

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

RAQAMLI ILMIY KENGASH

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

RAXMONOVA DILNOZA SALAMOVNA

**BENZIMIDAZOL HOSILALARINING d-METALLAR BILAN GOMO- VA
GETEROLIGANDLI, ARALASH METALLI KOMPLEKSLARINING
YO‘NALTIRILGAN FUNKSIONALLASHUVI VA STRUKTURAVIY
DIZAYN JARAYONLARINING QONUNIYATLARI**

02.00.01 – Noorganik kimyo

**KIMYO FANLARI DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Kimyo fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi avtoreferati mundarijasi

Оглавление автореферата диссертации доктора (DSc) химическим наукам

Table of contents of the abstract of the dissertation of the doctor (DSc) of chemical sciences

Raxmonova Dilnoza Salamovna

Benzimidazol hosilalarining d-metallar bilan gomo- va geteroligandli, aralash metalli komplekslarining yo‘naltirilgan funkcionallashuvi va strukturaviy dizayn jarayonlarining qonuniyatlari 3

Рахмонова Дилноза Саламовна

Закономерности процессов структурного дизайна и направленной функционализации гомо- и гетеролигандных, смешаннометалльных комплексов d-металлов с производными бензимидазолов29

Raxmonova Dilnoza

Regularities of structural design processes and directed functionalization of homo- and heteroligand, mixed-metal complexes of d-metals with benzimidazole derivatives.....57

E‘lon qilingan ishlar ro‘yxati

Список опубликованных работ

List of published works.....61

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

RAQAMLI ILMIY KENGASH

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

RAXMONOVA DILNOZA SALAMOVNA

**BENZIMIDAZOL HOSILALARINING d-METALLAR BILAN GOMO- VA
GETEROLIGANDLI, ARALASH METALLI KOMPLEKSLARINING
YO‘NALTIRILGAN FUNKSIONALLASHUVI VA STRUKTURAVIY
DIZAYN JARAYONLARINING QONUNIYATLARI**

02.00.01 – Noorganik kimyo

**KIMYO FANLARI DOKTORI (DSc) DISSERTATSIYASI
AVTOREFERATI**

Toshkent – 2025

Kimyo fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2021.2.DSc/K104 raqam bilan ro'yxatga olingan.

Dissertatsiya O'zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasi (ik-kimyo.nuu.uz) va "Ziyonet" Axborot-ta'lim portaliga (www.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy maslahatchi:	Kadirova Zuxra Chingizovna kimyo fanlari doktori, katta ilmiy xodim
Rasmiy opponentlar:	Umarov Baqo Bafayevich kimyo fanlari doktori, professor Ibragimov Aziz Baxtiyarovich kimyo fanlari doktori, professor Kasimov Sherzod Abduzairovich kimyo fanlari doktori, professor
Yetakchi tashkilot:	Toshkent Farmatsevtika instituti

Dissertatsiya himoyasi O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2025 -yil "20" *deyral* soat 14 *00* *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)

Dissertatsiya bilan O'zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ *9* 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 2025 -yil " *3* " *02* kuni tarqatildi.
(2025 -yil " *1* " *02* *dagi* *3* raqamli reyestr 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., professor

Sh.A.Kadirova
Ilmiy daraja beruvchi
Ilmiy kengash huzuridagi ilmiy seminar raisi,
k.f.d., professor

KIRISH (fan doktori (DSc) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyoda koordinatsion birikmalardan tibbiyotda mikrobgga, virusga, bakteriyaga, o‘simtaga, shamollashga, gijjaga qarshi vositalar, qishloq xo‘jaligida gerbitsidlar, fungitsidlar, insektitsidlar, o‘shini tezlashtiruvchilar va kimyo sanoatida korroziya ingibitorlari sifatida keng qo‘llaniladi. Ayniqsa, sinergizm tufayli ba‘zi d-biometallarning ko‘pfunksional benzimidazol hosilalari asosida olingan gomo-, geteroligandli va aralash metalli kompleks birikmalaridan foydalanish, o‘simliklarning o‘shini rag‘batlantiruvchi moddalarning biofaolligi, xavfsizligi va samaradorligini oshirishga, shuningdek ingibitorlarning korroziyaga qarshi ta‘sirini kuchaytirishda muhim amaliy ahamiyatga ega.

Jahonda yuqori samarali va kompleks ta‘sirga ega biologik faol moddalar hamda korroziya ingibitorlarini sintez qilishning sharoitlarini optimallashtirish bo‘yicha ko‘plab izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada geterotsiklik birikmalarning metall komplekslari sintezida o‘rinbosarlarning ta‘sirini o‘rganish orqali turli xil koordinatsiyalanish usullari, ichki molekulyar va molekulararo ta‘sirilar, birikmalarning faol markazlarini modellashtirish, yangi moddalarni olishda metallarni tashish, saqlash, kam zaharli, ekologik xavfsiz bo‘lgan tabiiy analoglarni o‘rnini bosish imkonini beradi. Ayniqsa, tarkibida bir qancha faol funksional guruhlar tutgan gomo-, geteroligandli va aralash metalli kompleks birikmalarning sintezi, olinish sharoitlari, molekulyar va kristall tuzilishlari, fizik-kimyoviy xossalari hamda ularning biologik faolligini aniqlash bo‘yicha keng ko‘lamli tadqiqotlar olib borish muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda kimyo sanoati sohasini rivojlantirish maqsadida zamonaviy talablarga javob bera oladigan yangi turdagi o‘simliklarning o‘shini tezlashtiruvchi stimulyatorlar va korroziya ingibitorlarini ishlab chiqarishga alohida e‘tibor qaratilmoqda. Bu borada import o‘rnini bosadigan preparatlar sintezining ilmiy asoslarini yaratish va ichki bozorni mahalliy korroziya ingibitorlari bilan ta‘minlash maqsadida keng ko‘lamli tadbirlar amalga oshirilmoqda. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”¹gi Farmonida “mavjud imkoniyatlarni to‘liq ishga solgan holda mahalliy sanoat tarmoqlari eksport salohiyatini yanada rivojlantirish”ga yo‘naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, xususan, mahalliy xom ashyo asosida o‘simliklarning o‘shini tezlashtiruvchi stimulyatorlarni ishlab chiqarishning tejamkor va ekologik toza texnologiyalarini yaratish, yangi yuqori samarali kompleks birikmalarni sintez qilish va ulardan metallar korroziyasini oldini olishda ingibitor 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-sonli Farmoni, 2018-yil 25-oktyabrdagi “O‘zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi

¹ O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmoni.

PQ-3983-sonli, 2019-yil 3-apreldagi “Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlar to‘g‘risida”gi PQ-4265-sonli, 2020-yil 12-avgustdagi “Kimyo va biologiya yo‘nalishlarida uzluksiz ta‘lim sifatini va ilm-fan natijadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PQ-4805-sonli, 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-sonli Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlar va aktlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlariga mosligi. Mazkur tadqiqot respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. “Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar” ustuvor yo‘nalishiga muvofiq bajarilgan.

Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha xorijiy ilmiy tadqiqotlar sharhi ². Biometallar asosidagi komplekslarning yo‘naltirilgan sintezi va tuzilishini hamda “tarkib – strukturaviy dizayn – funksionallashtirish” munosabatlarini aniqlashga qaratilgan ilmiy tadqiqotlar dunyoning yetakchi ilmiy markazlari hamda oliy o‘quv yurtlarida, jumladan: RWTH Axen universiteti (Germaniya), Geydelberg universiteti (Germaniya), Tokio universiteti (Yaponiya), Pekin universiteti (Xitoy), Hindistonning Bombay texnologiya instituti (Hindiston), Massachusets texnologiya instituti (AQSh), Oksford universiteti (Buyuk Britaniya), Lion kimyo va materiallar instituti (Fransiya), Moskva davlat universiteti (Rossiya), Tomsk davlat universiteti (Rossiya) olib borilmoqda.

Benzimidazollar asosidagi komplekslarning biometallar bilan tuzilishi va ularning biologik faolligini o‘rganish natijasida butun dunyo bo‘ylab bir qator natijalarga erishilgan, jumladan: xelatli metallkomplekslarni sintezi amalga oshirilgan, ularning fazoviy tuzilishi va zaryad zichligi aniqlangan (Axen noorganik kimyo instituti, Germaniya); koordinatsion birikmalar sohasida d-metallarning sintezi va funksionallashuvi bilan bog‘liq tadqiqotlar olib borilgan, xususan, metallar va benzimidazol hosilalarining o‘zaro ta’sir qilish mexanizmlari hamda ularning ma’lum reaksiyalardagi katalitik faolliklari o‘rganilgan (Geydelberg universiteti, Germaniya); benzimidazollar asosida metall komplekslar sintez qilingan, ularning molekulyar va kristall tuzilishlari, shuningdek, katalitik faolliklari aniqlangan (Tokio universiteti, Yaponiya); metallarning faollashuv mexanizmlari va ularning benzimidazol ligandlari bilan metall komplekslarini katalizlashdagi roli tadqiq qilingan (Pekin universiteti, Xitoy); birikmalar sintezi va strukturaviy tadqiqotlar doirasida samarali katalizatorlar yaratilgan, ularning katalitik faolligi, jumladan, uglevodorodlarni faollashtirish qobiliyatini tahlil qilish bo‘yicha ishlar amalga oshirilgan (Hindistonning Bombeydagi texnologiya instituti, Hindiston); yangi katalitik metallokomplekslar sintezi amalga oshirilgan, jumladan benzimidazol hosilalarini ligand sifatida qo‘llash orqali, d-metallarning gomo- va geteroligandli komplekslari sintez qilingan (Massachusets texnologiya instituti, AQSH); komplekslarning tuzilishi, ularning elektron xususiyatlari va turli

² Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha xalqaro ilmiy tadqiqotlar sharhi <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> va boshqa manbalar materiallaridan foydalangan holda tayyorlandi.

ekologik muhitlardagi ta'siri faol o'rganilgan (Oksford universiteti, Buyuk Britaniya); benzimidazol hosilalari asosida yangi metallokomplekslar olingan, organik sintez va katalizda foydalanish uchun benzimidazol hosilalari bilan metallokomplekslarning sintezi va funkcionallashuvi amalga oshirilgan (Lion kimyo va materiallar instituti, Fransiya); kvant-kimyoviy usullar, molekulyar dinamika va eksperimental tadqiqotlardan foydalangan holda nazariy modellashtirish o'tkazilgan (Moskva davlat universiteti, Rossiya); yangi materiallar va katalizatorlar yaratish uchun benzimidazol ligandlari asosida komplekslar olingan (Tomsk davlat universiteti, Rossiya).

Jahonda ko'pfunksional benzimidazol hosilalari asosidagi metall komplekslarning biologik va katalitik faolliklarini oshirish maqsadida quyidagi ustuvor yo'nalishlar bo'yicha qator tadqiqotlar olib borilmoqda: komplekslarda markaziy metall kationining ligandlar bilan koordinatsiyalashuviga ta'sir qiluvchi omillarni aniqlash; aralash ligandli biofaol barqaror xelat birikmalarni sintez qilish; kompleks birikmalar asosida biologik faol moddalarni olish va ta'sir mexanizmini aniqlash; past konsentratsiyalarda ekologik toza, arzon va yuqori samarali dori vositalarini ishlab chiqish.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyoda geterotsiklik organik ligandlarning oraliq metall ionlari bilan kompleks birikmalarining sintezi, tarkibi, tuzilishi, termik barqarorligi, elektron tuzilishi, reaksiya va biologik faolliklarini aniqlash bo'yicha tadqiqot ishlari amalga oshirilgan. Jumladan, L.Oehlers, C.L.Mazzitelli, M.Haghverdi, M.N.Haghighi, C.Xi, R.B.Guerra, B.F.Li, D.C. Zhong, X.Y. Li, Ch.Miao, C.S. Hawes, Q.Li, M.Tlahuextl, R. Feng tadqiqotlarida ushbu yo'nalishga alohida e'tibor qaratilgan. Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasi (Cambridge Crystallographic Data Center)ning tahliliga ko'ra, shu vaqtga qadar 40 ta 2-aminobenzimidazol hosilalari va 79 ta merkaptobenzimidazol hosilalarining metallokomplekslari o'rganilgan.

MDH mamlakatlarida koordinatsion birikmalar va ularni amaliy qo'llash N.T.Kuznetsova, Ye.V.Antipova (Rossiya), A.P.Gulya (Moldova), V.I.Pexnko (Ukraina), G.V.Sinsadze (Gruziya) rahbarligidagi olimlarning ilmiy guruhlar va maktablari tomonidan tashkil etilgan. Olimlar tomonidan koordinatsion birikmalarning tuzilish nazariyasi doirasida kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, xossalari va biologik faolligini aniqlash bo'yicha bir qator tadqiqotlar olib borilgan, supramolekulyar va polimer kompleks birikmalarning molekulyar dizayni bo'yicha yondashuv ishlab chiqilgan.

O'zbekistonda koordinatsion birikmalar kimyosi sohasida akademiklar N.A.Parpiyev, B.T. Ibragimov, professorlar X.T. Sharipov, T.A. Azizov, B.V.Umarov, A.A. Shabilalov, X.X. To'rayev, Sh.A. Kadirova, Z.Ch. Kadirova va Sh.Sh.Daminovalar ilmiy maktablari olimlari faoliyat olib bormoqda.

Shu bilan birga, adabiyot manbalari tahlili shuni ko'rsatadiki, oraliq metallarning geterotsiklik organik ligandlar bilan komplekslari bo'yicha katta miqdordagi eksperimental ma'lumotlarga qaramay, d-metallarning benzimidazol hosilalari bilan kompleks birikmalari nisbatan kam o'rganilgan. Shu bois, benzimidazol hosilalarining koordinatsion birikmalarini sintez qilish, fizik-kimyoviy va biologik xossalari aniqlash alohida ilmiy qiziqish kasb etadi.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan Oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya

tadqiqoti O‘zbekiston Milliy universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining OT-F7-45 «Metallarning yangi geterohalqali polifunksional biologik faol ligandlar bilan qishloq xo‘jaligi va tibbiyotda qo‘llash uchun poliedrning ma‘lum tuzilish va funkcionallikka ega bo‘lgan koordinatsion birikmalarining yo‘naltirilgan sintezi» (2017-2020-yy.) mavzusidagi fundamental loyihasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi. Benzimidazol hosilalarining d-metallar bilan gomo- va geteroligandli, aralash metalli komplekslarining yo‘naltirilgan funkcionallashuvi va strukturaviy dizayn jarayonlari qonuniyatlarini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari. Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalarni amalga oshirish kerak:

benzimidazol hosilalari asosida yangi ligandlar va metall komplekslarini sintez qilish usullarini ishlab chiqish;

ligandlarning strukturasi, elektron tuzilishi va raqobatbardosh donor markazlarini kvant-kimyoviy hamda rentgen strukturaviy tahlil usullari yordamida tahlil etish;

V(IV), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) va Cd(II) xlorid, yodid, nitrat, atsetat, sulfat va atsetilatsetonatlari bilan gomo- hamda geteroligandli komplekslarini sintez qilish;

aminobenzimidazol hosilalarining Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} va NH_4VO_3 asosidagi aralash metalli kompleks birikmalarining templant sintezini amalga oshirish;

sintez qilingan birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalarini fizik-kimyoviy tadqiqot hamda kompyuterda prognozlash usullarini birgalikda qo‘llash orqali aniqlash;

ligand molekularidagi elektronodonor, elektronoakseptor funkcionall o‘rinbosarlarning ta’siri, biometall ionlari, atsidoligandlar tabiatining sintez qilingan birikmalarning fizik-kimyoviy va boshqa xossalariga bog‘liqligini asoslash;

sintez qilingan birikmalarni qo‘llash mumkin bo‘lgan sohalarni aniqlash hamda benzimidazol hosilalarining ayrim komplekslarini biologik faolligi va zaharliligini baholash.

Tadqiqotning obyekti benzimidazol hosilalari va ularning oraliq metallar – V(IV,V), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn va Cd bilan kompleks birikmalari hisoblanadi.

Tadqiqotning predmeti geterotsiklik organik ligandlarning oraliq metallari bilan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, individualigi, fizik-kimyoviy va funkcionall xossalaridan iborat.

Tadqiqotning usullari: element analiz, skanerlovchi elektron mikroskopiya – energiya dispersion rentgen spektroskopik analiz (SEM-EDX), differensial termik analiz (DTA), rentgenfazaviy analiz (RFA), rentgen strukturaviy analiz (RSA), diffuz qaytarishning elektron spektroskopiyasi (DQES), mass-spektrometriya, IQ- va PMR-spektroskopiya, zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash usullari va kompyuterda biologik faolligini bashorat qilish usullari.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ba’zi d-metallarining benzimidazol hosilalari - 2-amino-1-metilbenzimidazol (L^1), N,N'-bis (1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il) metandiamin (L^2), 3-(1H-

benzo[d]imidazol-2-il)propan-1-ol (L^3), 5,6-dimetilbenzimidazol (L^4), 2-atsetilaminobenzimidazol (L^5), 2-metil-5-nitrobenzimidazol (L^6), 5-nitrobenzimidazol (L^7) va 5-amino-1H-benzo[d]imidazol-2-tiol (L^8) bilan 100 ta yangi gomo-, geteroligandli va aralash metalli kompleks birikmalari sintez qilingan;

sintez qilingan Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) va Cd(II) larni xloridli, nitratli, atsetetli tuzlarini L^{1-7} lar bilan M:L 1:2 va Co(II), Cu(II) va Cd(II) sulfatli tuzlarini L^1 bilan M:L 1:3 nisbatdagi yangi kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari va metall ionlarining ligand donor atomlari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlari aniqlangan va olingan natijalar “tarkib – tuzilish – xossa” munosabatlariga mos kelishi isbotlangan;

ilk bor L^3 , L^6 , L^7 ning nitratli, sulfatli adduktlarini, L^1 ning Co(II) va Zn(II) atsetatlarini tetraedr, Cu(II) atsetatini L^1 bilan qiyshiq oktaedr, Cd(II) atsetat, sulfat, nitratini L^1 bilan oktaedr, V(IV,V) ning L^1 bilan oktaedr va tetraedr, Cu(II) va Co(II) xloridlarini L^3 bilan tetraedr shakldagi kompleks birikmalarining molekulyar va kristall tuzilishlari aniqlangan;

ikkita yangi polimorf $[CuL^1_2(CH_3COO)_2]$ komplekslarining stereokimyoviy va elektron ta'sirlar hamda Yan-Teller effekti tufayli metall-kislorod bog'larining aksial holatda uzayishi hisobiga qiyshiq oktaedr shakldagi mis ionining koordinatsion soni $KS=6$ ga teng bo'lgan sp^3d^2 gibridlanishli mono va dimer komplekslarining tuzilishlari isbotlangan;

yangi sintez qilingan komplekslarning termik xossalarining metall va atsidoligand tabiatiga bog'liqligi aniqlanib, L^2 bilan kompleks birikmalarda termik barqarorlik asidoligandlar $NO_3^- < Ac^- < SO_4^{2-} < Cl^-$ hamda metallar Co(II) < Cu(II) < Ni(II) qatorida ortib borishi isbotlangan;

ilk bor 3 ta ligand va 18 ta yangi komplekslarning kristall tuzilishlari isbotlangan hamda koordinatsion poliedrning geometriyasi kristallar tuzilish arxitekturasidagi atsido- hamda geterotsiklik ligandlarning tabiati va sterik ta'siriga, metallarning tabiati va elektron konfiguratsiyasi, kislota-asosli xossalari bog'liqlik qonuniyatlariga mosligi aniqlangan;

ilk bor RSA yordamida etil spirtining katalitik oksidlanishi natijasida 2-amino-1-metilbenzimidazolning misli kompleksini atsetaldegid bilan $[CuL^1_2]CH_3CO$ intermediatli tuzilishi isbotlangan;

yangi sintez qilingan birikmalarning *in silico* usulida biologik faolligining potensial turlari, zaharliligi va bioprepatlarning so'rilishi, tarqalishi, metabolizmi hamda metabolik parametrlari absorbsiyasi bilan bog'liqligi aniqlangan;

vanadil (II) atsetilatsetonatinning 2-amino-1-metilbenzimidazol bilan yangi kam zaharli kompleksining *in vivo* usulida qand miqdorini 32%ga kamaytirish orqali gipoglikemik faolligi aniqlangan;

bug'doyning o'sishini tezlashtirish va hosildorligini oshirish uchun yangi samarali stimulyator yaratilgan hamda yangi L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV kompleks birikmalarning kuchli kislotali muhitda biokorroziyaning ingibirlash mexanizmi taklif qilingan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

komplekslarni olishning ishlab chiqilgan sharoitlari va usullari strukturaviy jihatdan o'xshash koordinatsion birikmalarni maqsadli sintez qilish, shuningdek, oraliq metallarning benzimidazol hosilalari bilan kompleks birikmalarining

xossalari va tuzilishini bashorat qilishda amaliy tavsiyalar uchun asos bo'lishi mumkin;

kvant-kimyoviy hisoblashlar va fizik-kimyoviy tahlil natijalaridan "Noorganik kimyo", "Kristallokimyo" fanlarida ma'ruza o'qish, amaliy va laboratoriya ishlarini olib borishda foydalanish mumkin;

sintez qilingan komplekslarning fizik-kimyoviy xossalari (birikma turi, markaziy ionning tabiati, neytral va geteroatom ligandlarning koordinatsiyasi) hamda biologik, ingibirlash, katalitik faolligi munosabatlaridagi o'ziga xoslik o'rnatilgan va ularning sintez sharoitlari aniqlangan;

sintez qilingan kompleks birikmalarning belgilangan gipoglikemik faolligi qandli diabet kasalligini davolash uchun dori vositalarini ishlab chiqarishda ulardan foydalanish imkoniyatini ko'rsatadi;

qishloq xo'jaligi o'simliklarining pishishini tezlashtiradigan va hosildorligini oshiradigan stimulyator yaratilgan;

vanadiyning mis va rux bilan aralash metalli komplekslarining korroziyaga qarshi faolligi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi tadqiqotning zamonaviy yuqori informatsion fizik-kimyoviy usullari – element, energiya-dispersion rentgen spektroskopik (EDX), differensial termik (DTA), rentgenfazaviy (RFA), rentgen strukturaviy (RSA) analizlar, IQ-, PMR-, diffuz qaytarishning elektron spektroskopiyasi (DQES), mass-spektrometriya (MS) va zamonaviy nazariy kvant kimyoviy hisoblashlar hamda kompyuterda prognozlash qo'llanilganligi bilan asoslanadi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati d-metallar V(IV,V), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn va Cd larning benzimidazol hosilalari bilan kompleks birikmalarini sintez qilishning qulay sharoitlari, yangi komplekslarning kristall tuzilishlari, koordinatsion poliedrning geometriyasi kristallar tuzilish arxitekturasidagi atsido- va geterotsiklik ligandlarning tabiati hamda sterik ta'siriga, metallarning tabiati va elektron konfiguratsiyasi, kislota-asosli xossalarga bog'liqliklari aniqlanganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati 5-amino-1H-benzimidazol-2(3H)-tion, 3-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)-propan-1-ol ligandlari, 3-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)-propan-1-olning nitratli tuzi va VO(II) atsetilatsetonati, Cu(II) atsetati, Cd sulfatining L¹ bilan komplekslarini kristallografik ma'lumotlari Kembridj Xalqaro ma'lumotlar bazasiga kiritilganligi hamda qishloq xo'jaligi ekinlarini o'stiruvchi va hosildorligini oshiruvchi yuqori samarali stimulyator yaratilganligi, shuningdek, d-metallarining benzimidazol hosilalari bilan gomo- va geterometalli komplekslari kislotali muhitda *Aciditisiobacillus ferrooxidans* bakteriyasi keltirib chiqaradigan biokorroziyasini yuqori samarali ingibitorlari sifatida taklif qilinganligi bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. Benzimidazol hosilalarini oraliq metallar bilan yangi biologik faol metallokompleks birikmalarining sintezi va fizik-kimyoviy hamda biologik xossalarni aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

DS-3 stimulyator preparati Toshkent viloyati fermer xo‘jaliklarida amaliyotga joriy etilgan (O‘zbekiston Respublikasi Qishloq xo‘jaligi vazirligining 2020-yil 15-sentyabrdagi 02/021-2930-sonli ma‘lumotnomasi). Natijada, DS-3 preparatidan foydalanib bug‘doyning unib chiqishi 3-4 kunga tezlashib, pishishi 9-11 kunga qisqargan, hosildorlik esa gektariga 9 foizga oshgan;

2-amino-1-metilbenzimidazol asosidagi L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV tarkibli metallkomplekslar “Navoiy kon-metallurgiya kombinati” AJ amaliyotiga joriy qilingan (“Navoiy kon-metallurgiya kombinati” AJ ning 2024-yil 6-noyabrdagi 3/01-01-07/688-sonli ma‘lumotnomasi). Natijada, metall konstruksiyasi va qurilmalarida biokorroziyani ingibirlash hamda to‘g‘ridan-to‘g‘ri harajatlarni 30%gacha kamaytirish orqali samarali qo‘llashga xizmat qilgan;

5 ta yangi birikmalarning rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembridj kristallografik ma‘lumotlar bazasiga kiritilgan (the Cambridge Structural Database, CCDC nomerlari 2143895, 2142658, 2142657, 2394328, 2394331). Natijada, kompleks birikmalarning kristall tuzilishi natijalari, ma‘lum tuzilish va xossalarga ega bo‘lgan o‘xshash birikmalarni olishda foydalanish imkonini bergan;

yangi kompleks birikmalar sintez usullari bo‘yicha ma‘lumotlardan OT-F7-09 “Yuqori tarmoqlangan polimer matritsaga N,O,P,S – polifunksional ligandlarni immobillash orqali metallar uchun nanokompozitsion sorbentlarni maqsadli olishning nazariy asoslari” mavzusidagi fundamental loyihada birikmalarning metallkomplekslarini maqsadli sintez qilish, ularning tuzilishi va xossalarini aniqlashda foydalanilgan (O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligining 2020-yil 25-dekabrdagi 86-06-1185-sonli ma‘lumotnomasi). Natijada, analogik yangi komplekslarni olish va fazoviy tuzilishi hamda xossalarini aniqlashga erishilgan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 15 ta xalqaro va 13 ta respublika miqyosidagi ilmiy-amaliy anjumanlarida ma‘ruzalar qilingan hamda muhokamadan o‘tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e‘lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo‘yicha jami 45 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O‘zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik (DSc) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 17 ta ilmiy maqola, jumladan, 11 ta respublika va 6 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya tarkibi kirish, oltita bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 194 betni tashkil qiladi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi, muammoni yechishdagi ahamiyati va zaruriyati asoslangan, ilmiy tadqiqot ishining maqsad va vazifalari, tadqiqot obyektlari va predmeti berilgan hamda tadqiqotning O‘zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo‘nalishlariga mosligi ko‘rsatilgan, ishning ilmiy yangiligi va amaliy ahamiyati bayon qilingan, ilmiy tadqiqot ishidan olingan natijalarni amaliyotga joriy etish istiqbollari bo‘yicha xulosalar qilingan hamda tadqiqot ishi asosida chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning tuzilishi bo‘yicha ma‘lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning «**Metallarning funksional benzimidazol hosilalari bilan kompleks birikmalari: tuzilishidan qo‘llanilishigacha**» deb nomlangan birinchi bobida, asosan, kompleks hosil qiluvchi polifunksional ligandlar va ularning ahamiyati, benzimidazol hosilalari sintezi va tahlili keltirilgan hamda adabiyotlar qiyosiy tahlil qilingan. Ba’zi d-metallar ionlarining imidazol hosilalari bilan kompleks birikmalari sintezi, tuzilishi va xossalriga doir ilmiy manbalar tahlil qilingan. Shuningdek, polifunksional geterotsiklik ligandlarning aralash metalli kompleks birikmalari tadqiqotiga doir adabiyotlar sharhi keltirilgan. Adabiyotlardagi ma’lumotlarni tahlil qilish asosida dissertatsiyaning maqsadi va vazifalari aniqlangan.

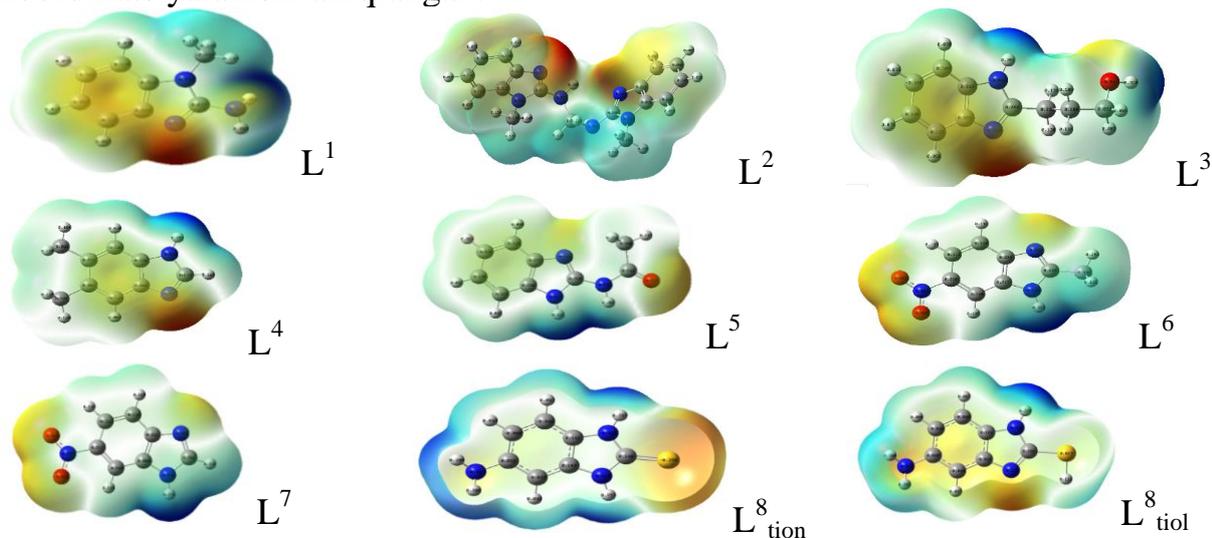
Dissertatsiyaning «**d-Biometallarning benzimidazol hosilalari bilan kompleks birikmalari sintezi**» deb nomlangan ikkinchi bobida dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalaniladigan asbob-uskunalar va reaktivlar, birikmalar sintezi usullarini tanlashga yondashuv, benzimidazol hosilalari ishtirokida kompleks birikmalar olish usullari va ularning fizik-kimyoviy xossalari hamda biologik faolliklarini aniqlash usullari yoritilgan.

Kompleks birikmalarning yo‘naltirilgan sintezida 2-amino-1-metilbenzimidazol (L^1), N,N'-bis (1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il) metandiamin (L^2), 3-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)propan-1-ol (L^3), 5,6-dimetilbenzimidazol (L^4), 2-atsetilaminobenzimidazol (L^5), 2-metil-5-nitrobenzimidazol (L^6), 5-nitrobenzimidazol (L^7) va 5-amino-1H-benzo[d]imidazol-2-tiol (L^8) ishlatilgan.

Dissertatsiyaning «**Sintez qilingan benzimidazol hosilalarining tuzilishiga bog‘liq tarzda raqobatdosh reaksiyon xususiyatlari tadqiqoti**» deb nomlangan uchinchi bobida benzimidazol halqasining turli holatlarida elektronodonor va elektronoakseptor o‘rinbosarlar (amino-, atsetil, nitro, metil)ni o‘z ichiga olgan ligandlarning tarkibi hamda tuzilishining spektroskopik tahlili o‘tkazilgan. Ko‘pfunksional ligandlar molekularidagi donor markazlarning reaksiyon qobiliyati kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida batafsil ko‘rib chiqilgan.

DFT metodi yordamida ko‘pfunksional ligandlarning elektron tuzilishlari va ularning d-metall ionlarini koordinatsiyalash uchun afzal bo‘lgan elektron donor markazlari aniqlandi. Zaryad qiymatlari va YuBQMOning lokallashuvi tahlilidan ligand molekulasini metall ionlari bilan koordinatsiyaga uchrashi mumkin bo‘lgan faol markazlari imidazol halqasidagi azot donor atomlari (N) (-0,565 eV), (-0,542 eV), (-0,504 eV), (-0,586 eV), karbonil guruhidagi kislorod (-0,479 eV), tion holatida oltingugurt atomlarida (-0,259 eV) va OH guruhining kislorod atomi (O) (-0,541 eV) ekanligi aniqlandi (1-jadval). Amino guruhning azot atomi halqadagi azot atomlariga qaraganda ko‘proq miqdordagi zaryadga ega. Ammo 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 monodentatlikni, L^5 da esa endotsiklik azot va

karbonil guruhidagi kislorod atomlari orqali bidentatlikni namoyon qilib koordinatsiyalanishi aniqlangan.



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

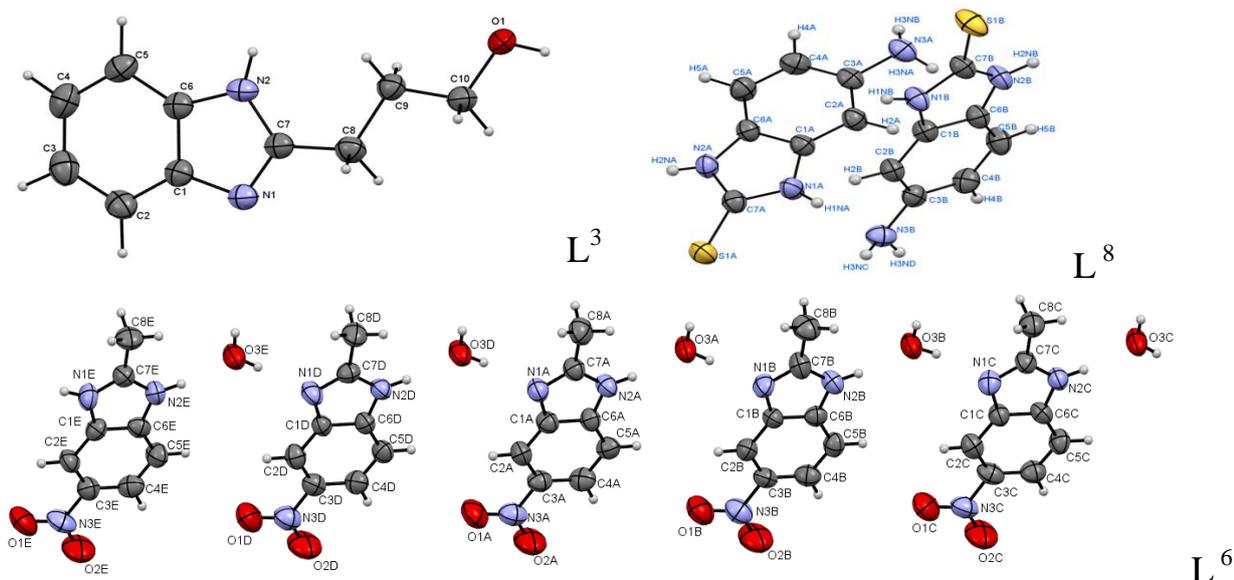
MEP ning manfiy qizil sohalari nukleofil reaksiya qobiliyati bilan musbat sohalari (ko'k) esa elektrofil reaksiya qobiliyati bilan bog'liq (1-rasm). L^1 - L^8 tarkibidagi manfiy (qizil) sohalari imidazol halqasining azot atomi va musbat sohalari (ko'k) vodorod atomi atrofida aniqlangan. Demak, elektrofil, asosan, ligandning azot tomonidan ta'sir qiladi. Hisoblangan ma'lumotlarga ko'ra, MEP xaritasida manfiy potentsiallar halqadagi azot atrofida joylashganligini ko'rsatadi (1-rasm).

Rentgen strukturaviy analiz va kvant-kimyoviy hisoblashlar ma'lumotlariga asoslangan geometrik kattaliklar taqqoslanganda hisoblangan hamda eksperimental ma'lumotlar bir-biriga mos kelishi aniqlandi.

Dissertatsiyaning «**Benzimidazol hosilalarining gomo- va geteroligandli metallkomplekslarini tuzilish xususiyatlari**» deb nomlangan to'rtinchi bobida sintez qilingan gomo-, geteroligandli metall komplekslarining tarkibi, strukturaviy dizayni va fizik-kimyoviy xossalari SEM-EDX, IQ-spektroskopiya, DTA, RFA va RSA kabi zamonaviy tadqiqot usullaridan foydalanib tahlil qilingan.

Ilk bor RSA yordamida benzimidazol asosidagi 3 ta yangi geterotsiklik ligandlarning molekulyar va kristall tuzilishlari isbotlangan (2-rasm, 1-jadval). Ligandlar molekularlarining kristallografik ma'lumotlari tegishli depozit raqamlari bilan Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga joylashtirilgan.

L^3 molekulasini tekis tuzilishga ega ekanligi va halqa bo'ylab elektron zichlikning delokallanishi tufayli benzimidazol fragmentidagi bog'lanish uzunliklari bir xilligi aniqlandi. C-N bog'lanish uzunligidagi ba'zi farqlarning namoyon bo'lishi (C6-N2 1,376(3), N2-C7 1,352(3), N1-C1 1,393(3), N1-C7 1,322(3) Å), molekulararo o'zaro ta'sirlarda azot atomlarining ishtiroki bilan bog'liq, lekin umuman olganda bog'lanish uzunligi standart qiymatlarga mos keladi. Kristalda L^3 molekulari O-H...N va N-H...O vodorod bog'lari va kuchsiz C3-H...C3 (π) o'zaro ta'sirlari bilan bog'lanadi, bu esa 3D tarmoq strukturasi mustahkamlaydi.



2-rasm. Ligandlarning molekular tuzilishlari

L^6 ligandning mustaqil strukturaviy birligi 5 ta molekuladan iborat bo‘lib, ular o‘zlarining geometrik parametrlari bilan farqlanadi va vodorod bog‘lari orqali bir-biriga bog‘lanadi. Shuningdek, ligand molekularining kontakt izomerlar hosil qilishi isbotlangan.

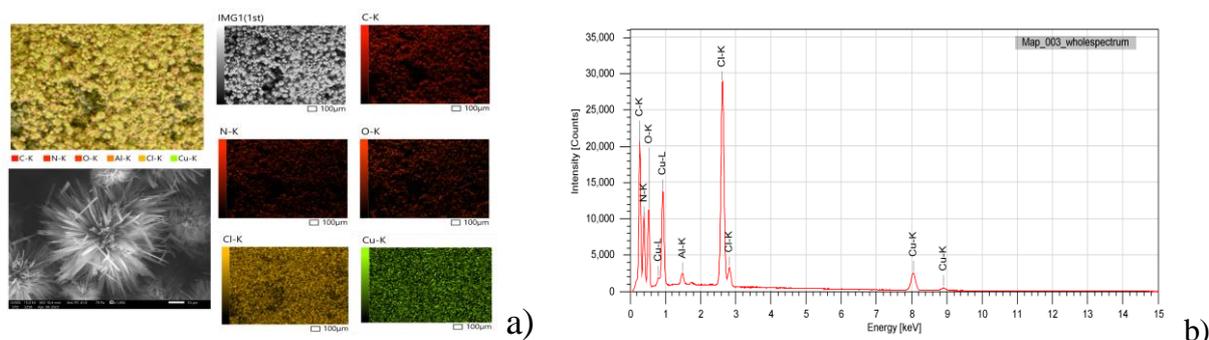
1-jadval

Ligandlarning kristallografik ma’lumotlari

Birikma	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	V, Å ³	Z	fazoviy guruh	singoniya
L^3	5.852(2)	12.437(3)	12.444(3)	90	90	90	905.7	4	P2 ₁ /n	Ortoromb.
L^6	7.9222(5)	13.1172(7)	22.8411(12)	104	95	94	2272.4(2)	10	P1	Triklin.
L^8	16.1179(14)	11.8796(11)	16.5649(15)	90	92	90	3169.9(5)	16	C2/c	Monoklin.

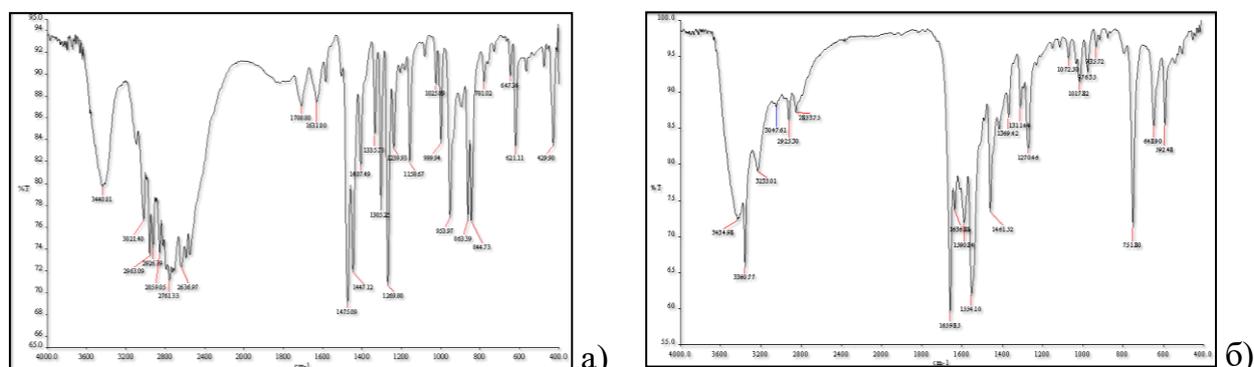
L^8 molekulasi molekulyar tuzilishida ikkita mustaqil molekula (A va B) joylashadi. Molekulalar tekislik nuqtayi nazaridan bir-biridan biroz farq qiladi: vodorod bo‘lmagan barcha atomlar bir tekislikda A molekulasida 0,05 Å va B molekulasida 0,02 Å aniqlikda yotadi. Molekula tuzilishini tahlil qilinganda kristall C=S tautomer holatda ekanligi isbotlandi, bu esa C7-S1 bog‘ining uzunligi [A molekulasida 1,687 (3) Å va B molekulasida 1,684 (3) Å] bilan tushuntiriladi. Aminogruhdagi azot atomidagi bog‘lanish burchaklarining yig‘indisi A molekulasida 331,5° va B molekulasida 340,9° ga teng. Bu esa ikkala molekuladagi aminogruhlarning ham piramidallik ekanligini ko‘rsatadi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning miqdoriy tahlili SEM-EDX yordamida amalga oshirildi, metall ionlari, organik ligandlar uchun xarakterli ko‘p sonli cho‘qqilar, shuningdek, ligandlarning mikro tuzilishidagi o‘zgarishlar qayd etildi (3a, b-rasm).



3-rasm. [CuL⁷₂Cl₂] kompleks birikmaning mikrostrukturasi (a) va energo-dispersion spektri (b)

Ligand koordinatsion markazlarining markaziy atom bilan bogʻlanish xususiyatini aniqlash uchun d-metall tuzlarining L¹⁻⁷ ligandlar bilan sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ- spektrlari olindi. Ligandlarning IQ spektrida $\nu(\text{N-H})$ 3271-3257 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 3098-3082 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$ 1628-1620 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{C=N})$ 1523-1518 cm^{-1} , $\delta(\text{NH})$ 1419-1417 cm^{-1} sohalarida xarakterli yutilish chastotalari kuzatiladi. L¹-L⁷ ning IQ- spektrlarini va uning komplekslarini metall xloridlari, atsetatlar va nitratlar bilan solishtirib, shunday xulosaga kelish mumkinki, umuman olganda, geterotsiklda C=N bogʻining simmetrik valent tebranishlari sohalarida oʻzgarish kuzatilib, L¹⁻⁷ dan komplekslarga oʻtishda quyi chastotali sohaga 6-20 sm^{-1} ga siljiydi (4b-rasm). Kompleksning IQ-spektrida aminoguruhning 3080 va 3280 sm^{-1} dagi valent tebranish chastotalari erkin ligandga nisbatan oʻzgarishsiz qoladi. Atsidoligandlar komplekslarning ichki sferasida joylashgan boʻlib, aralash ligandli molekulyar-ionli komplekslarni hosil qiladi.

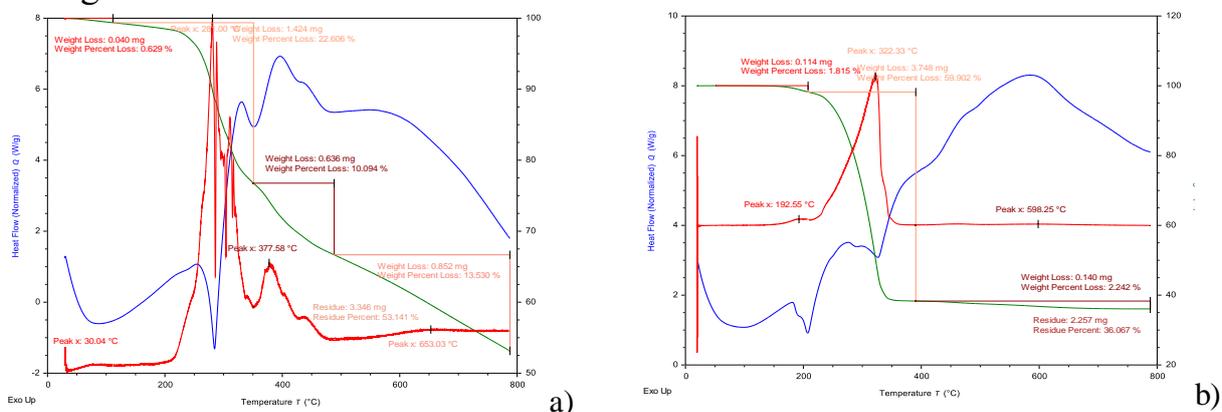


4-rasm. Ligandning L⁶ (a) va uning Zn(CH₃COO)₂ (b) kompleksini IQ-spektrlari

Ligandlar va ularning metallokomplekslari tuzilishi, shuningdek, RFA yordamida ham tadqiq etilib, ularning diffraktogrammalarda turli intensivlikdagi choʻqqilarning mavjudligini aniqlandi. L⁵ ligand va uning komplekslarining diffraktogrammadan olingan maʼlumotlari tahlil qilinganda ularda boshlangʻich ligandning aralashmalari yoʻqligini tasdiqladi. Bundan tashqari, metallarning nitratli va atsetatli komplekslari izostruktur ekanligi, sulfatli komplekslari esa ulardan tuzilishi jihatidan farq qilishi aniqlandi.

DTA da turli xil jarayonlarga mos keladigan endo- va ekzo-effektlar: namlikning, kristallizatsion suvning bugʻlanishi, fazaviy oʻtishlar va termik oksidlanib parchalanish jarayonlari kuzatiladi. Barcha birikmalarning termik parchalanishi paytida massaning yoʻqolishi 100°C dan 600°C gacha boʻlgan harorat oraligʻida (endo- va ekzo-effektlar) sodir boʻladi (5a,b-rasm). Metall

xloridli tuzlari asosidagi komplekslarning termogravigrammalarida 200-400°C harorat oralig'ida kompleks tarkibidagi benzimidazol fragmentini parchalanishi bilan massa yo'qotilishi hisobiga endotermik effekt kuzatiladi. 650 va 760°C haroratdagi termoeffektlar metall tuzlarining hosil bo'lishiga mos keladi. Suv molekularining degidratlanishiga mos keladigan endo-effektlarning yo'qligi komplekslarning ichki va tashqi sferalarida suv molekularining mavjud emasligini ko'rsatadi.



5-rasm. L⁷ bilan Co(II) (a) va Zn (b) xloridli komplekslarning termogravigrammalari

[ZnL⁷₂Cl₂] qizdirish egri chizig'ida 192.55, 322.33°C da endotermik effektlar va 598.25°C da ekzotermik effekt kuzatildi (6b-rasm). 192.55°C dagi endo-effekt kompleks birikmaning dastlabki parchalanishiga mos keladi. Keyingi endo-ta'sirlarning tabiati 192-800°C oralig'ida kompleks birikmaning parchalanishi bilan izohlanadi va rux (II) xlorid termoliz mahsuloti sifatida hosil bo'ladi. Tadqiqot natijalarining tahlili asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning termik barqarorligi markaziy ionning tabiati va kislota qoldig'iga bog'liqligi hamda ba'zi kompleks birikmalar tarkibida suv molekulari tashqi sferada joylashganligi aniqlandi.

Molekulalarda ko'plab donor atomlarning mavjudligi, tautomeriya ehtimoli va ko'plab molekulararo ta'sirlar RSA dan foydalanishni talab qiladi, uning natijalari Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan. L¹ ning Co(II), Cu(II), Zn va Cd atsetatlari bilan tarkibi hamda tuzilishi jihatidan turlicha izomorf bo'lmagan yangi kompleks birikmalari sintez qilindi va qayta kristallash orqali monokristallari olindi hamda ularning RSA yordamida kristall tuzilishlari isbotlandi (6-rasm, 2-jadval). Metallarning atsetatlari asosidagi kompleks birikmalardagi molekularning bog' uzunligi va bog' burchaklarining tahlili bir ma'noda L¹ molekulasining amin tautomer shaklida ekanligini ko'rsatadi (6-rasm). Komplekslar uchun metall poliedrning geometrik parametrlarini tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, kobaltli kompleksda [CoL¹₂(Ac)₂]·H₂O, markaziy atomning tetraedr (L-Co-L burchagi 101,8°), rux kompleksi uchun [ZnL¹₂(Ac)₂] – qiyshiq tetraedr (L-Zn-L burchaklari 99 dan 113° gacha o'zgaradi), [CuL¹₂(Ac)₂] kompleksi uchun esa koordinatsiya qiyshiq oktaedr (L-Cu-L burchaklari 94 dan 98° gacha o'zgaradi) konfiguratsiyasi kuzatiladi. Kadmiy kompleksi [CdL¹₂(Ac)₂]·H₂O uchun ion radiusining ortishi (r_{Co²⁺} < r_{Zn²⁺} < r_{Cd²⁺}), shuningdek, 4d qavatidagi elektronlarning

birmuncha kuchli itarilishi va ligandlar kristall maydon ta'sirida ko'proq taqsimlanishga uchrashi, buzilgan oktaedrik konfiguratsiyaga olib keladi (L-Cd-L burchaklari 89 dan 97 gacha va 108 dan 150° gacha) va atsetat ionining psevdobidentat koordinatsiyasini amalga oshiradi. Katta hajmdagi atsetat ionini $[\text{CdL}^1_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ strukturasiidagi kichikroq nitrat ioni bilan almashtirish koordinatsion poliedrning buzilishlarini kamaytirishga yordam beradi (L-Cd-L burchaklari 86 dan 93° gacha) va poliedrning mavjud buzilishlari kislorod atomlarining taqsimlanmagan elektron juftlarining itarilishi natijasida yuzaga keladi.

Rux atsetatning ikki xil tuzilishli komplekslari olingan. Kompleksning mustaqil strukturaviy birligi ikkita kompleks zarrachadan $[\text{ZnL}^1_2(\text{Ac})_2]$ tashkil topgan bo'lib, ular geometrik parametrlari bilan farqlanadi va bir-biri bilan vodorod bog'lari orqali bog'lanadi (6,a-rasm). Kompleks birikmaning fazoviy tuzilishi qiyshiq tetraedrik shaklga ega ekanligi aniqlangan. Shuningdek, rentgen strukturaviy va Xirshfeld yuzasi tahlili ma'lumotlariga ko'ra, bu molekularlar bir-biri bilan ichki molekulyar vodorod bog'lari orqali bog'langanligi isbotlangan. Ikkinchi kompleksda $[\text{ZnL}^1_2(\text{Ac})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, suv molekulasini molekulararo vodorod bog'lanishlarida ishtirok etadi (6,b -rasm), buni Xirshfeld tahlilining d_{norm} yuzasi orqali isbotlash mumkin. Sintez qilingan barcha komplekslarning tuzilishlarida L^1 aminoguruhi va atsetat o'rtasida ichki molekulyar bog'lar mavjud. Umuman olganda, vodorod bog'lar tizimi kristall molekulasida mustahkam uch o'lchamli to'rlarning shakllanishiga olib keladi va birikmaning yuqori termik barqarorligini ta'minlaydi.

$[\text{CoL}^1_2(\text{Ac})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ tuzilishida ham keng tarmoqli molekulararo vodorod bog'lari (MAVB) mavjudligi bilan tavsiflanadi. Kompleks tarkibida kristallogidrat suv molekulasini mavjud bo'lib, u MAVB hosil bo'lishida ishtirok etadi va derivatogrammalarda suv molekulasi chiqib ketishi bilan bog'liq endo-effekt kuzatiladi.

$[\text{CuL}^1_2(\text{Ac})_2]$ tarkibli polimorf kompleks birikmalarning molekulyar va kristall tuzilishlari aniqlandi. Kompleks birikmalarni sintez qilishda aproton (atseton (6,d-rasm)) va proton erituvchi (etil spirti (6,e-rasm)) ishlatilganda, mis atsetatining ikki xil kompleks birikmasi olindi. Atsetonli kompleksning Xirshfeld bo'yicha ikki o'lchovli barmoq izlari tahlili shuni ko'rsatdiki, $\text{H}\cdots\text{H}$ atomlarining hissasi spirtli kompleksga nisbatan kamroq. Bu holatda spirtidan erituvchi sifatida foydalanilganda vodorod bog'larining ko'pligi bilan izohlanadi. Har ikkala kompleksda ham Cu-O bog'lari aksial holatda cho'zilgan bo'lib, bu Yan-Teller effekti bilan tushuntiriladi. Kompleks birikmalarning fazoviy tuzilishi qiyshiq oktaedr shaklida ekanligi isbotlandi.

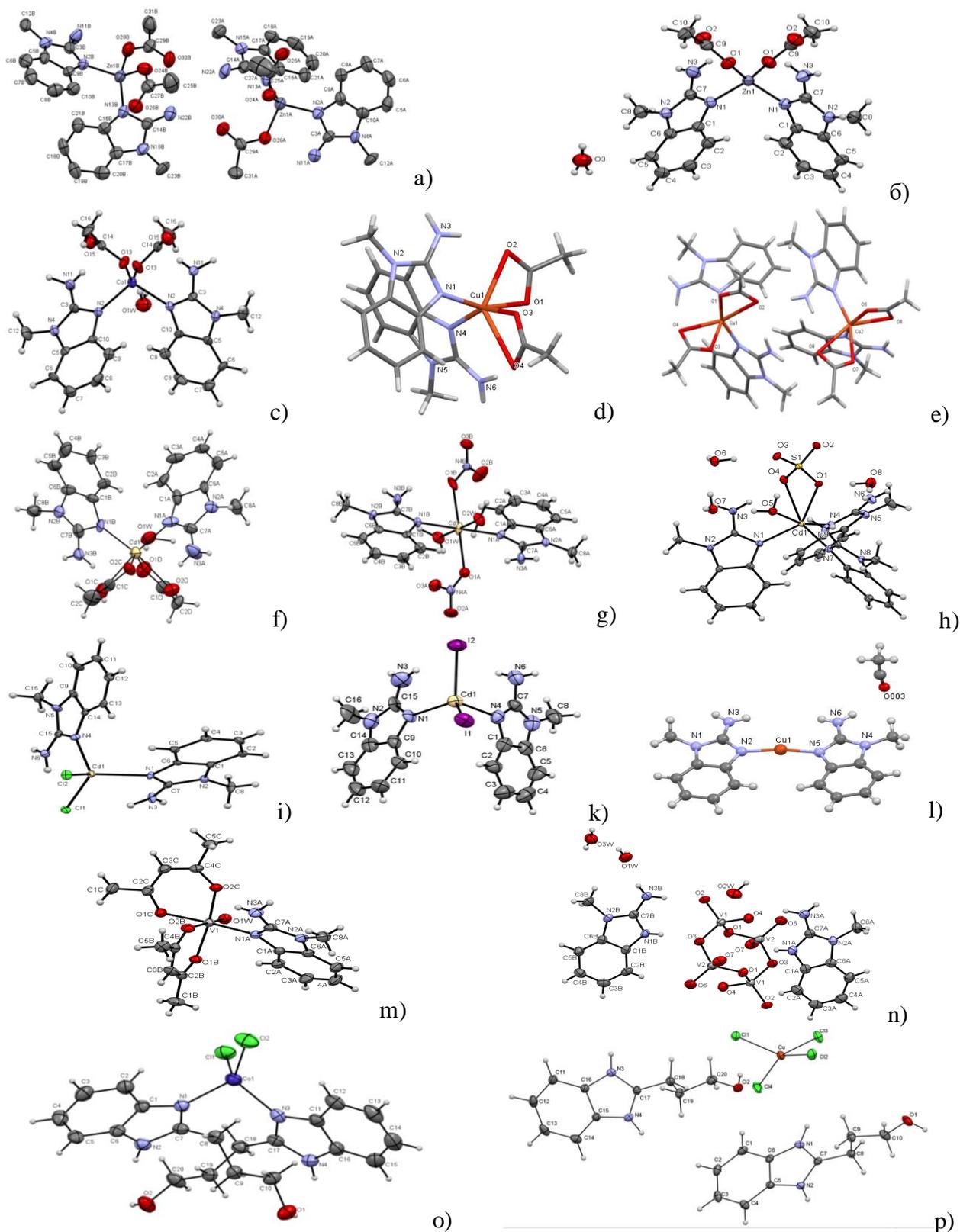
$[\text{CdL}^1_2(\text{Ac})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ uchun atsetatning psevdobidentat koordinatsiyasi kuzatiladi va strukturasiida kristallogidrat suv molekulasi mavjudligi komplekslarning dimerlarini lentalarga ulashni osonlashtiradi. L^1 atsetatli komplekslarining tuzilishidan farqli ravishda, $[\text{CdL}^1_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksining ichki sferasida 2 ta suv molekulari va 2 ta nitrat anionlari monodentat koordinatsiyalanadi, bunda kadmiyning koordinatsion qurshovi oktaedr bo'ladi. $[\text{CdL}^1_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kompleksida sulfat guruhi kadmiyga bidentat

koordinatsiyalanadi, shuningdek, kompleksning ichki sferasida suv molekulasi ham joylashadi (6,h-rasm). Bogʻlanish uzunligi va bogʻlanish burchaklari $[CdL^1_2(Ac)_2] \cdot H_2O$ qiymatlaridan bir oz farq qiladi. Ligand piridin tipidagi azot atomi (Cd1-N1 2,235 Å, Cd1-N4 2,251 Å, Cd1-N7 2,260 Å) orqali kadmiy bilan koordinatsiyalanadi. Ligandning oʻzi amin tautomer shaklida boʻladi (C-NH2 1,361-1,353; C=N 1,339-1,331 Å), lekin C-N bogʻlanish uzunligi boshqa sulfatli komplekslarga qaraganda bir oz qisqaroq, bu kompleksning supramolekulyar tuzilishi bilan bogʻliq. $[CdL^1_2I_2]$ va $[CdL^1_2Cl_2]$ da 2 ta yodid hamda xlorid ionlari kompleks hosil qiluvchiga monodentat koordinatsiyalanadi va Cd ning koordinatsion poliedri tetraedr boʻladi (6 i,k-rasm).

Mis (II)ning L^1 bilan kompleksida spirtning atsetaldegidga oksidlanishining katalitik faolligi aniqlandi. Koordinatsion soni 2 boʻlgan $[CuL^1_2]CH_3CO$ intermediati olindi (6,1-rasm). Uning molekulyar tuzilishi tahlil qilinganda mis (I) atomi imidazol halqasidagi endotsiklik azot atomi orqali koordinatsiyalanganligi, atsetaldegid esa $KS=2$ ga teng chiziqli kompleksning tashqi sferasida joylashganligi aniqlandi. Oraliq mahsulotning tuzilishi etanol oksidlanishining alkogoldehidrogenaza katalitik mexanizmini tasdiqlaydi.

Vanadiy (IV, V) bilan L^1 komplekslarining molekulyar va kristall tuzilishlari ham isbotlandi. Gomoligandli xelatli ligandning $[VO(AcAc)_2]$ stereokimyoviy tuzilishi boshqa polidentat azotli ligandlar (L^1) bilan vanadiy (IV) va (V)ning geteroligandli komplekslarini sintez qilish uchun qulay imkoniyatlar yaratadi. Sis-kompleksning $[VO(AcAc)_2L^1]$ xiral molekulari kristallning elementar yacheykasida ratsemat shaklida kristallanadi. Metall markazi atsetilatsetonatning O-O donor atomlarini, okso guruhini va benzimidazol piridin halqasining azot atomini oʻz ichiga olgan bir oz qiyshiq oktaedr NO_5 koordinatsion sferada joylashgan. Koordinatsion bogʻlanish endotsiklik azot atomda lokallashgan va boglanish uzunliklari, benzimidazol ligandidagi burchaklar analogik tuzilishlardan deyarli farq qilmaydi va ligand amin tautomer shaklga ega (C-NH2 1,349(3); C=N 1.338(2) Å), bu yerda kompleks hosil boʻlish jarayonida elektron zichligining qayta taqsimlanishi va molekulararo oʻzaro taʼsirlarning mavjudligi tufayli azot hamda uglerod oʻrtasida bogʻlar uzunliklarida standart qiymatlarga nisbatan biroz ogʻish kuzatiladi.

$[V_4O_{12}](L^1+H)_4 \cdot 6H_2O$ kompleksining kristallari tetraoksovanadat kompleks anionlari va yirik protonlangan 2-amino-1-metilbenzimidazol kationlaridan iborat. 6n-rasmda siklik tetraoksovanadat anionidagi vanadiyning tetraedr konfiguratsiyaga ega boʻlgan tuzilishi koʻrsatilgan. Protonlanish endotsiklik azot atomi orqali sodir boʻladi va struktura molekulararo vodorod bogʻlarining keng tarmogʻi bilan tavsiflanadi. Siklooksovanadatning koʻpriki oxirgi kislorod atomlari geterosikllarning endo- va ekzo-azot atomlaridagi vodorodlar bilan IMVB hamda MAVB orqali bogʻlanadi. Suv molekulari kislorod atomlarining ekzo-aminoguruh protonlari va qoʻshni suv molekularining protonlari bilan oʻzaro taʼsiri orqali kuchli uch oʻlchovli ramka hosil boʻlishiga hissa qoʻshadi.



6-rasm. Kristall tuzilishlar: $[\text{ZnL}_2(\text{Ac})_2]$ – a, $[\text{ZnL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – b, $[\text{CoL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – c, $[\text{CuL}_2(\text{Ac})_2]$ – d, e, $[\text{CdL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – f, $[\text{CdL}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – g, $[\text{CdL}_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – h, $[\text{CdL}_2\text{Cl}_2]$ – i, $[\text{CdL}_2\text{I}_2]$ – k, $[\text{CuL}_2]\text{CH}_3\text{CO}$ – l, $[\text{VO}(\text{AcAc})_2\text{L}^1]$ – m, $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – n, $[\text{CoL}_3\text{Cl}_2]$ – o, $(\text{L}^3+\text{H})_2[\text{CuCl}_4]$ – p.

Co(II) va Cu(II) xloridlarining L^3 bilan ichki hamda tashqi sferali komplekslarini tuzilishi RSA yordamida isbotlangan. Co(II)ning L^3 bilan kristall tuzilishi tahlil qilindi. H^+ dan “yumshoq” kislotalar, masalan, Co^{2+} ionlari bilan

kompleks hosil bo'lishida, ligandning piridin azoti orqali metallga ichki sferali tetraedr koordinatsiyasi xarakterlidir. Xlor atomi ichki sferada koordinatsiyalanganda ($\text{Co}^1\text{-Cl}^2$ 2.240(1), $\text{Co}^1\text{-Cl}^1$ 2.264(1)) OH-guruhi bilan vodorod bog'lari orqali bog'langan. Kobalt tetraedr konfiguratsiyaga ega ($\text{C}^7\text{-N}^1\text{-Co}^1$ 124.2(3), $\text{C}^1\text{-N}^1\text{-Co}^1$ 129.3(3), $\text{C}^{17}\text{-N}^3\text{-Co}^1$ 124.8(3), $\text{C}^{11}\text{-N}^3\text{-Co}^1$ 129.7(3) $^\circ$) (6,0-rasm). Kristall strukturani tahlil qilish natijasida Co(II) xloridning L^3 bilan kompleksi Verner tipidagi ichki sferali kompleks hosil qilganligi va liganddagi endotsiklik azot atomi orqali kompleks hosil qiluvchiga koordinatsiyalanganligi isbotlangan.

2-jadval

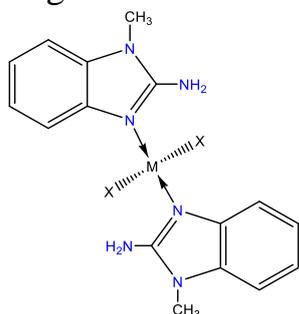
Komplekslar tuzilishining asosiy kristallografik ma'lumotlari

Parametrlar	$[\text{CoL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CuL}_2(\text{Ac})_2]$	$[\text{CuL}_2(\text{Ac})_2]$	$[\text{CuL}_2]$ CH_3CO	$[\text{ZnL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
M_r/gmol^{-1}	489.40	952,00	476,00	399,95	495.85
a, Å	8.655(2)	15,3020 (10)	10.0457 (3)	5.91910(10)	8.5465 (3)
b, Å	17.238(3)	17,3826 (12)	15.8310 (5)	8.12620(10)	17.3500 (3)
c, Å	14.524(2)	18,4499(12)	14.0851 (4)	36.2540(6)	14.5347 (2)
α , $^\circ$	90	90	90	90	90
β , $^\circ$	95.63(3)	103,034(7)	98.0180 (10)	91.3660(10)	95.480(19)
γ , $^\circ$	90	90	90	90	90
V , Å ³	2156.5 (7)	4781,03	2218.1	1743.31	2145.38 (9)
ρ , g/sm ³	1.514	1,99	1.87	1,23	1.99
Z	4	14	4	7	9
Fazoviy guruh	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	C2/c
Singoniya	monoklin.	monoklin.	monoklin.	monoklin.	monoklin.
Parametrlar	$[\text{ZnL}_2(\text{Ac})_2]$	$[\text{CdL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{CdL}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2]$	$[\text{CdL}_3(\text{SO}_4) \text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CdL}_2\text{I}_2]$
M_r/gmol^{-1}	2*477.83	530.90	566.81	668,03	660.58
a, Å	15.530(2)	8.996(2)	7.428(2)	16,1380(4)	10.050 (4)
b, Å	16.317(2)	17.094(3)	8.862(2)	16,8093(5)	10.390(4)
c, Å	17.534(2)	14.475(3)	9.027(2)	11,6036(2)	11.349(5)
α , $^\circ$	90	90	67.39(3)	90	96.76(3)
β , $^\circ$	91.05(2)	96.35(3)	75.07(3)	109.235	107.263(4)
γ , $^\circ$	90	90	83.99(3)	90	110.3(3)
V , Å ³	4442.4 (9)	2212.3 (8)	530.01 (18)	2971,97	1028.40 (8)
ρ , g/sm ³	1.429	1.594	1.776	1.99	1.54
Z	2	4	2	4	4
Fazoviy guruh	2/m	Cc	P1	P2 ₁ /c	P1
Singoniya	monoklin.	monoklin.	triklin.	monoklin.	triklin.
Parametrlar	$[\text{CdL}_2\text{Cl}_2]$	$[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{VO}(\text{AcAc})_2\text{L}^1$	CoL_3Cl_2	$[\text{CuCl}_4] (\text{L}^3+\text{H})_2$
M_r/gmol^{-1}	477,67	481.39	412.34	482,27	559,78
a, Å	9,9398(3)	8.995(18)	8.271(10)	9.526(5)	15.388(14)
b, Å	10,0018(2)	11.367(2)	15.047(2)	14.339(5)	10.493(8)
c, Å	10,3767(2)	12.788(3)	16.108(2)	16.487(5)	16.349(17)
α , $^\circ$	106,8650(10)	101.98(3)	90	90	90
β , $^\circ$	94,9440(10)	105.27(3)	104.264(14)	102.26	110.806(3)
γ , $^\circ$	107,4410(10)	108.08(3)	90	90	90

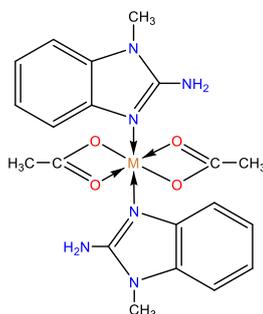
$V, \text{Å}^3$	924,763	1138.0 (4)	1942.94 (4)	2200.65	2467.77
$\rho, \text{g/sm}^3$	1,675	1,87	1,75	1,21	1,12
Z	4	2	4	4	4
Fazoviy guruh	P1	P1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Singoniya	triklin.	triklin.	triklin.	monoklin.	monoklin.

$[\text{CuCl}_4](\text{L}^3+\text{H})_2$ kompleksining molekulyar tuzilishi tahlul qilinganda tetraxlorokuprat anioni va protonlangan ligand kationidan iborat ekanligi aniqlandi. Kuchli kislotali muhitda endotsiklik azot atomining protonlanishi bilan tashqi sferali kompleks $[\text{CuCl}_4](\text{L}^3+\text{H})_2$ hosil bo'lishi kuzatiladi (7,p-rasm). $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ionida Cl-Cu-Cl bog'lanish burchaklari $95,78(7) - 140,53(9)^\circ$ oralig'ida bo'lib qiyshiq tetraedr konfiguratsiyaga ega. Cu-Cl bog'lanish uzunligi molekulararo va ionli o'zaro ta'sir tufayli 2,190 (17) dan 2,262 (17) Å gacha o'zgaradi. Bu kompleksda $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ ni markaziy ion sifatida qarash mumkin, u elektrostatik tortishish va vodorod bog'lari tufayli o'z atrofida protonlangan ligandlarni $(\text{L}^3+\text{H})^+$ koordinatsiyalaydi. Ionli o'zaro ta'sirlar bilan bir qatorda kristall tarkibida $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ anionlar va $(\text{L}^3+\text{H})^+$ kationlari o'rtasida N-H...Cl va O-H...Cl molekulararo vodorod bog'lanishlar bo'ladi hamda murakkab 3D tarmoq strukturasi hosil qiladi. Katta hajmli $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ anionning mavjudligi L^3 ning tekis tuzilishini buzadi. L^3 bilan Cu(II) xloridining strukturaviy tadqiqoti kompleks anionning tetraedr tuzilishga ega ekanligini ko'rsatadi.

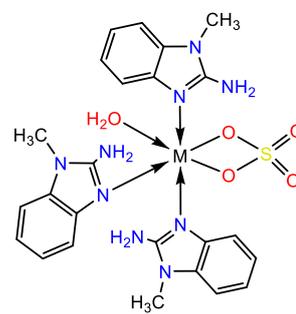
Fizik-kimyoviy tadqiqotlar asosida metall komplekslarining tuzilishlari quyidagi sxema bilan ifodalanishi mumkin:



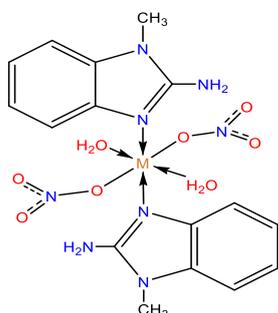
M – Co(II), Zn, Cd;
X – Ac⁻, Cl⁻, I⁻



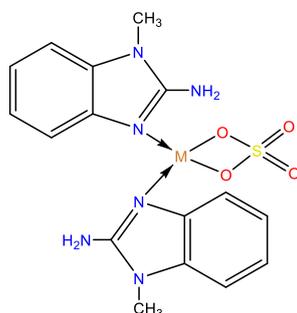
M – Cu(II), Cd;



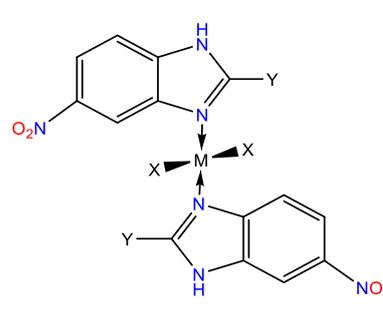
M – Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd;



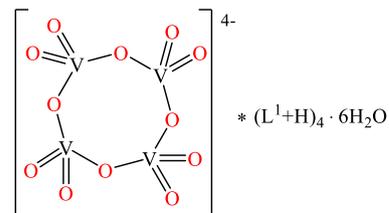
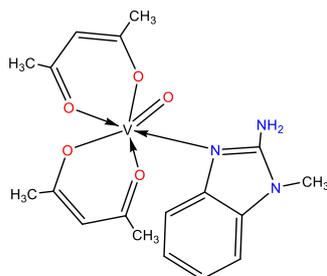
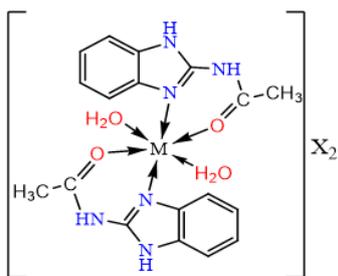
M – Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd;



M – Zn;

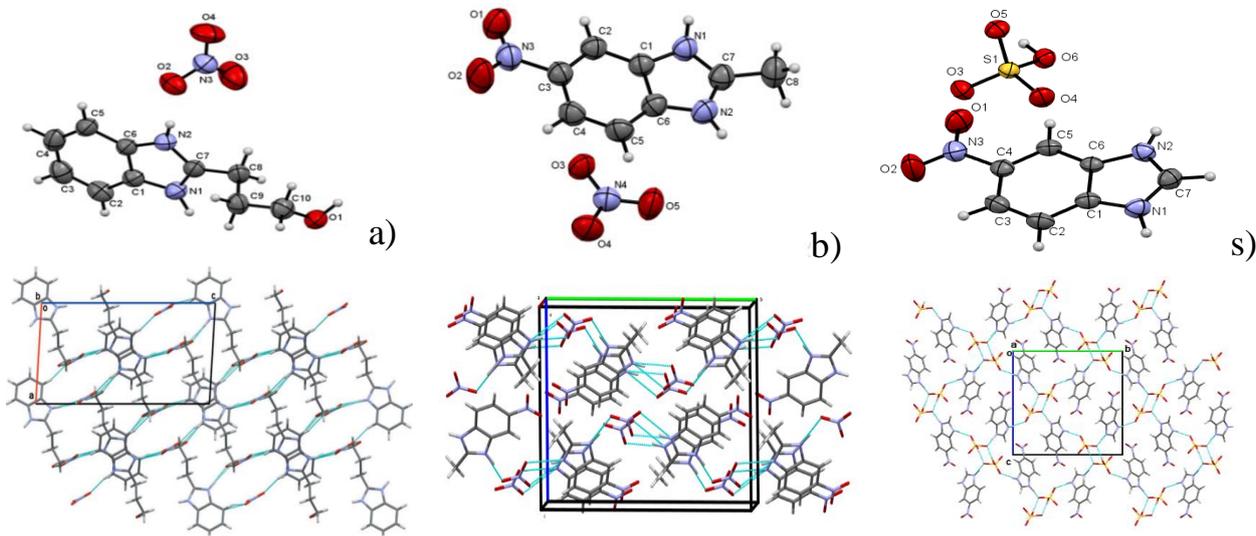


M – Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn
X – Cl⁻; CH₃COO⁻; NO₃⁻;
Y – H; CH₃



X – Cl⁻; CH₃COO⁻; NO₃⁻, SO₄²⁻

L³, L⁶ nitratli va L⁷ sulfatli tuzlarining RSA ma'lumotlari hamda Pirson nazariyasiga ko'ra, nitrat yoki sulfat kislotali muhitda geterotsiklning azot atomi protonlanishi natijasida benzimidazoliy ioni hosil bo'lishi aniqlandi (7-rasm, 3-jadval). Protonlanish sodir bo'lganda molekulaning tekis tuzilishi buziladi va geterotsikldagi bog'lanish uzunliklari o'zgaradi. Strukturaga NO₃⁻ ning kiritilishi geterotsiklning ikkinchi holatidagi o'rinbosarning fazoviy yo'nalishini o'zgarishiga olib keladi.



7-rasm. Kompleks tuzlarning molekulyar va kristall tuzilishlari
[L³+H]·NO₃ – a, [L⁶+H]·NO₃ – b, [L⁷+H]·HSO₄ – s.

3-jadval

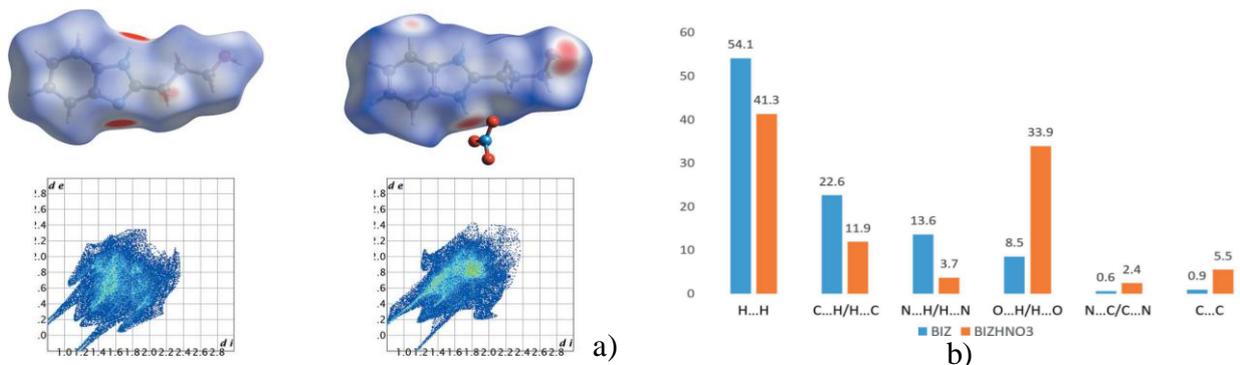
Kompleks tuzlarning kristallografik ma'lumotlari

Parametrlar	[L ³ +H]·NO ₃	[L ⁶ +H]·NO ₃	[L ⁷ +H]·HSO ₄
a, Å	8.5100 (3)	5.53088 (13)	5.13033 (6)
b, Å	8.2525 (4)	15.4591 (7)	13.13314 (15)
c, Å	16.5130 (7)	11.8428 (3)	14.70530 (18)
α, °	90	90	90
β, °	93.760 (4)	94.088 (2)	90
γ, °	90	90	90
V, Å ³	1157.19 (9)	1010.01 (6)	990.80 (2)
ρ, g/sm ³	0.91	1.16	3.21
Z	4	4	4
Fazoviy guruh	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Singoniya	monoklin.	monoklin.	ortorombik

[L³+H]·NO₃ kompleksidagi halqaning amino guruhi protoni nitratning ikkita kislorod atomi bilan ichki molekulyar vodorod bog'lar orqali bog'langan. O'z

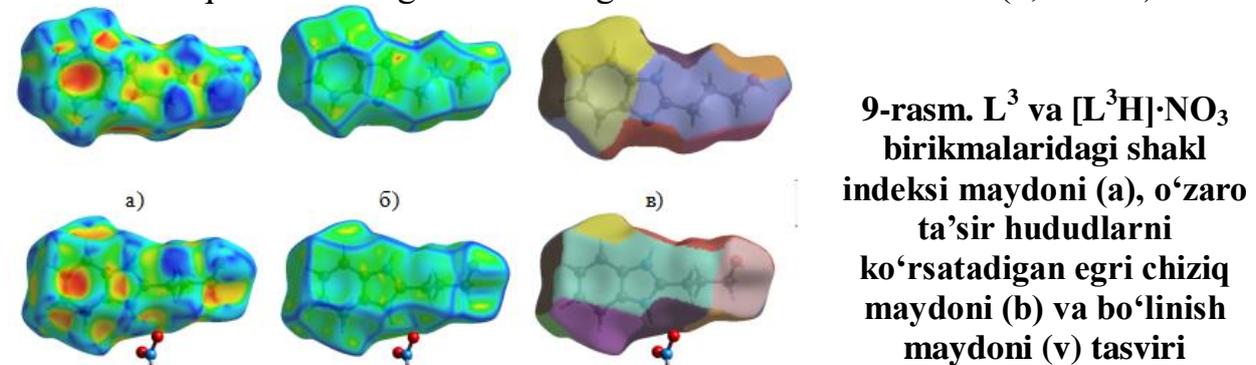
navbatida, nitrat ionining ikkita kislorod atomi qo'shni L^3 molekulasini o'rnini bosuvchi gidrokso guruhining protonlari bilan molekulararo vodorod bog'lari orqali bog'lanadi. Bunda gidroksoguruhning kislorod atomi boshqa L^3 molekulasining aminoguruh protonlari bilan ham bog'lanadi.

Xirshfeld sirt tahlili neytral L^3 molekulasini va uning protonlangan shaklining turli xil molekulararo ta'sirlarda ishtirok etish qobiliyatini solishtirish uchun samarali hisoblanadi (8-rasm). Xirshfeld sirtlari L^3 va $[L^3+H]^+$ molekulari uchun d_{norm} tomonidan xaritalangan standart yuqori sirt o'lchamlari yordamida hisoblangan. O'rganilayotgan ikkita strukturada kuchli vodorod bog'larining barcha donor va akseptorlari uchun qizil dog'lar kuzatilib, bu ularning molekulararo ta'sirlarda qatnashishini anglatadi. Shuni ta'kidlash kerakki, L^3 molekulasidagi N1 atomidagi yorqin qizil dog'lar uning protonlanishi yoki metall bilan kompleks hosil bo'lishida ishtirok etish qobiliyatini ko'rsatadi (8-rasm). L^3 va $[L^3+H]^+$ molekulari uchun ikki o'lchovli barmoq izi chizmalari tahlilida vodorod bog'lari nitratli tuzilishida kuchliroq ekanligini ko'rsatadi.



8-rasm. L^3 va $[L^3+H] \cdot NO_3$ kompleks tuzlarining Xirshfeld bo'yicha d_{norm} yuzalari va to'liq barmoq izlari (a) hamda molekulararo ta'sirlarning nisbiy hissasi (%) (b).

Gistogrammadan ko'rinib turibdiki, L^3 molekulasining protonlanishi va nitrat anionining mavjudligi H-N...O vodorod bog'lari bilan bog'liq O...H/H...O o'zaro ta'sirlarning hissasini sezilarli darajada oshirishga olib keladi. $[L^3+H] \cdot NO_3$ tuzilishidagi N...H/H...N o'zaro ta'sirlari hissasining sezilarli darajada kamayishi N1 atomining protonlanishi bilan izohlanadi. Bundan tashqari, N...C/C...N va C...C ta'sirlari hissasining sezilarli darajada kamayishi $[L^3+H] \cdot NO_3$ tuzilishida imidazol halqalari orasidagi π - π steking ortishidan dalolat beradi (8,b-rasm).



9-rasm. L^3 va $[L^3H] \cdot NO_3$ birikmalaridagi shakl indeksi maydoni (a), o'zaro ta'sir hududlarni ko'rsatadigan egri chiziq maydoni (b) va bo'linish maydoni (v) tasviri

Shakl indeksi va egri chiziqlar (9 a, b -rasm) maydoni molekulararo ta'sir turlarini (ko'k joylar) va π o'zaro ta'sirlarini

(qizil joylar), egri chiziqlar esa molekulyar o‘zaro ta’sirlar atrofida elektron zichlikni ko‘rsatadi. Bu yerda sirtning tekis joylari $\pi \cdots \pi$ o‘zaro ta’sirlarga to‘g‘ri keladi. Bo‘linish maydoni (9, B-rasm) molekullarning fazaviy bo‘linishi va tarkibiy fazalarga o‘tish jarayonlarini belgilaydi. Sintez qilingan komplekslar tuzilishida molekullararo o‘zaro ta’sirlarni solishtirish uchun ularning Xirshfeld sirtlariga qo‘shgan hissasi tizimli ravishda tahlil qilindi (4-jadval).

4-jadval

Kompleks birikmalarning Xirshfeld sirt tahlili ma’lumotlari

No	Birikma	H...H, %	C...H/ H...C, %	O...H/ H...O, %	C...C, %	X...H/ H...X, %	d_{norm}	d_{norm}	V, Å ³	S, Å ²
1.	[CdL ¹ ₂ Cl ₂]	40,3	17,6		3,8	23,8	-0,3066	1,5411	454,19	406,41
2.	[CdL ¹ ₂ I ₂]	38	15,6		3,2	28,6	-0,1723	1,5079	505,57	432,13
3.	[CdL ¹ ₃ SO ₄ H ₂ O]· 3H ₂ O	48,1	24,2	22,8	0,1		-0,5746	1,6704	733,8	557,68
4.	[CdL ¹ ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]	36,3	14,3	35,1	3,8		-0,5859	1,2058	522,6	437,99
5.	[CdL ¹ ₂ (Ac) ₂]·H ₂ O	54,2	16,5	18,9	3,8		-0,3824	1,273	544,21	474,89
6.	[CuL ¹ ₂ (Ac) ₂]	53,3	24,2	16,1	0,6		-0,545	1,5942	545,63	460,06
7.	[CuL ¹ ₂ (Ac) ₂]	63,2	14,9	14,5	1,4		-0,4916	2,8649	1183,15	782,92
8.	[ZnL ¹ ₂ (Ac) ₂]·H ₂ O	57,1	16,8	16,2	3,4		-0,3771	1,3061	527,34	470,86
9.	[ZnL ¹ ₂ (Ac) ₂]	54,6	17,1	14,8	4,4		-0,5936	1,7374	1098,63	852,91
10.	[CoL ¹ ₂ (Ac) ₂]H ₂ O	54,8	15,7	18,5	3,9		-0,4981	1,3171	530,54	464,33
11.	[CuL ¹ ₂]CH ₃ CO	53,4	19,9	7	2,4		-1,2079	1,1861	426,95	406,2
12.	VO(AcAc) ₂ L ¹	57,2	21	16,8	0,7		-0,2119	1,5118	477,44	413,8
13.	[CuCl ₄](L ³ H) ₂	39,9	11,9	6,5	2,6	32,4	-0,6973	1,3873	606,12	545,59
14.	[CoL ³ ₂ Cl ₂]	50,4	9	8,8	2,7	23,7	-0,6649	1,7299	542,13	424,07
15.	(L ³ H)NO ₃	41,3	11,9	33,9	5,5		-0,7167	1,3904	229,15	230,04
16.	(L ⁷ +H)HSO ₄	8	15,1	49	0,7		-0,6349	1,2036	172,87	179,45
17.	(L ⁶ +H)NO ₃	14,8	11,3	50,5	1,1		-0,6376	1,2363	196,81	202,79

Xirshfeld sirt tahliliga ko‘ra, komplekslarning kristall yacheykasida eng ko‘p ulushni H...H va O...H/H...O molekullararo ta’sirlar egallaydi. Bu esa, komplekslarning kristall tuzilishidagi joylashishni barqarorlashtirishga Van-der-Vaals kuchlari muhim ta’sir ko‘rsatishini tasdiqlaydi.

Dissertatsiyaning **“d-biometallarning 2-almashingan benzimidazol hosilalari va ammoniy vanadat bilan templant aralash metalli komplekslari”** deb nomlangan beshinchi bobi oraliq metallarning ammoniy vanadat va benzimidazol hosilalari bilan sintez qilingan aralash metalli kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari o‘rganishga bag‘ishlangan.

Aralash metall kompleks birikmalar M:V:L = 1:2:2 mol nisbatda sintez qilingan, bu yerda M – Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn va Cd; 2-amino-1-metilbenzimidazol (L¹); 5-amino-2-merkaptobenzimidazol (L⁸).

Sintez qilingan birikmalarning tuzilishi IQ-spektroskopiyasi yordamida o‘rganildi (5-jadval). 5-amino-2-merkaptobenzimidazol molekulasi bilan nazariy jihatdan kvant-kimyoviy hisoblashlar amalga oshirilganda, metall atomi liganddagi azot atomiga koordinatsiyalanadi, deb taxmin qilingan, aslida ham IQ-spektri metall liganddagi azot atomi orqali koordinsiyaga uchranganligini ko‘rsatdi. L⁸ ning IQ-spektrida imidazol halqasidagi $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ 1617 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$ 1635 cm^{-1} sohalarda namoyon bo‘ladi. Benzol halqasida C-H guruhining valent tebranishlari 2883-3039 cm^{-1} da kuzatiladi. Imin guruhining valent tebranishlari esa 3107-3398 cm^{-1} keng chiziqlar ko‘rinishida namoyon bo‘ladi. Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II),

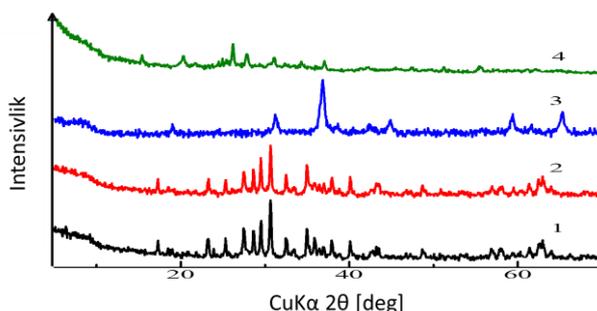
Zn va Cd tuzlarining ammoniy vanadat hamda 5-amino-2-merkaptobenzimidazol asosidagi kompleks birikmalarining IQ-spektrlari ligand molekulasiga nisbatan keskin o'zgaradi. 5-amino-2-merkaptobenzimidazol molekulasidagi C=N bog'iga tegishli chastotalarda quyi sohaga siljish ($\Delta = 4-15 \text{ sm}^{-1}$) kuzatildi. Ligand spektrida mavjud bo'lmagan $494-553 \text{ sm}^{-1}$ va $429-490 \text{ sm}^{-1}$ sohalarda O-M va N-M bog'lariga tegishli bo'lgan tebranish chastotalarining kuzatilishi markaziy atom imidazol halqasining azot atomi orqali koordinatsiyaga uchraganligini ko'rsatadi. $\sim 2323 \text{ sm}^{-1}$ sohada S-H bog'ining valent tebranish chastotalarining kuzatilishi ushbu guruhning kompleks hosil bo'lishi paytida o'zgarmaganligini va kompleks hosil qilishda ishtirok etmaganligini ko'rsatadi.

5-jadval

Sintez qilingan L^8 asosidagi kompleks birikmalarining IQ- spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (sm^{-1})

Birikma L^8	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{V}-\text{O})$
	3360	1617	617	-	-	-
$\{\text{Mn}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3340	1621	619	547	967	798
$\{\text{Co}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3324	1622	616	494	958	785
$\{\text{Ni}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3320	1623	616	553	957	744
$\{\text{Cu}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3317	1628	614	552	957	673
$\{\text{Zn}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3327	1633	616	495	955	742
$\{\text{Cd}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3333	1628	618	553	976	754

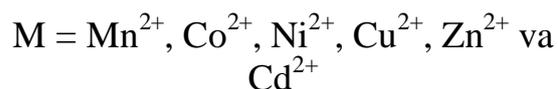
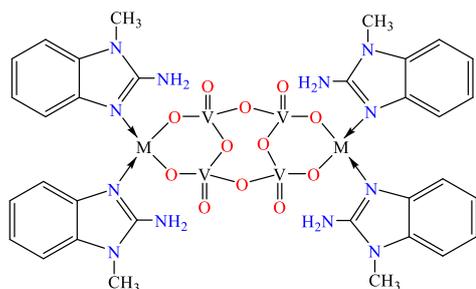
$\{\text{Mn}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$ kompleksda $\nu(\text{V}-\text{O}) 798 \text{ sm}^{-1}$, $\nu(\text{V}=\text{O}) 967 \text{ sm}^{-1}$, $\nu(\text{M}-\text{O}) 547 \text{ sm}^{-1}$ va $\nu(\text{M}-\text{N}) 429 \text{ sm}^{-1}$ sohalarda ligandda uchramagan yutilish chiziqlarining kuzatilishi, ligand molekulasida imidazol halqasining azot atomi orqali markaziy atomga monodentat koordinatsiyalanganligini ko'rsatadi. Bunda siklovanadat anioni $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ tetridentat ko'prik sifatida ishtirok etadi, bu esa o'z navbatida, benzimidazol hosilalari asosidagi ikkita metall kompleks fragmentlarini bog'laydi.



9-rasm. 1- $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 - $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3- $[\text{Co}(L^1)_2]_2(\text{NO}_3)$, 4 - $[\text{V}_4\text{O}_{12}](L^1+H)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ komplekslarning rentgenogrammalari

9-rasmda $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(L^1)_2]_2(\text{NO}_3)$ va $[\text{V}_4\text{O}_{12}](L^1+H)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmalarining rentgenogrammalari keltirilgan, bu sintez qilingan komplekslarning individualligini, 1- va 2- birikmalarning izomorf ekanligini ko'rsatdi. Kristallografik ma'lumotlar bazasida mosliklar aniqlanmadi va ko'plab yangi cho'qqilarning mavjudligi komplekslarning murakkab kristall tuzilishi bilan izohlanadi.

Zamonaviy fizik-kimyoviy analiz natijalariga ko'ra, sintez qilingan aralash metalli kompleks birikmalar uchun quyidagi tuzilish taklif qilindi:



Dissertatsiyaning “**Sintez qilingan birikmalarning biologik faolliklari**” deb nomlangan oltinchi bobida ligandlar va kompleks birikmalarning biologik faolligini o‘rganish natijalari ko‘rib chiqilgan.

Tadqiq qilingan ishda ligandlarning Pass (online) dasturi ma’lumotlariga ko‘ra nazariy farmakologik faolliklari baholangan. Bunga ko‘ra, L¹ saratonga va teridagi qichima toshmasiga qarshi, L⁶, L⁷ lar yallig‘lanishga qarshi, L⁸ tion holatida saratonga qarshi xossalari yuqori ekanligi, L¹ ning V(IV, V) bilan hosil qilgan geteroligandli va aralash metalli kompleks birikmalarida esa L¹ da kuzatilmagan virusga qarshi (A gripp), antioksidant, antiishemik va diabetga qarshi xossalarni namoyon qilishi aniqlandi. Protox programmasida komplekslarning zaharlilik darajasi tahlil qilindi va kompleks birikmalar kam zaharli ekanligi aniqlandi.

Farmokinetik parametrlar (ADME – absorbsiya, tarqalish, metabolizm, chiqarish) onlayn tarzda (SwissADME) yordamida tuzilish karkasining moslashuvchanligini, lipofilligini, hajmi, qutbliligini, eruvchanligini va kritik chegaralar oralig‘ida to‘yinganligini baholash uchun hisoblab chiqildi. Bu parametrlar biofaol shaklda sintez qilingan birikmalarning organizmda mumkin bo‘lgan yashash vaqti va organizmning reaksiyasi haqida ma’lumot beradi. ADME bo‘yicha olingan ma’lumotlar natijasida ligand va kompleks birikmalarning farmokinetik parametrlari tahlil qilindi hamda L¹, L³, L⁵, L⁶, L⁷, L⁸ larning past lipofillikka ega (LogP < 2), L² va L⁴ larning o‘rtacha lipofillikka ega (2 < LogP < 5) ekanligi bashorat qilindi. Shu bilan birga, L¹, L², L³, L⁵ suvda yuqori eruvchanlikka ega (LogS > -2), L⁴, L⁶, L⁷, L⁸ suvda o‘rtacha eruvchanlikka ega (-4 < LogS < -2) ekanligi, shuningdek, L⁸ dan tashqari barcha birikmalar GI ga yuqori singdirishga ega va L¹, L², L³, L⁴, L⁵, L⁶, L⁷ BBB ga kiradi, lekin L⁸ BBB ga kirmaydi. Garchi L² va L⁶ ham BBB ni kesib o‘tadi hamda yaxshi so‘riladi, ular P-gp substratlari bo‘lib, ularning miyaga kirishini cheklashi mumkin. L¹, L², L³, L⁴, L⁷, L⁸ ligandlari CYP1A2 ingibitorlari hisoblanadi. Barcha birikmalar Lipinski, Veber va Egan qoidasiga, L³, L⁵, L⁶ ligandlari Ghose qoidasiga amal qiladi, lekin birikmalarning hech biri Muegge qoidasiga amal qilmaydi. Shunday qilib, L¹, L³, L⁴, L⁵, L⁷ ADME nuqtayi nazaridan eng istiqbolli birikmalar hisoblanadi, chunki ular yaxshi singdiruvchanlikka ega bo‘lib, BBB ga kirib boradi va P-gp substratlari hisoblanmaydi. L⁸ BBB ga kirmaydi, bu uni markaziy asab tizimiga ta’sir qiluvchi dorilar uchun kamroq moslashtiradi.

DS-3 kimyoviy birikmasi “Muhamedjonov Fayz” fermer xo‘jaligiga qarashli unumdorligi past bo‘lgan 1 ga bug‘doy dalasida stimulyator sifatida ishlatildi. DS-3 preparatining stimulyatorlik xususiyati “Krasnodar” va “Tanya” bug‘doy

navlarida, unib chiqqandan keyingi vegetatsiya davrida sinovdan o'tkazildi. Natijada bug'doy unib chiqishi 3-4 kunga tezlashib, pishib yetilish davrining 9-11 kunga qisqarishi, hosildorlikning 9-13 foizga oshishi kuzatildi. DS-3 preparatining stimulyatorlik xususiyatini O'zbekiston Respublikasi Davlat kimyo komissiyasi tomonidan qo'llanilishiga tavsiya etilgan "Entojean" (standart) stimulyatorining xossasi bilan solishtirib o'rganilganda, DS-3 preparatining solishtirma stimulyatorga nisbatan 9%ga samarali ekanligi aniqlandi. DS-3 preparati bug'doy ekini uchun stimulyator sifatida tavsiya etildi. 1 gektar yer maydoniga ekilgan bug'doy hosildorligini oshirishga DS-3 stimulyatori qo'llanilganda olingan iqtisodiy samaradorlik 18 million so'mni tashkil qildi.

Tadqiq qilingan ishda L^1 va L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV tarkibli metallkomplekslar biokorroziyaning samarali ingibitori hisoblanib, komplekslarning 100 mg/l dagi eritmasi metallar korroziyasini keltirib chiqaruvchi *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteriyasiga qarshi yuqori ta'sirchanlikni namoyon qildi. Natijada, metall konstruksiyalar va qurilmalardagi biokorroziyani ingibirlash hamda to'g'ridan-to'g'ri harajatlarni 30%gacha kamaytirish orqali biokorroziya muammolarini samarali hal qilish imkonini beradi. Komplekslarning ingibitorlik xossalari "Navoiy kon-metallurgiya kombinati" AJ qoshidagi laboratoriyada sinovdan o'tkazildi.

XULOSA

1. Ilk bor V (IV,V), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd, xloridlari, yodidlari, nitratlari, atsetatlari, sulfatlari va atsetilatsetonatlarni benzimidazol hosilalari bilan M:L 1:1, 1:2, 1:3 nisbatlardagi 100 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilindi hamda 18 ta kristall strukturalarning tuzilishlari tahlil qilinganda ko'pfunksional benzimidazol molekularida metall bilan protonlanish va koordinatsion bog'lanishning hosil bo'lishi geterotsikldagi endosiklik azot atomi orqali sodir bo'lishi isbotlandi.

2. Kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali ko'pfunksional ligand molekularining elektron, geometrik tuzilishlari, energetik parametrlari hamda nazariy koordinatsion ehtimollik aniqlandi va kompleks hosil bo'lish jarayonida ligandlar 2-amino-1-metilbenzimidazol (L^1), N,N'-bis(1-metil-1H-benzo[d]imidazol-2-il)metandiamin (L^2), 3-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)propan-1-ol (L^3), 5,6-dimetilbenzimidazol (L^4), 2-metil-5-nitrobenzimidazol (L^6), 5-nitrobenzimidazol (L^7) i 5-amino-1H-benzo[d]imidazol-2-tiol (L^8) lar imidazol halqasidagi endo-azot atomi hisobiga monodentatlikni, 2-atsetilaminobenzimidazol (L^5) esa imidazol halqasidagi endo-azot va karbonil guruhidagi kislorod atomlari hisobiga bidentatlikni namoyon etishi taklif qilindi.

3. Kompleks birikmalarning termik barqarorliklari aniqlanib, termik parchalanish mahsulotlari identifikatsiya qilindi hamda L^2 bilan kompleks birikmalarda termik barqarorlik asidoligandlar $NO_3^- < Ac^- < SO_4^{2-} < Cl^-$ va metallar $Co(II) < Cu(II) < Ni(II)$ qatorida ortib borishi ko'rsatildi.

4. Ilk bor RSA yordamida 3 ta ligand molekularining (L^3 , L^6 , L^8) hamda 3 ta oniyli ionli assotsiatlarining ($[L^3H] \cdot NO_3$, $[L^6H] \cdot NO_3$ va $[L^7H] \cdot HSO_4$) molekulyar hamda kristall tuzilishlari aniqlandi va Xirshfeld sirt tahliliga ko'ra,

molekulaning protonlanishi va qarama-qarshi ionlarning mavjudligi kompleksni arxitekturasidagi vodorod bog‘lari hamda $\pi-\pi$ steking hissasining sezilarli darajada oshishiga olib kelganligi isbotlandi.

5. Birinchi marta RSA yordamida $[ML_nA_2] \cdot mH_2O$ ($n=1-2$, $m=0-1$; $M=Co(II)$, $Cu(II)$, Zn , Cd ; $A=Ac^-$, Cl^- , I^-), $[CdL^1_3(SO_4)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ va $[CdL^1_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ tarkibli L^1 hamda L^3 ning 13 ta komplekslarining molekulyar va kristall tuzilishlari aniqlandi, stereokimyoviy, elektron ta’sirlar va metall ion radiusiga bog‘liq holda $[CdL^1_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$, $CdL^1_3(SO_4) \cdot 3H_2O$ oktaedr, $[CuL^1_2Ac_2]$, $[CdL^1_2Ac_2] \cdot H_2O$ qiyshiq oktaedr, $[ZnL^1_2Ac_2]$ qiyshiq tetraedr va $[CoL^1_2Ac_2] \cdot H_2O$, $[ZnL^1_2Ac_2] \cdot H_2O$, $[CdL^1_2Cl_2]$, $[CdL^1_2I_2]$ tetraedr koordinatsion birikmalari, shuningdek, ichki sferali $[CoL^3_2Cl_2]$ va tashqi sferali $[CuCl_4](L^3+H)_2$ oniyli tetraedr konfiguratsiyaga ega komplekslari hosil bo‘lishi isbotlandi.

6. $[VOL^1(AcAc)_2]$ kompleksi sis- konfiguratsiyaga ega bo‘lib, elementar yacheykada 2 ta optik izomer ratsemtat hosil qilganligi va Chugayevning sikl qoidasi hamda xelat effekti hisobiga barqaror qiyshiq oktaedr qurshovli kompleks hosil qilishi aniqlandi va $[V_4O_{12}](L+H)_4 \cdot 6H_2O$ oniyli kompleksi kreslo konformatsiyasidagi siklik tetraoksovanadat anioni hamda protonlangan benzimidazolium kationidan iborat bo‘lib, ushbu kompleks yo‘naltirilgan holatda aralash metalli kompleks birikmalarning templant sintezini amalga oshirishda shablon vazifasini o‘tashi mumkinligi tavsiya qilindi.

7. Spektroskopik tahlillar yordamida aralash metalli komplekslarda ligand molekulasida imidazol halqasining azot atomi orqali markaziy atomga monodentat koordinatsiyalanganligi, bunda $[V_4O_{12}]^{4-}$ siklovanadat anioni tetradentat ko‘prik sifatida ishtirok etganligi va bir vaqtning o‘zida aminobenzimidazol hosilalari metall komplekslarining ikkita fragmentini bog‘laganligi ko‘rsatildi.

8. Ligandlarning nazariy farmakologik faolliklari (Pass (online) dasturi) baholanib, L^1 saratonga va teridagi qichima toshmasiga, L^6 , L^7 lar yallig‘lanishga, L^8 tion holatida esa o‘simtarga qarshi xossalari yuqori ekanligi, L^1 ning $V(IV)$, $V(V)$ bilan geteroligandli va aralash metalli kompleks birikmalarida esa L^1 da kuzatilmagan virusga qarshi (A gripp), antioksidant, antiishemik, antidiabetik xossalarni namoyon qilishi hamda kompyuterda prognozlash (Protox dasturi) orqali sintez qilingan kompleks birikmalar kam zaharli ekanligi ko‘rsatildi, shuningdek, *in silico* usulida farmokinetik parametrlar (ADME dasturi (absorbtsiya, tarqalish, metabolizm, chiqarish)) aniqlanib, L^1 , L^3 , L^4 , L^5 , L^7 va uning komplekslari yaxshi so‘rilishi, qon miya to‘sig‘iga kirib borishi, P-gp glikoprotein substratlari emasligi jihatidan eng istiqbolli birikmalar sifatida tavsiya qilindi.

9. L^1 va L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV tarkibli metall komplekslar “Navoiy konmetallurgiya kombinati” AJ da metall korroziyasini keltirib chiqaruvchi *Acidithiobacillus ferrooxidans* bakteriyasiga qarshi ingibitor sifatida amaliyotda qo‘llash bo‘yicha, shuningdek, DS-3 nomli preparat qishloq xo‘jaligida bug‘doyni o‘sishi uchun samarali stimulyator sifatida tavsiya etildi.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

РАХМОНОВА ДИЛНОЗА САЛАМОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОГО ДИЗАЙНА И
НАПРАВЛЕННОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ГОМО- И
ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ, СМЕШАННОМЕТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗИМИДАЗОЛОВ**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА НАУК (DSc)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент – 2025

Тема диссертации доктора химических наук (DSc) под номером зарегистрирована B2021.2.DSc/K104 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан

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.ziynet.uz.

Научный консультант: Кадилова Зухра Чингизовна
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Умаров Бако Бафаевич
доктор химических наук, профессор
Ибрагимов Азиз Бахтиярович
доктор химических наук, профессор
Касимов Шерзод Абдузаирович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «20» февраля 2025 г. в 14⁰⁰ 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 № 9). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+998 24) 246-53-21.

Автореферат диссертации разослан «3» 02 2025 г.

(протокол рассылки № 3 от «1» 02 2025 г).


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


Н.Х. Кутлимуротова
Ученый секретар Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор


Ш.А. Кадилова
председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор

Введение (аннотация диссертации доктора наук DSc)

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день координационные соединения широко используются в медицине как противомикробные, противовирусные, антибактериальные, противоопухолевые, противопростудные и антигельминтные средства, в сельском хозяйстве как гербициды, фунгициды, инсектициды, стимуляторы роста, а также как ингибиторы коррозии в химической промышленности. Вследствие синергизма использование гомо-, гетеролигандных и смешаннометалльных комплексных соединений на основе некоторых d-биометаллов и полифункциональных производных бензимидазола имеет большое практическое значение для улучшения биоактивности, безопасности, эффективности стимуляторов роста и коррозионного действия ингибиторов.

В мире проводится множество исследований по оптимизации условий синтеза биологически активных веществ и ингибиторов коррозии высокоэффективного комплексного действия. В связи с этим изучение влияния заместителей при синтезе металлокомплексов гетероциклических соединений, различных методов координации, внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий позволяет моделировать активные центры соединений, транспортировать и хранить металлы при производстве новых веществ, заменяющих природные аналоги на менее токсичные и экологически безопасные. Большое научное значение имеет проведение широкомасштабных исследований по синтезу, условиям получения, молекулярному и кристаллическому строению, физико-химическим свойствам и определению биологической активности гомо-, гетеролигандных и смешаннометалльных комплексных соединений лигандов, содержащих несколько различных функциональных групп.

В нашей Республике в целях развития химической промышленности особое внимание уделяется производству новых видов стимуляторов роста растений и ингибиторов коррозии, отвечающих современным требованиям. В связи с этим принимаются масштабные меры по разработке методов синтеза отечественных импортозамещающих препаратов, 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»¹. В связи с этим, в частности, важным является создание экономически эффективных и экологически чистых технологий производства стимуляторов роста растений на основе местного сырья, синтез новых высокоэффективных комплексных соединений и использование их в качестве ингибиторов для предотвращения коррозии металлов.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

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 12 августа 2020 года № ПП-4805 «О мерах по повышению качества непрерывного образования и научной результативности в области химии и биологии», 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 другими нормативными правовыми документами и актами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

Обзор зарубежных исследований по теме диссертации³.

Научные исследования, направленные на синтез и определение структуры комплексов с биометаллами, выявление взаимосвязи «состав – структурный дизайн – функционализация», осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе: в Институте неорганической химии Аахенского университета (Германия), Гейдельбергском Университете (Германия), Университете Токио (Япония), Университете Пекина (Китай), Индийском технологическом институте Бомбея (Индия), Массачусетском технологическом институте (США), Оксфордском университете (Великобритания), Институте химии и материалов Лиона (Франция), Московском государственном университете (Россия), Томском государственном университете (Россия).

В результате исследований по изучению строения комплексов бензимидазолов с биометаллами и их биологической активности, в мире получен ряд результатов, в том числе: осуществлен синтез хелатных комплексов металлов, определены их пространственная структура и плотность заряда (Институт неорганической химии Аахенского университета, Германия); проведены исследования в области координационных соединений, связанные с синтезом и функционализацией d-металлов, в частности, выявлены механизмы взаимодействия между металлами и бензимидазольными лигандами, а также их каталитическая

2 Обзор международных научных исследований по теме диссертации подготовлен на материалах <http://www.scholar.google.com>, <http://www.sciencedirect.com> и других источников.

активность в определенных реакциях (Гейдельбергский Университет, Германия); синтезированы металлокомплексы на основе бензимидазолов, установлены молекулярные и кристаллические структуры, а также каталитическая активность (Университет Токио, Япония); изучены механизмы активации металлами и их роль в катализе металлокомплексами с бензимидазольными лигандами (Университет Пекина, Китай); проводятся работы по анализу каталитической активности и способности активировать углеводороды, с целью создания эффективных катализаторов (Индийский технологический институт Бомбея, Индия); проведен синтез новых каталитических металлокомплексов, включая использование производных бензимидазолов в качестве лигандов, синтезированы гомо- и гетеролигандные комплексы d-металлов (Массачусетский технологический институт, США); активно изучаются структуры таких комплексов, их электронные свойства и поведение в различных экологических средах (Оксфордский университет, Великобритания); получены новые металлокомплексы на основе производных бензимидазолов, осуществляется синтез и функционализация металлокомплексов с производными бензимидазола для использования их в органическом синтезе и катализе (Институт химии и материалов Лиона, Франция); проведены исследования, которые включают теоретическое моделирование с использованием методов квантовой химии, молекулярной динамики и экспериментальные работы (Московский государственный университет, Россия); получены комплексы с бензимидазольными лигандами для создания новых материалов и катализаторов (Томский государственный университет, Россия).

В мире по металлокомплексам на основе полифункциональных бензимидазолов, повышению их биологической и каталитической активности осуществлен ряд исследований, в том числе, по нижеследующим приоритетным направлениям: определение факторов, контролирующих координацию лигандов к центральному катиону металла в комплексах; синтез биоактивных устойчивых хелатных соединений со смешанными лигандами; получение биологически активных веществ на основе комплексных соединений и определение механизма действий; разработка экологически чистых, дешевых по себестоимости и высокоэффективных при низких концентрациях препаратов.

Степень изученности проблемы. В мире широко проводятся исследования по синтезу, изучению состава, строения, термической стабильности, электронного строения, реакционной и биологической активности металлокомплексных соединений гетероциклических органических лигандов с ионами переходных металлов, чему посвящены научные изыскания L.Oehlers, C.L.Mazzitelli, M.Haghverdi, M.N.Haghighi, C.Xi, R.B.Guerra, B.F.Li, D.C.Zhong, D.C. Zhong, X.Y. Li, C.Miao, C.S. Hawes, Q.Li, M.Tlahuextl, R.Feng и других известных ученых. По данным анализа Кембриджской кристаллографической базы данных (Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC), 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 (Молдова), В.И.Пехньо (Украина), Г.В. Цинцадзе (Грузия). Учеными проанализирован ряд исследований по установлению структуры, состава, свойств и биологической активности комплексных соединений, в рамках теории строения координационных соединений разработан подход к молекулярному дизайну надмолекулярных и полимерных комплексных соединений.

В Узбекистане изучением координационных соединений занимаются ученые школы академиков Парпиева Н.А., Ибрагимова Б.Т., профессоров Шарипова Х.Т., Азизова Т.А., Умарова Б.Б., Шабилалова А.А., Тураева Х.Х., Кадировой Ш.А., З.Ч.Кадыровой и Ш.Ш.Даминовой.

Вместе с этим, анализ литературных источников значительного количества данных по металлокомплексам переходных металлов с гетероциклическими органическими лигандами указывает, что комплексные соединения d-металлов с производными бензимидазола сравнительно мало изучены. В этой связи синтез координационных соединений производных бензимидазола, определение их физико-химических и биологических свойств представляет особый научный интерес.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальному проекту Национального университета Узбекистана по теме ОТ-Ф7-45 «Направленный синтез координационных соединений металлов с новыми гетероциклическими полифункциональными биологически активными лигандами с заданной структурой полиэдра и функциональностью для использования в сельском хозяйстве и медицине» (2017-2020 гг.).

Цель исследования: состоит в определении закономерностей направленной функционализации и структурного дизайна гомо- и гетеролигандных, смешаннометалльных комплексов производных бензимидазола с d-металлами.

Задачи исследования: для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

разработка методик синтеза новых лигандов и металлокомплексов на основе производных бензимидазолов;

анализ электронного строения, структуры лигандов и конкурентной реакционной способности квантово-химическими и рентгеноструктурными методами анализа;

синтез гомо- и гетеролигандных комплексов с хлоридами, йодидами, нитратами, ацетатами, сульфