-indeks va egri chiziqlar jadvallari mos ravishda  $0.7444$  dan  $2.6920$  gacha a.b.,  $-1.0$  dan  $1.0$  a.b. va  $-4.0$  dan  $0.4$  a.b. gacha

hosil qilindi (8-rasm, (a,b,s,d)). Shakl indeksidagi botiq hududlar bilan ifodalangan qizil uchburchaklar  $\pi$ -ta'sirini bildiradi, qavariq hududlar bilan ifodalangan ko'k uchburchaklar esa sirt ichidagi molekulaning halqa atomlarini ko'rsatadi (8-rasm, (s)). Sirt yuzadagi egriliklar molekulyar ta'sirlarning atrofida bo'ladigan elektron zichlikni ko'rsatadi (8-rasm, (d)). Sirtning tekis joylari egrilikning past qiymatiga to'g'ri keladi, o'tkir egrilik maydoni esa egrilikning yuqori qiymatlariga mos keladi va odatda sirtni qismlarga bo'lishga intiladi, bu qo'shni molekulalar orasidagi ta'sirlashuvlarni ko'rsatadi. Ko'k kontur bilan ajratilgan katta tekis hudud  $\pi \cdots \pi$  o'zaro ta'sirini bildiradi. Ushbu birikmaning egriligi  $\pi \cdots \pi$  o'zaro ta'sirini ko'rsatadi.



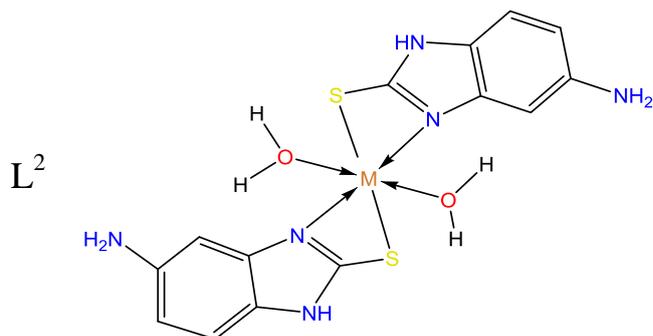
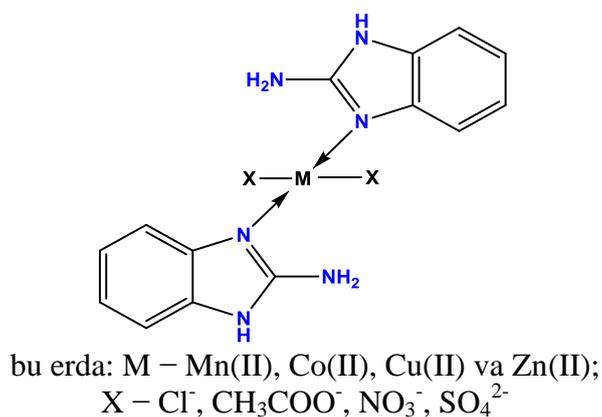
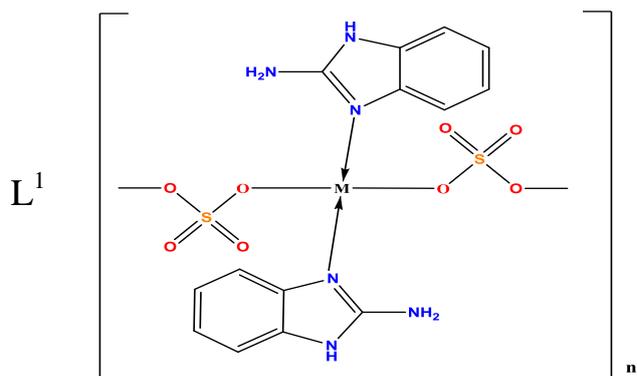
8-Rasm.  $[\text{CoL}_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleks molekulasining Xirshfeld sirtlari (a) dnorm, (b) de, (s) shakl indeksi va (d) egriligi

Xirshfeld yuzasi tahlili natijasiga ko'ra, kompleks kristall yacheykasida  $\text{H} \cdots \text{H}$  va  $\text{O} \cdots \text{H} / \text{H} \cdots \text{O}$  molekulararo o'zaro ta'sirlar eng ko'p ulushni egallaydi. Umumiy sirtning deyarli 50,9% metilen guruhi va benzol halqasi vodorodlarining o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lgan  $\text{H} \cdots \text{H}$  aloqalari tomonidan band qilingan. Bu esa, Van-der-Vaals kuchlarining kristall tuzilishidagi joylashishni barqarorlashtirishga muhim ta'sir ko'rsatadi(9-rasm).

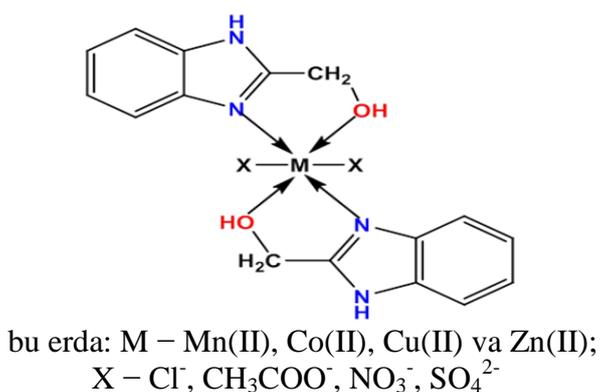
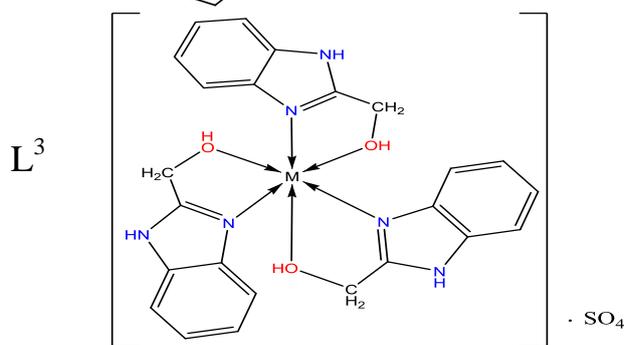


9-Rasm.  $[\text{CoL}_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  kompleks molekulasidagi vodorod bog'lar, to'liq barmoq izlari va atomlar orasidagi ta'sirlarning hissali

Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar asosida ligandlar ishtirokida metall komplekslarning tuzilishlari quyidagicha ifodalanadi:



bu erda: M – Mn(II), Co(II), Cu(II) va Zn(II)



Dissertatsiyaning uchinchi bobida sintez qilingan yangi metallokompleks birikmalarning biologik faolligi va amaliyotda qo'llash imkoniyatlari tahlil qilindi.

Tadqiq qilingan ishda dastlabki ligandlarning Pass (online) dasturi ma'lumotlariga ko'ra nazariy farmakologik faolliklari baholangan. Bunga ko'ra  $L^1$  Pterin deaminazada ingibitorlik xossalari yuqori bo'lib, shilliq qavat himoyachisi, fobik kasalliklarga nisbatan va turli xil ta'sir etuvchi fermentlarning sekinlantiruvchi yoki bu ferment faolligini to'xtatuvchi ingibitor hisoblanadi.  $L^2$  esa xlorid peroksidazada ingibitorlik xossalari yuqori ekanligi hamda o'tkir nevrologik kasalliklarni davolashda, shilliq qavat himoyachisi va turli xil ta'sir etuvchi fermentlarning sekinlantiruvchi yoki bu ferment faolligini to'xtatuvchi ingibitor ekanligi ko'rsatildi.  $L^3$  da nerv impuls o'tkazuvchanligining antagonisti kabi farmakologik xossalarining yuqori ekanligini ko'rish mumkin.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning antioksidantlik faolligini aniqlash maqsadida, 2-aminobenzimidazol va uning Cu(II), Co(II) va Zn(II) tutgan komplekslari model preparatlar sifatida tanlab olindi (4-jadval).

## Preparatlarning antioksidantlik faolligi

№	Preparat nomi	Preparat konsentratsiyasi (mkg/1 mg)	Preparat faolligi (%)	Preparat nomi	Preparat konsentratsiyasi (mkg/1 mg)	Preparat faolligi (%)
1	Glikozid	1000	10,0	$[\text{CoL}^1_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000	20,30
2	Kversetin	1000	35,7	$[\text{CuL}^1_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1000	16,35
3	$\text{L}^1$	1000	14,07	$[\text{ZnL}^1_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1000	13,17

4-Jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, o'rganilgan preparatlar orasida  $[\text{CoL}^1_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  preparati ancha samarali ta'sirga ega.

Tadqiq qilingan ishda Cu(II) ning  $\text{L}^2$  bilan metallokompleksi anaerob korroziyaning samarali ingibitori hisoblanib, kompleksning 9% li spirdagi eritmasi metallar korroziyasini keltirib chiqaruvchi litotrof bakteriyalarga qarshi yuqori ta'sirchanlikni namoyon qildi. Ishlab chiqilgan korroziya ingibitorining tajribaviy-sanoat sinovlari mahalliy va xorijiy brendlarning mavjud ingibitorlari bilan taqqoslaganda himoya ta'siri 75-77% ga teng bo'ldi. Ushbu ta'sir ligand molekulasidagi  $-\text{N}=\text{C}-\text{S}-$  guruhini bakteriya hujayrasining nukleofil markazi bilan tasirlashishi natijasida metalni korroziyadan himoya qiladi. Tadqiqot natijasida sintez qilingan Cu(II) ni  $\text{L}^2$  bilan kompleksni eksport o'rnini bosuvchi raqobatbardosh korroziya ingibitori ekanligini ko'rsatdi.

Komplekslarning ingibitorlik xossalari "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MJCH ning "Texnik nazorat bo'limi" qoshidagi laboratoriyada sinovdan o'tkazildi.

## XULOSA

1. Ilk bor Mn(II), Co(II), Cu(II) va Zn(II)larning xloridli, nitratli, atsetatli, sulfatli tuzlarini benzimidazol hosilalari bilan 36 ta yangi kompleks birikmalarning sintez usullari ishlab chiqildi. Sintez sharoitida M:L 1:2 va 1:3 nisbatli koordinatsion birikmalar hosil bo'lishi shuningdek, polidentat ligandlar neytral va kationli komplekslarni hosil qilishi bilan monodentatlik va bidentatlikni namoyon qilishi aniqlandi.

2. Kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali polifunksional ligand molekulalarining elektron, geometrik tuzilishlari, energetik parametrlari hamda nazariy koordinatsion ehtimollik aniqlandi. Hisoblash natijalaridan metallokompleks birikmalarda imidazol halqasidagi endo-azot atomi hisobiga koordinatsion bog'lanish hosil bo'lishi taklif qilindi.

3. Dastlabki ligandlar va sintez qilingan kompleks birikmalarning termogrammlaridagi endo- va ekzo- effektlarning hosil bo'lish sabablari aniqlanib, termik mahsulotlari identifikatsiyalandi hamda komplekslarning termik parchalanishi bosqichma-bosqich borishi ko'rsatildi.

4. Ilk bor RSA yordamida 2-aminobenzimidazolni sulfatli tuzining  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_3)_3\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  va tetraedrik  $[\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{ZnL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , tetragonal bipiramida  $[\text{CuL}^3_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  va oktaedrik  $[\text{CoL}^3_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  shakldagi komplekslarning kristall tuzilishlari isbotlandi. Misli kompleksda  $[\text{CuL}^3_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  tetragonal cho'zilish hisobiga Yan-Teller effekti

kuzatilganligi va kompleks poliedri tetragonal bipiramida tuzilishga ega ekanligi aniqlandi.

5. Pass (online) dasturi ma'lumotlariga ko'ra nazariy jihatdan 2-aminobenzimidazol turli xil ta'sir etuvchi fermentlarning sekinlantiruvchi yoki bu ferment faolligini to'xtatuvchi ingibitor ekanligi aniqlandi va fitokimyoviy tekshiruvlar orqali preparatlarning antioksidantlik faolligi adrenalinning *in vitro* sharoitida autooksidlanish reaksiyasining ingibirlanish qobiliyati glikozid < Zn < Cu < Co < kversetin qatorida ortib borishi ko'rsatildi.

6. 5-Amino-2-merkaptobenzimidazolni Cu(II) metallokomplekslarini "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MCHJ da metallar korroziyasini keltirib chiqaruvchi mikroorganizmlarga qarshi ingibitor sifatida amaliyotda qo'llash mumkinligi bo'yicha tavsiya berildi.

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

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ГАПУРОВА ЛОБАР НАРЗУЛЛАЕВНА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3d-  
МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗИМИДАЗОЛА**

02.00.01– Неорганическая химия

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

**Ташкент – 2024**

**Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2019.2.PhD/K169.**

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

<b>Научный руководитель:</b>	<b>Кадирова Шахноза Абдухалиловна</b> доктор химических наук, профессор
<b>Официальные оппоненты:</b>	<b>Умаров Бако Бафоевич</b> доктор химических наук, профессор
	<b>Касимов Шерзод Абдузаирович</b> доктор химических наук, доцент
<b>Ведущая организация:</b>	Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г. в \_\_\_ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; e-mail: ilmiy\_kengash@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №\_\_\_). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+998 24) 246-53-21.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

(протокол рассылки №\_\_\_ от «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г).

**З.А. Сманова**  
Председатель Научного совета  
по присуждению ученых степеней,  
д.х.н., профессор

**Н.Х.Кутлимуротова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению ученых степеней, д.х.н.

**Ш.Ш.Даминова**  
Заместитель председателя научного семинара при  
научном совете по присуждению ученых  
степеней, д.х.н., профессор

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день металлокомплексные соединения широко используются в медицине в качестве биологически активных веществ, антиоксидантов, гербицидов, фунгицидов, регуляторов роста, фармакологических средств и ингибиторов коррозии. Особенно большое практическое значение имеют комплексы 3d-металлов с гетероциклическими полидентатными лигандами. В частности, особое место занимают комплексные соединения на основе производных бензимидазола, проявляющие высокую биологическую активность за счет синергизма.

В мире проводится ряд исследований по оптимизации условий синтеза биологически активных веществ и ингибиторов, обладающих высокой эффективностью и комплексным действием. В связи с этим имеет научную значимость создание благоприятных условий для синтеза металлокомплексных соединений с несколькими активными функциональными группами, определение состава, строения, свойств и биологической активности полученных комплексных соединений.

В нашей республике в целях развития химической промышленности особое внимание уделяется производству новых видов ингибиторов коррозии, отвечающих современным требованиям. В связи с этим принимаются масштабные меры по разработке методов синтеза отечественных импортозамещающих ингибиторов коррозии, способных обеспечить спрос на внутреннем рынке. В Указе Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022 – 2026 годы» определены важные задачи, направленные на «дальнейшее развитие экспортного потенциала местных отраслей промышленности при полном использовании имеющихся возможностей». В связи с этим, в частности, важным является создание экономически эффективных и экологически чистых технологий производства ингибиторов коррозии на основе местного сырья, синтезирование новых высокоэффективных комплексных соединений и использование их в качестве ингибиторов для предотвращения коррозии металлов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и постановлениями Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года № ПП-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», от 13 февраля 2021 года № ПП-4992 «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» и других нормативных правовых

документах, а также другими нормативными актами, принятыми в данной сфере.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии VII – «Химическая технология и нанотехнология».

**Степень изученности проблемы.** В ведущих научных центрах мира проводятся исследования по синтезу комплексов азотистых гетероциклических соединений с переходными металлами, определению их пространственной структуры и биологической активности. В этом направлении синтезированы и определены биологическая активность, коррозионные свойства и кристаллическая структура моно- и полиядерных металлокомплексов производных бензимидазола Jyothi V., Mohan C., Akacem Y., Shaik F.P., производных меркаптобензимидазола и металлокомплексов на их основе B.Syama Sundar, Amal S. Sadiq, M. Swaminathan, Mikhail Khusainov, Ammar A. Fadhil, G.Vigayalakshmi, K. Jayamoorthy, H. Herrera-Hernández, S. El Hajjaji.

По данным анализа Кембриджской кристаллографической базы данных (Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC-2021), к настоящему времени изучены металлокомплексы 35 производных 2-аминобензимидазола и 77 производных меркаптобензимидазола.

В странах СНГ координационными соединениями и их применением на практике занимались научные группы и школы ученых под руководством Н.Т.Кузнецова, Е.В.Антипова (Россия), А.П.Гуля (Кишинев), В.И.Пехньо (Киев), Г.В. Цинцадзе (Тбилиси).

В Узбекистане исследования в области координационных соединений проводятся учеными школ академиков Н.А.Парпиева и Б.Т.Ибрагимова, профессоров Х.Т. Шарипова, Б.Б. Умарова, А.А. Шабилолова, Т.А. Азизова, Х.Х.Тураева, Ш.А. Кадыровой, Даминовой Ш.Ш. и З.Ч.Кадыровой. Вместе с тем, как показывает анализ литературных источников, несмотря на масштабные экспериментальные результаты по анализу комплексных соединений переходных металлов с азотистыми гетероциклическими лигандами, металлокомплексы 3d-металлов с производными бензимидазола изучены недостаточно. Поэтому синтез комплексных соединений на основе производных бензимидазола, определение физико-химической и биологической активности представляет особый научный интерес.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института по фундаментальному проекту ОТ-Ф7-09 «Теоретические основы направленного синтеза нанокompозитных сорбентов металлов путем иммобилизации многофункциональных лигандов N,O,P,S в высокоразветвленной полимерной матрице» плана НИР (2017-2020 гг.).

**Целью исследования** является синтез, исследование состава, строения и физико-химических свойств металлокомплексных соединений производных бензимидазола с ионами Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn (II).

**Задачи исследования:**

синтез комплексных соединений 2,5-замещенных производных бензимидазола с хлоридными, ацетатными, нитратными и сульфатными солями Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn (II) и получение их монокристаллов;

анализ состава, строения и физико-химических свойств комплексных соединений с использованием современных методов исследования;

расчет электронного строения, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности 2,5-замещенных производных бензимидазола и их комплексных соединений, образованных с солями Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn (II), квантово-химическими методами;

проведение первичного скрининга для определения биологической активности вновь полученных комплексных соединений.

**Объектами исследования** являются 2-аминобензимидазол ( $L^1$ ), 5-амино-2-меркаптобензимидазол ( $L^2$ ) и 2-гидроксиметилбензимидазол ( $L^3$ ) из производных бензимидазола и их комплексные соединения с солями ионов металлов Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II).

**Предметом исследований** является синтез и определение состава, кристаллической структуры, индивидуальности, физико-химических и биологических свойств лигандов, содержащих донорный атом азота, и их комплексных соединений с 3d-металлами.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы энергодисперсионный анализ и сканирующая электронная микроскопия (SEM-EDX), элементный, дифференциально-термический (ДТА), рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА) анализы, ИК- и электронная спектроскопия (ЭСДО), анализ поверхности Хиршфельда, современные квантово-химические расчеты и методы определения биологической активности.

**Научная новизна исследований** заключается в следующем:

впервые синтезированы 36 новых комплексных соединений солей ионов металлов Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) с 2,5-замещенными производными бензимидазола;

квантово-химическими методами с помощью пакета программ Gaussian 09 определены геометрические и энергетические параметры лигандов, распределение атомных зарядов, реакционные способности и теоретическая вероятность центров координации;

методами элементного, дифференциально-термического, электронной спектроскопии диффузного отражения, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопического анализа определены состав, строение, физико-химические свойства синтезированных новых комплексных соединений хлоридных, нитратных, ацетатных, сульфатных солей Mn(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) с  $L^{1-3}$  в соотношении M:L 1:2 и сульфатных солей Mn(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) с  $L^3$  в

соотношении M:L 1:3 и закономерности координации ионов металлов с донорными атомами лигандов;

впервые доказана кристаллическая и молекулярная структура новых соединений: сульфатного аддукта  $L^1$ , тетраэдрическое строение ацетатных комплексов Co(II) и Zn (II) с  $L^1$ , тетрагонально-бипирамидальная структура ацетата Cu(II) и октаэдрическое строение сульфата Co(II) с  $L^3$ ;

определена термостойкость синтезированных соединений и идентифицированы продукты термоллиза и установлено, что комплексы на основе  $L^{1,3}$  находятся в кристаллогидратном состоянии, а комплексные соединения на основе  $L^2$  содержат кристаллизационную воду.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений 2,5-замещенных производных бензимидазола с катионами металлов Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn (II);

комплекс Cu(II) с  $L^2$  рекомендован в качестве ингибитора коррозии с высокой эффективностью против литотрофных бактерий, вызывающих анаэробную коррозию металлов в промышленных условиях.

**Достоверность результатов исследований основана** на использовании современных физико-химических методов исследования (ИК- и электронной спектроскопии, SEM-EDX, элементного анализа, ЭСДО, РФА, РСА, ДТА и квантово-химических методов расчета).

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что установлены закономерности координации хлоридных, ацетатных, нитратных, сульфатных солей Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) с полифункциональными лигандами ( $L^{1-3}$ ). Природа влияния металлов и ацидолигандов на состав и строение комплексных соединений объясняется современными физико-химическими методами исследования.

Практическая значимость результатов исследования объясняется тем, что структуры комплексных соединений были включены в международный Кембриджский база кристаллографический данных (Cambridge Crystallographic Data Center) и разработан комплекс Cu(II) с  $L^2$  как ингибитор коррозии с высокой эффективностью против литотрофных бактерий, вызывающих анаэробную коррозию металлов в промышленных условиях.

**Внедрение результатов исследования.** На основании полученных научных результатов по синтезу и определению кристаллической структуры и биологической активности комплексов производных бензимидазола с 3d-металлами:

результаты рентгеноструктурного анализа двух новых соединений депонированы в Кембриджском база структурных данных (The Cambridge Crystallographic Data Center, <https://www.ccdc.cam>, депозит CCDC № 2141523, 2166765). Результаты химических соединений, вошедшие в базу, позволили использовать полученную информацию при синтезе аналогичных соединений и описании их строения;

металлокомплекс Cu(II) с 5-амино-2-меркаптобензимидазолом в качестве ингибитора коррозии внедрен в практику на ООО «Мубарекский ГПЗ» (справка ООО «Мубарекский ГПЗ» от 23 июля 2021 года № 730/ГК-07). В результате появилась возможность сократить степень коррозии в металлических конструкциях и устройствах на 75-77%;

данные о методах синтеза новых комплексных соединений, их состава и строения, были использованы в фундаментальном проекте № ОТ-Ф7-09 «Теоретические основы целевого получения нанокompозитных сорбентов металлов путем иммобилизации N,O,P,S многофункциональных лиганды в высокоразветвленной полимерной матрице» (2017-2020 гг.) (справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-06-1186 от 25 декабря 2020 года). В результате появилась возможность получить новые комплексные соединения и определить их пространственную структуру и свойства.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были доложены и обсуждены на 16, в том числе 5 международных и 11 республиканских научно-практических конференциях.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 22 научных работ, из них 6 научных статей, в том числе 4 в республиканских и 2 международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы данных исследований, поставлены цели и задачи исследований, приведены и описаны объекты и предметы исследований, показано соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

**В первой главе** диссертации под названием «**Получение и свойства комплексных соединений бензимидазола и его производных с переходными металлами**» проанализированы литературные источники по синтезу, физико-химическим свойствам, биологической активности и областям применения гетероциклических лигандов - производных бензимидазола и комплексных соединений с их участием. Показано, что 2,5-замещенный бензимидазол проявляет комплексообразующие свойства в качестве

органического лиганда и перспективен в медицине, аналитической химии, сельском хозяйстве и других областях.

Во **второй главе** диссертации под названием **«Синтез комплексных соединений 3d-металлов с производными бензимидазола»** описаны оборудование и реагенты, использованные в рамках диссертационного исследования, подход к выбору методов синтеза соединений, способы получения комплексных соединений с участием производных бензимидазола и методы определения их физико-химических свойств и биологической активности.

При направленном синтезе комплексных соединений выбран метод, не требующий дорогостоящих органических растворителей и отделения продукта от растворителя, проводимого в растворах ацетона. Для этого кипящие растворы производных бензимидазола в ацетоне при непрерывном перемешивании добавляли в водные растворы хлоридных, нитратных, сульфатных и ацетатных солей 3d-металлов Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) в соотношении 1:2. Полученную смесь нагревали, фильтровали и оставляли кристаллизоваться. Через несколько дней окрашенные осадки в виде кристаллов отделяли и определяли их свойства и физико-химические характеристики. В качестве лигандов использовали 2-аминобензимидазол ( $L^1$ ), 5-амино-2-меркаптобензимидазол ( $L^2$ ) и 2-гидроксиметилбензимидазол ( $L^3$ ).

В **третьей главе** диссертации **«Физико-химическое исследование комплексных соединений некоторых переходных металлов с производными бензимидазола и их биологическая активность»** представлены результаты квантово-химического расчета структурных свойств органических гетероциклических лигандов и их комплексных соединений с 3d-металлами с использованием современных методов исследования.

Методом DFT определены электронные структуры многофункциональных лигандов и их предпочтительные электронодонорные центры для координации ионов 3d-металлов. Путем анализа значений заряда и локализации ВЗМО были определены активные центры, в которых молекула лиганда может координироваться с ионами металлов: в имидазольном кольце донорными оказались атомы азота (N) (-0,368), (-0,415), (-0,334), атомы серы в тионовой группе (-0,259) и атом кислорода (O) в OH-группе (-0,398). Атом азота аминогруппы имеет более высокий заряд, чем атомы азота в кольце. Несмотря на высокий отрицательный эффективный заряд аминогруппы, было обнаружено, что этот донорный атом не участвует в образовании комплекса, поскольку неподеленная электронная пара атома азота компланарна с гетерокольцом и направлена к кольцу за счет мезомерного эффекта. На основе квантово-химических расчетов DFT/B3LYP/6-311G (d, p) установлено, что лиганды координируются с комплексообразующим ионом через атом азота, расположенный в эндо-положении имидазольного кольца, демонстрируя монодентность в реакция комплексообразования (рис. 1., табл. 1).

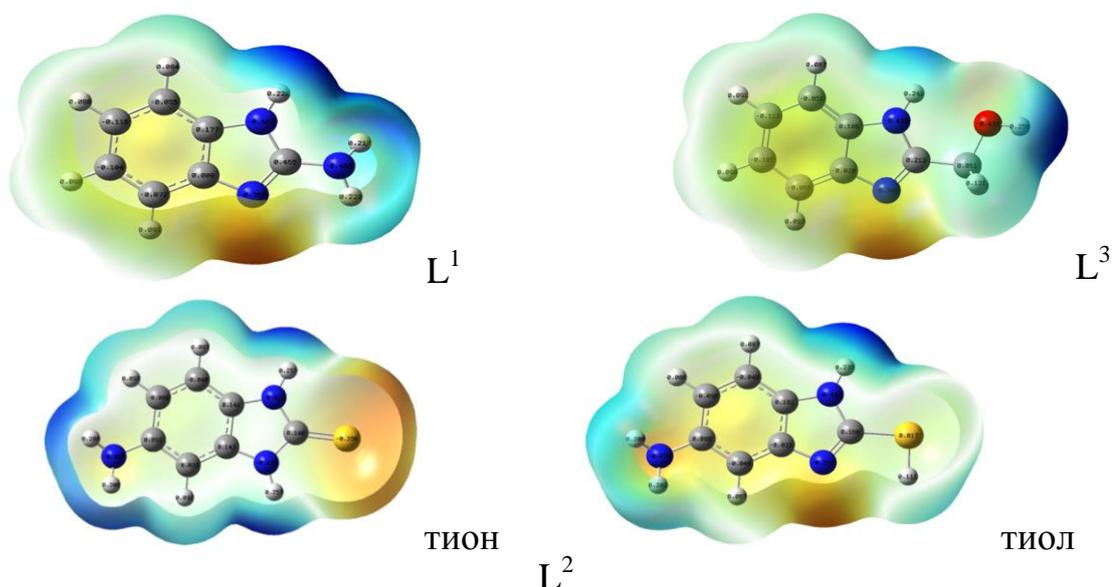


Рис. 1. Геометрическая структура и карты электростатического потенциала лигандов, рассчитанные методом 6-311G (d,p) на основе DFT/B3LYP.

Для прогнозирования реакционных центров электрофильных и нуклеофильных процессов методом DFT/ B3LYP / 6-311G (d, p) / Lanl2DZ были рассчитаны поверхностные электростатические потенциалы с оптимизированной геометрией. Различные значения поверхностных электростатических потенциалов изображаются разными цветами, а значение потенциалов увеличивается в следующем порядке: красный < оранжевый < желтый < зеленый < синий.

Таблица 1

Рассчитанные электронные плотности донорных атомов в лигандах и комплексах

№	Лиганд	$\delta_q N^1$	$\delta_q N^2$	$\delta_q N^3$	$\delta_q O^1$	$\delta_q S$
B3LYP / 6-311 G (d, p)						
1	L <sup>1</sup>	-0,467	-0,368	-0,483	-	-
2	L <sup>2</sup> тион	-0,412	-0,415	-0,467	-	-0,259
3	L <sup>2</sup> тиол	-0,442	-0,337	-0,470	-	0,017
4	L <sup>3</sup>	-0,4381	-0,334	-	-0,398	-

Отрицательные красные области карт электростатического потенциала (MEP) связаны с нуклеофильной реакционной способностью, а положительные области (синие) связаны с электрофильной. Отрицательные (красные) области в L<sup>1</sup>-L<sup>2</sup>-L<sup>3</sup> определяются вокруг атома азота имидазольного кольца, а положительные области (синие) — вокруг атома водорода. Следовательно, электрофил воздействует преимущественно на азот лиганда. Согласно расчетным данным, на карте MEP наблюдаются отрицательные потенциалы - вокруг азота в кольце, положительные потенциалы - вокруг водорода, а в комплексах потенциалы уменьшаются, что свидетельствует о том, что

электронное поле атомов-доноров концентрировано в центре сложной молекулы (рис. 1, таблица 1).

При сравнении геометрических величин по данным рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов выявлено согласование расчетных и экспериментальных данных друг с другом, что показало корректность методики расчета и ее применимость для прогнозирования потенциальных донорных центров в реакциях комплексообразования.

Количественный анализ углерода, азота, серы и металла в синтезированных комплексных соединениях проводился с использованием энергодисперсионного спектра (ЭДС), полученного на рентгеновском детекторе, соединенном с сканирующим электронным микроскопом (СЭМ). По результатам СЭМ-ЭДС зафиксировано большое количество пиков, характерных для ионов металлов в сочетании с образованием комплексов органических лигандов с ионами металлов и изменением микроструктуры лигандов (рис. 2а,б).

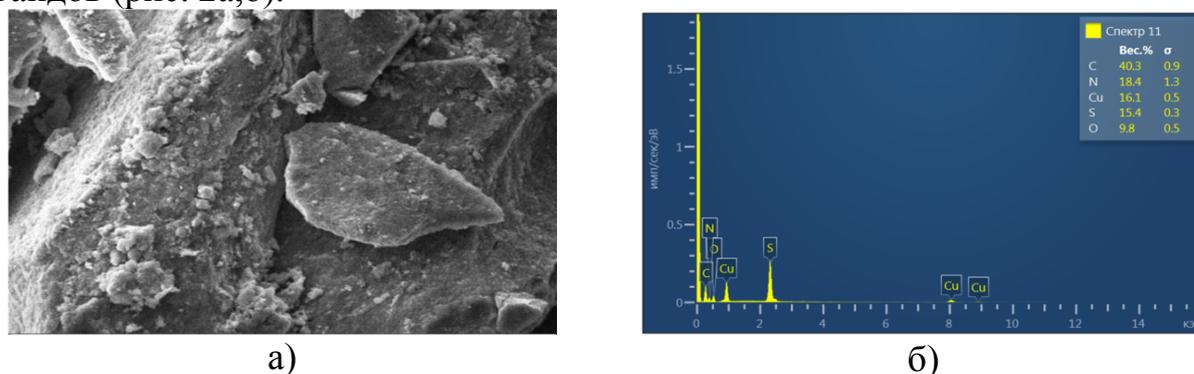


Рис. 2. Микроструктура (а) и энергодисперсионный спектр (б) комплексного соединения  $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

Для определения характера связывания координационных центров лигандов с центральным атомом были получены ИК-спектры комплексных соединений солей 3d-металлов с лигандами  $\text{L}^{1-3}$  (рис. 3а,б).

Функциональные группы  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{OH}-$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  в молекуле 2-гидроксиметилбензимидазола демонстрируют важные валентные колебания в ИК-спектре. В ИК-спектре лиганда валентные колебания  $-\text{C}-\text{OH}$ , содержащиеся в 2-гидроксиметилбензимидазоле, наблюдались при  $3450 \text{ см}^{-1}$ , а деформационные колебания  $\text{NH}$ -группы – при  $1120 \text{ см}^{-1}$ .

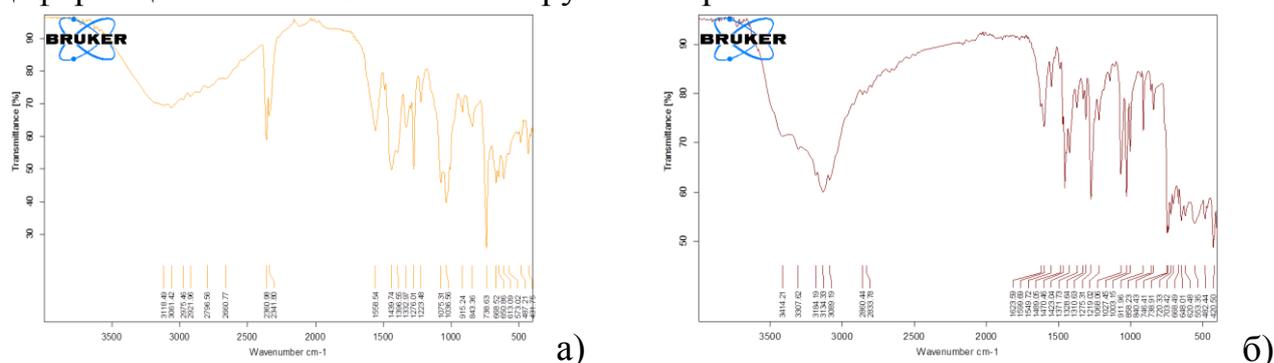


Рис. 3. ИК-спектры  $\text{L}^3$  (а) и комплекса  $[\text{MnL}_3\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б)

При сравнении ИК-спектров  $L^1$ - $L^3$  и их хлоридных, нитратных, сульфатных и ацетатных металлокомплексов выявлено, что линии поглощения симметричного валентного колебания связи  $C=N$  в кольце претерпевают резкое изменение, и в ИК-спектрах комплексов сигналы смещаются в область высоких частот по сравнению с лигандом на  $\sim 20$ - $40\text{ см}^{-1}$ , а также на  $\sim 30$ - $40\text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область. Линии поглощения, соответствующие валентным колебаниям  $N-M$ , наблюдались в спектрах комплексов в области  $412$ - $452\text{ см}^{-1}$ . Колебания, относящиеся к  $-CH$ -группе бензольного кольца, остаются неизменными и появляются в области  $2980$ - $3100\text{ см}^{-1}$ . Положение полос иминогруппы в комплексах смещалось в сторону более коротких волн и наблюдалось в области  $3250$ - $3150\text{ см}^{-1}$ , что указывает на то, что она не участвует в координации.

В комплексах с  $L^2$  лиганд связан с комплексообразователем через иминогруппа атомом серы бензимидазольного кольца ионной связью, а с атомом азота и молекулой воды – координационной связью. Ацидолиганды участвуют в координации в комплексах с лигандами  $L^{1,3}$ .

Строение лигандов и их металлокомплексов было исследовано также с помощью рентгенофазового анализа, который показал наличие на дифрактограммах пиков различной интенсивности.

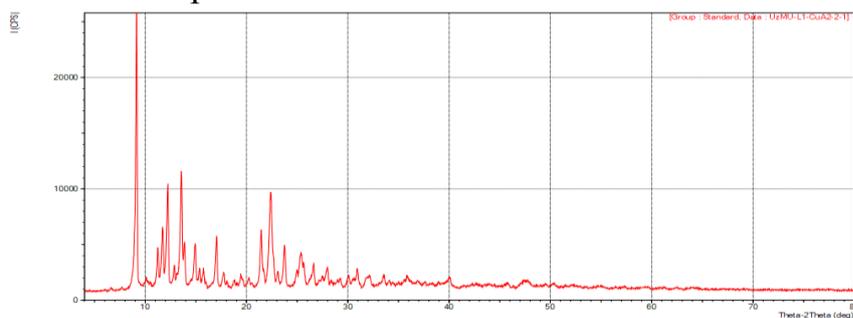


Рис. 4. Дифрактограмма комплекса  $CuL^1_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

В частности, на дифрактограмме лиганда  $L^1$  наблюдаются пики при  $2\theta$   $6,17$  град. ( $68,16\%$ ),  $11,58$  град. ( $7,09\%$ ),  $12,22$  град. ( $100\%$ ) и  $30,74$  град. ( $10,52\%$ ). В отличие от лиганда  $L^1$ , в его комплексе  $CuL^1_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  наблюдаются относительно интенсивные пики:  $2\theta$   $9,13$  град. ( $100\%$ ),  $12,19$  град. ( $36,16\%$ ),  $13,55$  град. ( $42,05\%$ ),  $21,42$  град. ( $20,78\%$ ) и  $22,36$  град. ( $34,33\%$ ) (рис. 4).

Также был проведен дифференциально-термический анализ с целью определения термической стабильности полученных комплексных соединений. На термограммах исследованных соединений наблюдаются эндо- и экзоэффекты, соответствующие различным процессам: испарению влаги и кристаллизационной воды, фазовому переходу и процессам термического окисления и разложения.

Анализ дериватограмм комплексов показал, что термическое разложение органической части во всех соединениях заканчивается в интервале температур  $100^\circ\text{C}$ - $600^\circ\text{C}$ . На кривых ДТГА этот процесс объясняется эндо- и экзоэффектами, которые указывают на разрыв предыдущих химических связей и образование новых (рис. 5а,б).

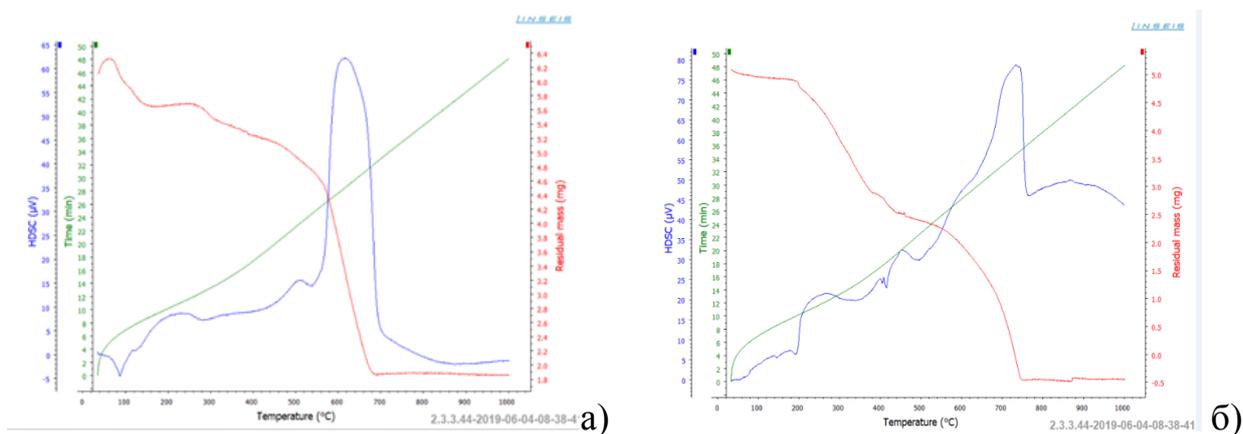


Рис. 5. Дериватограммы  $[\text{ZnL}^3]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а) и  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  (б)

На кривой дифференциального термогравиметрического анализа комплекса  $[\text{ZnL}^3]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдаются эндотермические эффекты при 99, 546°C и экзотермические эффекты при 349, 387 и 584°C. Эндоеффект, наблюдаемый при 99°C, соответствует восстановлению одной молекулы воды в комплексе. Дальнейшие термические эффекты объясняются разложением органического лиганда, а также образованием оксида цинка – продукта термоллиза. В результате данного термоллиза теряется 19,2 мг массы.

На кривой нагревания  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$  наблюдались эндотермический эффект при 194°C и экзотермические эффекты при 459, 749, 874°C. Эндоеффект при 194°C соответствует начальному распаду комплексного соединения. Природа последующих экзоеффектов объясняется термическим разложением комплексного соединения. Кривая ДТГА комплекса соответствует общей температуре разложения 194,2-1000,2°C. По результатам данного термоллиза потеря составляет 8,7 мг массы. При этом оксид меди (II) образуется как продукт термоллиза.

На основе анализа результатов исследований установлено, что термостабильность синтезированных комплексных соединений зависит от природы центрального иона и кислотного остатка, а в некоторых комплексных соединениях молекулы воды располагаются во внешней сфере.

ЭСДО комплексов изучены с целью определения влияния природы лиганда и электронных переходов в синтезированных комплексных соединениях, а также степени окисления ионов  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  и пространственного строения комплексного соединения.

В ЭСДО комплекса  $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]$  наблюдаются следующие линии поглощения при 829 нм и 516 нм. Широкая линия поглощения, соответствующая переходу  $\nu_2$  при 516 нм ( $19379 \text{ см}^{-1}$ ), соответствует шести координационному числу  $\text{Co(II)}$  и октаэдрической структуре. Полоса поглощения 339 нм ( $29460 \text{ см}^{-1}$ ) может быть связана с переносом заряда от лиганда  $\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  к металлу. Рассчитанные параметры Рака также соответствуют октаэдрической структуре сложного полиэдра (табл. 2).

Результаты расчета основных переходов и параметров Рака ( $\text{cm}^{-1}$ )

Комплексное соединение	Точечная группа	Основные переходы			Параметры Рака	
		$\nu_1 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$	$\nu_3 \text{ cm}^{-1}$	Dq	B
$[\text{CoL}_2^2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	12062	19379	29460	1206	843
$[\text{CuL}_2^2(\text{H}_2\text{O})_2]$	Oh	12531	20876	29965	1253	883

По результатам ЭСДО анализа комплекса  $[\text{CuL}_2^2(\text{H}_2\text{O})_2]$  можно сказать, что линии поглощения лигандов, определенные в сильном поле, смещаются в сторону более высоких частот (рис. 6,б). Полиэдры комплексов соответствуют октаэдру в комплексе  $[\text{CoL}_2^2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и искаженному октаэдру в комплексе  $[\text{CuL}_2^2(\text{H}_2\text{O})_2]$ .

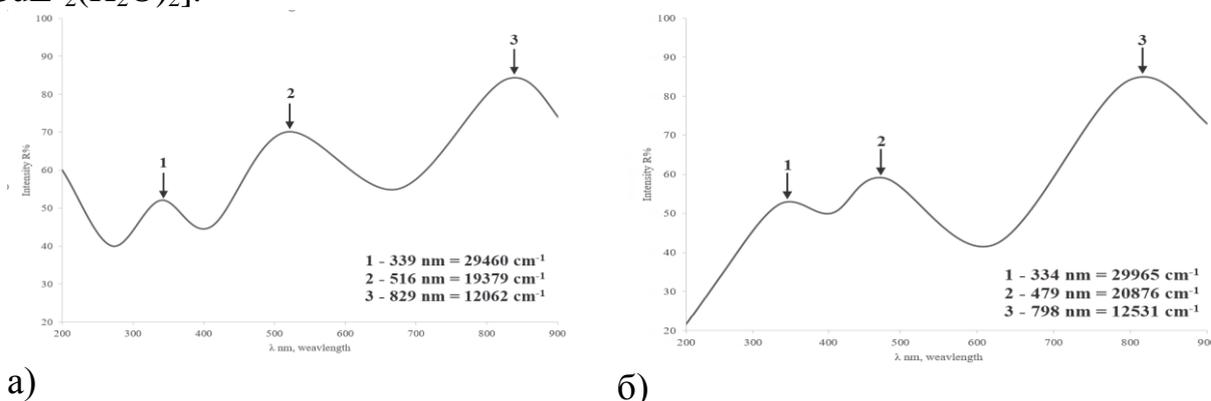


Рис. 6. ЭСДО спектры комплексов  $[\text{CoL}_2^2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (а) и  $[\text{CuL}_2^2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (б)

Для более глубокого анализа строения комплексов был проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого внесены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (табл. 3. Рис. 7).

Кристаллы соли сульфата 2-аминобензимидазола  $(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_3)_3\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  относятся к триклинной сингонии ( $P2_1/n$ ). Молекула состоит из катиона бензимидазолия и сульфат-аниона, которые соединены множеством водородных связей  $\text{N} \cdots \text{O}$  и  $\text{O} \cdots \text{O}$ . Имеется небольшая асимметрия длины связи  $\text{S}-\text{O}$  иона  $\text{SO}_4^{2-}$  от 1,47(2) до 1475(2) Å, которая может быть обусловлена водородными связями вокруг аниона. Два катиона бензимидазолия расположены друг к другу на расстоянии 3,441(3) Å между C7 одной молекулы и C14 другой молекулы. В вытянутой структуре катионы бензимидазолия образуют параллельные ленты, вытянутые в направлении [010]. Дальнейшее увеличение упаковки молекул приводит к образованию цепочек, обернутых слоями трехмерной структурной последовательности.

Комплексы  $[\text{CoL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{ZnL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ,  $[\text{CuL}_2^3(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{CoL}_3^3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются в моноклинных сингониях. Их пространственная структура в кристалле представлена на рис. 7.

Анализ длин связей и валентных углов с помощью рентгеноструктурного анализа комплекса  $[\text{CoL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  показывает, что аминогруппа молекулы  $\text{L}^1$  находится в таутомерном состоянии. Атомы водорода аминогруппы локализируются вокруг экзоциклического атома азота, изменение длины связи ( $\text{C}-$

NH<sub>2</sub> 1,352 (8); C=N 1,339 (7)) обусловлено перераспределением электронной плотности и межмолекулярными взаимодействиями при комплексообразовании. Координационная оболочка атома кобальта тетраэдрическая, где ацетатные группы присоединены к центральному атому в монодентатном положении.

Комплекс [ZnL<sup>1</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] имеет молекулярное строение, в котором ион Zn(II) координирует два атома азота бензимидазольных колец и два атома кислорода ацетатно-кислых лигандов в вершинах искаженной структуры тетраэдра. Длины связей Zn1-O3 ((1,960(5)) и Zn1-O1 (1,975(5)) отличаются друг от друга за счет внутримолекулярных водородных связей (ВМВС) типа N3-N3A...O1, в которых участвуют кислород координированной ацетатной группы и экзоциклические - атомы водорода аминогруппы.

Таблица 3

Основные кристаллографические данные комплексов

Параметры	(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	[CoL <sup>1</sup> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	[ZnL <sup>1</sup> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ]	[CuL <sup>3</sup> <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	[CoL <sup>3</sup> <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O
Mr	184.20	221.66	199.67	205.59	217.84
a, Å	6.7709 (6)	27.0224 (11)	27.0368 (6)	16.4747 (3)	14.8968 (4)
b, Å	11.3574 (7)	9.4798 (3)	9.4774 (3)	9.94053 (13)	17.0760 (3)
c, Å	17.7195 (16)	16.0924(7)	16.0444 (5)	14.5960 (2)	11.8812 (2)
β, °	98.307 (7)	91.864 (3)	92.648 (2)	104.9419 (16)	109.377 (2)
V, Å <sup>3</sup>	1328.22 (19)	4120.2 (3)	4106.8 (2)	2309.52 (6)	2851.12 (11)
ρ (хис.), г/см <sup>3</sup>	1.382	1.429	1.453	1.478	1.523
Z	6	16	18	10	12
Простран. группа	P1	C 2	C 2	C2/c	P2
Сингония	Триклин	Моноклин	Моноклин	Моноклин	Моноклин

В асимметричном звене комплексного соединения [CuL<sup>3</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O один анион L<sup>3</sup> координирован с катионом Cu<sup>2+</sup> двумя гетероатомами гидроксильной группы кислорода и атомами азота имидазольного цикла и монодентатно связан через атом кислорода ацетатного ацидолиганда. Расстояние между связями Cu1-O1 и Cu1-N2 в комплексе составляет 2,029 Å и 1,971 Å соответственно, тогда как расстояние между Cu1-O3 составляет 2,511 Å, а углы O1-Cu1-O3 равны 88,17°. Наибольшее изменение угла произошло между атомами O1—Cu1—O1 и составило 180,0° (8). Разница в связях между кислородом гидроксильной группы соединения и центральным атомом меди объясняется эффектом Яна-Теллера. Центральный атом в комплексном соединении координирован с атомами азота N3 и гидроксильной группы O3 имидазольного кольца двух лигандов деформированного бипирамидального типа (CuN2O4). В качестве монодентатных лигандов выступали атомы O3, N3 и ацетатный ацидолиганд. Центральный атом меди имеет координационное число шесть и гибридизован в состоянии sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>. Между гидроксильной группой 2-гидрокси-метилбензимидазольного лиганда и некоординирующим атомом кислорода ацетатной группы (O3—N3...O2<sup>i</sup> ва O4—N4A...O1<sup>ii</sup>) образуются внутримолекулярные водородные связи.

В кристаллической структуре комплексного соединения сульфата  $\text{Co(II)}$  с  $\text{L}^3$  ион кобальта(II) бидентатно координирован с атомом азота имидазольного кольца в  $\text{L}^3$  и атомом кислорода гидроксильной группы, образуя октаэдрическое кольцо. Комплексное соединение  $[\text{CoL}^3_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  считается катионным комплексом, а сульфат-анион и молекула воды расположены вне координационной сферы. Сульфат-анион во внешней сфере компенсирует положительный заряд иона кобальта. Кристаллическая структура комплекса  $[\text{CoL}^3_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеет 9 внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. По результатам PCA молекулы в кристалле взаимодействуют посредством водородных связей типа  $\text{N-H} \cdots \text{O}$ ,  $\text{O-H} \cdots \text{O}$ .

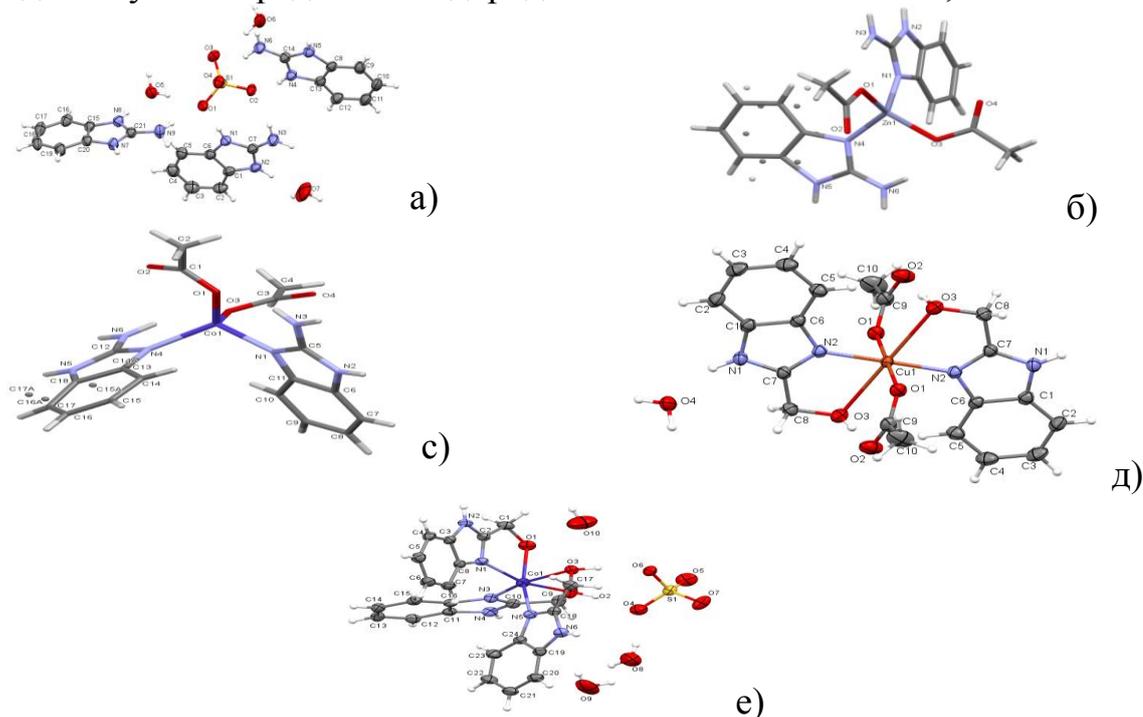


Рис. 7. Кристаллические структуры: а) сульфатная соль 2-аминобензимидазола; б)  $[\text{ZnL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , в)  $[\text{CoL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ , г)  $[\text{CuL}^3_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , д)  $[\text{CoL}^3_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Поверхность Хиршфельда молекулы  $[\text{CoL}^3_3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  была картирована с использованием трехмерных поверхностей  $d_{\text{norm}}$  стандартного (высокого) разрешения с символами цветовой шкалы от  $-0,7351$  (красный) до  $1,4366$  (синий). На поверхности Хиршфельда, нанесенной на карту  $d_{\text{norm}}$ , появились ожидаемые светло-красные пятна вблизи атомов  $\text{O3-H3} \cdots \text{O6}$  и  $\text{O8-H8B} \cdots \text{O4}$ , которые изображают упомянутые выше водородные связи  $\text{O-H} \cdots \text{O}$ .  $d_e$ , таблицы индекса формы и кривых от  $0,7444$  до  $2,6920$  а.е., от  $-1,0$  до  $1,0$  а.е. соответственно и от  $-4,0$  до  $0,4$  а.е. (рис. 8, (а, б, в, г)). Красные треугольники, представленные вогнутыми областями в индексе рисунка, обозначают р-эффекты, а синие треугольники, представленные выпуклыми областями, указывают на кольцевые атомы молекулы внутри поверхности (рис. 8, (в)). Искривления на поверхности указывают на электронную плотность вокруг молекулярных взаимодействий (рис. 8, (г)). Плоские участки поверхности соответствуют низким значениям кривизны, а участки резкой кривизны

соответствуют высоким значениям кривизны и обычно имеют тенденцию разделять поверхность на части, указывая на взаимодействие между соседними молекулами. Большая плоская область, обведенная синим цветом, представляет собой  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействие. Кривизна этого соединения указывает на  $\pi \cdots \pi$ -взаимодействие.

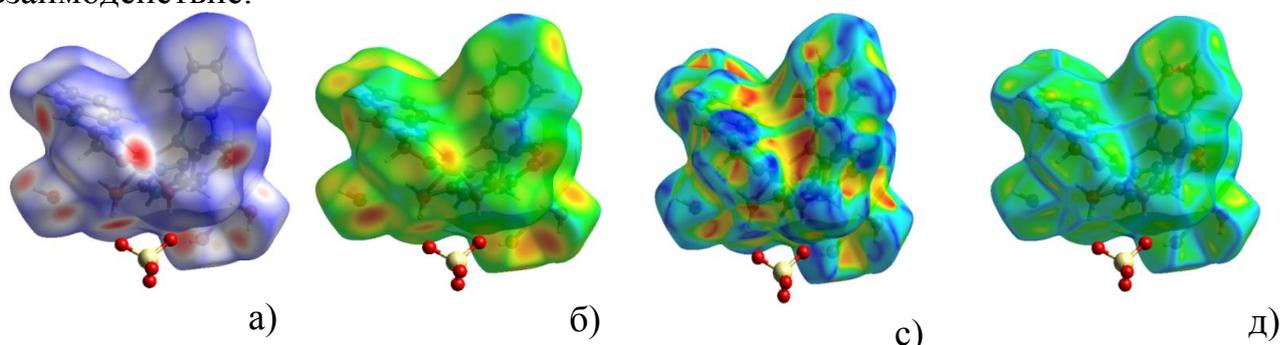


Рис. 8. Поверхности Хиршфельда молекулы комплексного соединения  $[\text{CoL}^3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а)  $d_{\text{norm}}$ , (б)  $d_e$ , (в) индекс формы и (г) кривизна

По данным анализа Хиршфельда, наибольшую долю в сложной кристаллической ячейке занимают межмолекулярные взаимодействия  $\text{H} \cdots \text{H}$  и  $\text{O} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{O}$ . Почти 50,9% всей поверхности занимают связи  $\text{H} \cdots \text{H}$ , образующиеся при взаимодействии водородов метиленового и бензольного колец. Это объясняется тем, что силы Ван-дер-Ваальса оказывают важное влияние на стабилизацию положения в кристаллической структуре (рис. 9).

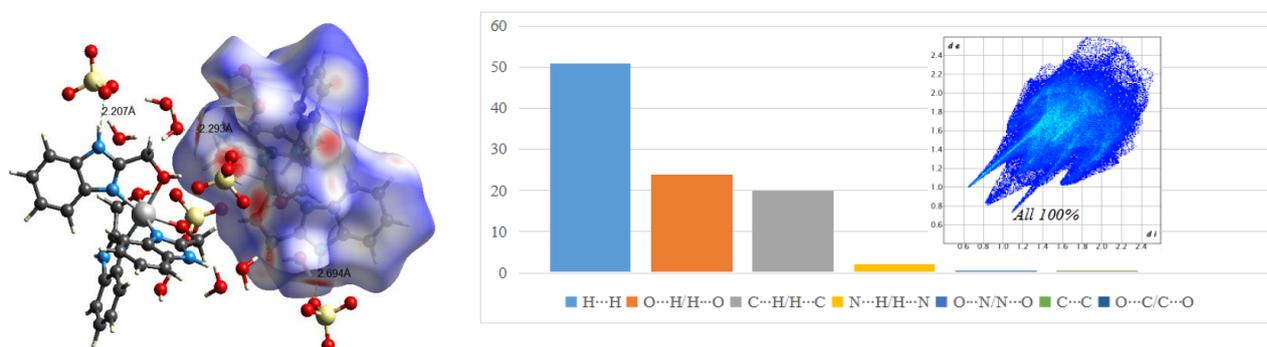
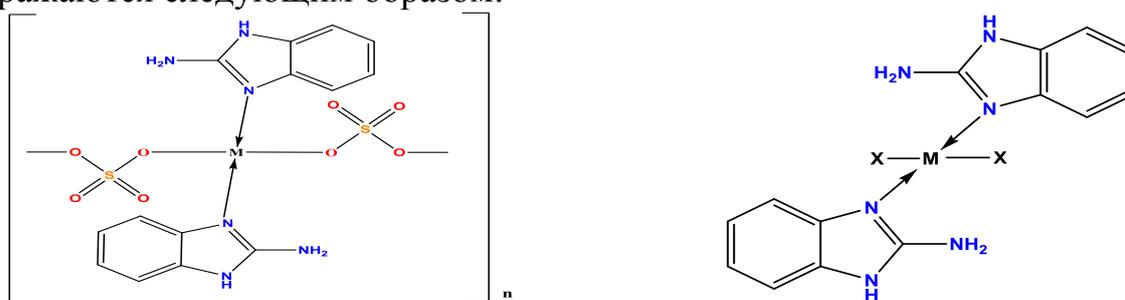
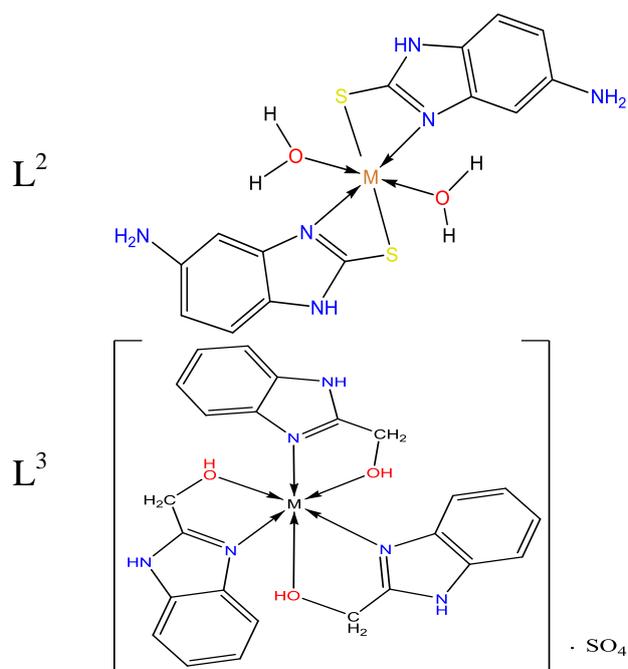


Рис. 9. Вклад водородных связей, полных отпечатков пальцев и взаимодействий между атомами в молекуле комплекса  $[\text{CoL}^3]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

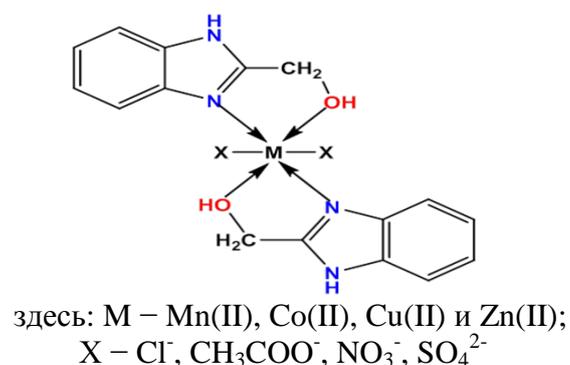
На основании результатов полученных современными физико-химическими исследования структуры металлокомплексов с лигандами выражаются следующим образом:



здесь:  $\text{M} - \text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$ ;  
 $\text{X} - \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$



здесь: M – Mn(II), Co(II), Cu(II) и Zn (II)



В третьей главе диссертации представлены результаты биологической активности синтезированных новых металлокомплексных соединений и возможности их практического применения.

Для определения антиоксидантной активности синтезированных комплексных соединений в качестве модельных препаратов были выбраны органический лиганд 2-аминобензимидазол и его комплексы Cu(II), Co(II) и Zn(II) (табл. 4).

Таблица 4

Антиоксидантная активность изученных препаратов

№	Название препарата	Концентрация препарата (мкг/1 мг)	Активность препарата (%)	Название препарата	Концентрация препарата (мкг/1 мг)	Активность препарата (%)
1	Гликозид	1000	10,0	[CoL <sup>1</sup> <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O	1000	20,30
2	Кверцетин	1000	35,7	[CuL <sup>1</sup> <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ H <sub>2</sub> O	1000	16,35
3	L <sup>1</sup>	1000	14,07	[ZnL <sup>1</sup> <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O	1000	13,17

Из данных, представленных в таблице 4, видно, что среди изученных препаратов более эффективное действие оказывает препарат [CoL<sup>1</sup><sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O.

В ходе исследования металлокомплекс Cu(II) с L<sup>2</sup> был признан эффективным ингибитором анаэробной коррозии, а 9%-ный спиртовой раствор металлокомплекса Cu(II) с L<sup>2</sup> показал высокую эффективность против литотрофных бактерий, вызывающих коррозию металлов. Опытно-промышленные испытания разработанного ингибитора коррозии показали, что защитный эффект составил 75-77% по сравнению с существующими ингибиторами отечественных и зарубежных марок и достигнуты положительные результаты. Защитный эффект от коррозии возникает вследствие, взаимодействия группы -N=C-S- в молекуле лиганда с

нуклеофильным центром бактериальной клетки. Показано, что синтезированный комплекс Cu(II) с L<sup>2</sup> является конкурентоспособным экспортзамещающим ингибитором коррозии. Исследования проводились в лаборатории “Отдел технического контроля” МЧЖ “Муборакский газоперерабатывающий завод”.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработаны методы синтеза и получены 36 новых комплексных соединений хлоридных, нитратных, ацетатных, сульфатных солей Mn(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) с производными гетероциклического лиганда бензимидазола. Установлено, что в условиях синтеза образуются координационные соединения в соотношении M:L 1:2 и 1:3, а полидентатные лиганды проявляют монодентатные и бидентатные свойства, образуя нейтральные и катионные комплексы.

2. Путем квантово-химических расчетов определены электронная, геометрическая структура, энергетические параметры и теоретическая вероятность координации молекул полифункциональных лигандов. Из результатов расчетов металлокомплексных соединений было высказано предположение, что координационная связь будет образовываться за счет эндоатома азота имидазольного кольца.

3. Установлены причины эндо- и экзоэффектов на термограммах исходных лигандов и синтезированных комплексных соединений, идентифицированы термические продукты и термолиза показано термическое разложение комплексов происходит поэтапно.

4. Впервые с использованием РСА доказаны кристаллические структуры соли сульфата 2-аминобензимидазола (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O и комплексов с тетраэдрической [CoL<sup>1</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>], [ZnL<sup>1</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>], тетрагонально-бипирамидальной [CuL<sup>3</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O и октаэдрической [CoL<sup>3</sup><sub>3</sub>]SO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O координационной геометрией. Установлено, что в комплексе меди [CuL<sup>3</sup><sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O наблюдается эффект Яна-Теллера за счет тетрагонального растяжения, а сложный полиэдр имеет тетрагонально-бипирамидальную структуру.

5. На основании теоретических данных программы Pass (онлайн) 2-аминобензимидазол является ингибитором, замедляющим или останавливающим активность различных ферментов, а с помощью фитохимических тестов - антиоксидантной активности препаратов было показано, что способность для ингибирования реакции автоокисления адреналина *in vitro* увеличивается в ряду гликозид < Zn < Cu < Co < кверцетин.

6. Металлокомплекс Cu(II) с 5-амино-2-меркаптобензимидазолом предложен к внедрению в практику Муборакского газоперерабатывающего завода в качестве ингибитора против микроорганизмов, вызывающих коррозию металлов.

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

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**GAPUROVA LOBAR NARZULLAYEVNA**

**STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS  
DERIVATIVES OF 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 Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with a registration number of B2019.2.PhD/K169.**

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

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

**Scientific supervisor:** **Kadirova Shakhnoza**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

**Kasimov Sherzod**  
Doctor of Chemical Sciences, Docent

**Leading organization:** **Institute of General and Inorganic Chemistry**

The defense of the dissertation will take place on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 at \_\_\_\_ o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Ph.: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; (998 71) 246-02-24, e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

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

The abstract of the dissertation has been distributed on «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 year.

(protokol at the registr № \_\_\_\_\_ dated «\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 year)

**Z.A. Smanova**  
of the Scientific Council on the  
Awarding of Scientific Degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**N.Kh. Kutlimurotova**  
Scientific Secretary of the Scientific Council on the  
Awarding of Scientific Degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

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

**The aim of the research work** is to synthesize and study the composition, structure and physicochemical properties of metal complex compounds of benzimidazole derivatives with Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II) ions.

**The objects of research work** are 2-aminobenzimidazole (L1), 5-amino-2-mercaptobenzimidazole (L2) and 2-hydroxymethylbenzimidazole (L3) from benzimidazole derivatives and their complex compounds with salts of metal ions Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II).

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

for the first time, 36 new complex compounds of salts of metal ions Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn (II) with 2,5-substituted benzimidazole derivatives were synthesized;

the geometric and energy parameters of the ligands, the distribution of atomic charges, reactivity, and theoretical probability of coordination were determined by quantum chemical methods using the Gaussian 09 software package;

using the methods of elemental, differential thermal, electron spectroscopy of diffuse reflection, X-ray diffraction analysis, IR spectroscopic analysis, the composition, structure, physicochemical properties of synthesized new complex compounds of chloride, nitrate, acetate salts of Mn(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) with  $L^{1-3}$  in a ratio of M:L 1:2 and sulfate salts of Mn(II), Co(II), Cu(II) and Zn(II) with  $L^3$  in a ratio of M:L 1:3 and patterns of coordination of metal ions with donor atoms of ligands were determined;

for the first time, the crystalline and molecular structure of complex compounds was proven: sulfate adduct  $L^1$ , the tetrahedral structure of the acetate complex of Co(II) and Zn (II) with  $L^1$ , the tetragonal bipyramid structure of Cu(II) acetate and the octahedral structure of Co(II) sulfate with  $L^3$ ;

the thermal stability of the synthesized compounds was determined and thermolysis products were identified and it was found that complexes based on  $L^{1,3}$  are in a crystalline hydrate state, and complex compounds based on  $L^2$  contain water of crystallization.

**Implementation of the research results.**

Based on the scientific results obtained on the synthesis and determination of the crystal structure and biological activity of complexes of benzimidazole derivatives with d-metals:

the results of X-ray diffraction analysis of two new compounds were deposited in the Cambridge Crystallographic Data Center (<https://www.ccdc.cam>, CCDC deposit No. 2141523, 2166765). As a result, the chemical compounds included in the database made it possible to use the information obtained in the synthesis of similar compounds and in describing their structure;

Cu(II) metal complexes with 5-amino-2-mercaptobenzimidazole as corrosion inhibitors have been put into practice at Mubarek Gas Processing Plant LLC (reference from Mubarek Gas Processing Plant LLC dated July 23, 2021 No. 730/GK-07). As a result, it became possible to reduce the degree of corrosion in metal structures and devices by 75-77%;

data on methods for the synthesis of new complex compounds, their composition and structure, were used in the fundamental project No. OT-F7-09 "Theoretical foundations for the targeted production of nanocomposite metal sorbents by immobilizing N,O,P,S multifunctional ligands in a highly branched polymer matrix" (2017-2020) (certificate of the Ministry of Higher and Secondary Special Education of the Republic of Uzbekistan No. 89-06-1186 dated December 25, 2020). As a result, it became possible to obtain new complex compounds and determine their spatial structure and properties.

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

**E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLICATIONS**

**I bo'lim (I часть; part I)**

1. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Олимова М.И. Определение антиоксидантных свойств комплексных соединений нитратов Co(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-аминобензимидазолом // O'zbekiston Kompozitsion materiallar ilmiy-texnikaviy va amliy jurnali. -2020. -№3. –В. 21-29. (02.00.00. №4).
2. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Олимова М.И., Амонова М.С. Синтез и исследование комплексных соединений сульфатов переходных металлов с 2-аминобензимидазолом // Universum: химия и биология. -2020. №3(69). – С. 11-18. (02.00.00. №2).
3. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Олимова М.И., Алиева Г.К. Синтез и исследование комплексных соединений нитратов 3d-металлов с 2-аминобензимидазолом // O'zbekiston Kimyo jurnali. -2020. -№4. –В. 19-28. (02.00.00. №6).
4. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Олимова М.И. Синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений ацетатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-аминобензимидазолом // Kimyo va kimyo texnologiya. -2020. -№4. –В. 11-18. (02.00.00. №3).
5. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С. Синтез и спектроскопическое исследование комплексных соединений ацетатов Mn(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) с 5-амино-2-меркаптобензимидазолом // Kimyo va kimyo texnologiya. -2021. -№4. –В. 13-21. (02.00.00. №3).
6. Gapurova L., Rakhmonova D., Razzokova S., Kadirova Sh., Kadirova Z., Shishkina S. 5-Amino-1-H-benzimidazole-2(3H)-thione: molecular, crystal structure and Hirshfeld surface analysis // Crystallographic Communications Acta Cryst. -2022. -E78. 231-234.

**II bo'lim (II часть; part II)**

7. Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A., Olimova M.I. 2-aminobenzimidazolni kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali elektron tuzilishini o'rganish // Qarshi Davlat universiteti Turli fizik-kimyoviy usullar yordamida neft va gazni aralashmalardan tozalashning dolzarb muammolari. Qarshi. 27-aprel. –2019. –В. 259–261.
8. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Олимова М.И., Амонова М.С. Термолиз комплексных соединений Cu(II) и Zn(II) на основе 2-аминобензимидазол // Симпозиум “Химия в народном хозяйстве” “МИРЭА-Российский технологический университет”. Москва. 12-февраль. – 2020. –С. 27–28.

9. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Тўраева Г.Ю., Рахимова Н.А., Ешимбетов А.Г., Мустафоева Д.А. Квантово-химическое изучение электронных и энергетических характеристик 4-амино-2-меркаптобензимидазола и их таутомерных форм // Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy Universiteti “Funktsional polimerlar fanining zamonaviy holati va istiqbollari” Professor o‘qituvchilar va yosh olimlarning ilmiy-amaliy anjumani materiallari. Toshkent. 19-20 mart. –2020. –В. 345–346.
10. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Олимова М.И., Амонова М.С. Термолиз комплексных соединений Cu(II) и Zn(II) на основе 2-аминобензимидазола // Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy Universiteti “Funktsional polimerlar fanining zamonaviy holati va istiqbollari” Professor o‘qituvchilar va yosh olimlarning ilmiy-amaliy anjumani materiallari. Toshkent. 19-20 mart. –2020. –В. 351–352.
11. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Амонова М.С., Абсоатов Ю.К. Изучение комплексных соединений нитратов переходных металлов с 2-аминобензимидазолом // Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy Universiteti “Funktsional polimerlar fanining zamonaviy holati va istiqbollari” Professor o‘qituvchilar va yosh olimlarning ilmiy-amaliy anjumani materiallari. Toshkent. 19-20 mart. –2020. –В. 361–362.
12. Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Олимова М.И. Термолиз комплексных на Co(II) и Mn(II) основе 2-аминобензимидазола // Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy Universiteti Kimyo fakulteti professor-o‘qituvchilari va yosh olimlari o‘rtasida olib boriladigan an‘anaviy “O‘zbekistonda kimyo faning rivojlanishi va istiqbollari” mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumani Toshkent. 26-may. –2020. –В. 44–46.
13. Рахмонова Д.С., Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Тўраева Г.Ю., Ешимбетов А.Г. Теоретическое изучение энергии диссоциации Х-Н связи 4-амино-2-меркаптобензимидазола // Вухоро davlat universiteti “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” Respublika miqyosida xorijiy olimlar ishtirokida onlayn ilmiy-amaliy anjuman. Вухоро. 4-5 dekabr. –2020. –В. 288–289.
14. Gapurova L.N., Raximova N.A., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A. Co(II) va Cu(II) larning 5-amino-2-merkaptobenzimidazol bilan kompleks birikmalarini sintezi va tadqiqoti // Berdaq nomidagi Qoraqolpoq davlat universiteti kimyo-texnologiya fakulteti «Qoraqalpog‘iston respublikasida kimyo va kimyoviy texnologiya sohalari rivojining dolzarb masalalari» mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy konferentsiya materiallari. Nukus. 24-mart. –2021. –В. 230–231.
15. Usmonova N.T., Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A. Olimova M.N. Ayrim 3d-metallarining 2-gidroksimetilbenzimidazol bilan kompleks birikmalari tadqiqoti // Termiz davlat universiteti “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari” respublika ilmiy-amaliy konferentsiyasi”.Termiz. 19-21 may. –2022. –В. 116–117.

16. Usmonova N.T., Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A. Olimova M.N. Mn(II) va Zn sulfatli tuzlarining 2-gidroksimetilbenzimidazol bilan kompleks birikmalarini sintezi hamda termik analiz tahlili // Buxoro davlat universiteti “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” xalqaro ilmiy-amaliy konferentsiyasi. Buxoro. 22-23-dekabr. –2022. –B. 239–241.
17. Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A. Olimova M.N., Torambetov B.S., Ashurov J.M. Cu(II) atsetatning 2-gidroksimetilbenzimidazol bilan hosil qilgan kompleksini krisrall va molekulyar tuzilishi // Berdaq nomidagi Qoraqolpoq davlat universiteti kimyo-texnologiya fakulteti «Qoraqalpog‘iston respublikasida kimyo va kimyoviy texnologiya sohalari rivojining dolzarb masalalari» mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy konferentsiya materiallari to'plami Nukus. 13-mart. –2023. –B. 182–183.
18. Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A. Olimova M.N., Torambetov B.S., Ashurov J.M. Co(II) atsetatning 2-aminobenzimidazol bilan kompleks birikmasi tuzilishi // Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti “Funksional polimerlarning fundamental va amaliy jihatlari” xalqaro ilmiy-amaliy konferentsiya. Toshkent. 17–18 mart. –2023. –B.775–778.
19. Usmonova N.T., Gapurova L.N., Kadirova Sh.A., Raxmonova D.S., Olimova M.N. 2-gidroksimetilbenzimidazol Cu(II) atsetati bilan kompleksini Xirshfeld yuzasi tahlili // Termiz Davlat universiteti “Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: Bugungi holati, muammolari va istiqbollari” respublika ilmiy-amaliy konferentsiya. Termiz.28-29 aprel. –2023. –B. 88–89.
20. Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A. Olimova M.N. 2-Gidroksimetilbenzimidazol molekulasini kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali electron tuzilishini o'rganish // “Nazariy va eksperimental kimyo hamda kimyoviy texnologiyaning zamonaviy muammolari” (xalqaro ilmiy-amaliy konferentsiya). Qarshi. 20-oktyabr. –2023. –B. 399–402.
21. Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A. Olimova M.N. 2-Aminobenzimidazolning sulfatli tuzini rentgen struktura analizi yordamida kristall tuzilishini o'rganish // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering». December 5. –2023. 105 ,.
22. Гапурова Л.Н., Рахмонова Д.С., Кадирова Ш.А., Кадирова З.Ч., Олимова М.И. Анализ поверхности Хиршфельда комплекса ацетата Cu(II) с 2-гидроксиметилбензимидазолом // Uzbekistan-Japan International Conference «Energy-Earth-Environment-Engineering». December 5. –2023. 103 b.

Avtoreferat «O'zMU xabarlari» jurnali  
Tahririyatida tahrirdan o'tkazildi.  
XXXXXXX

Bosishga ruxsat etildi: XXXXX yil.  
Qog‘oz bichimi 60x84 1/16. Adadi 100 nusxa.  
Buyurtma №\_\_.

“Sano-standart” MChJ bosmaxonasida chop etildi.  
Toshkent sh., Shiroq ko‘chasi, 100  
**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ**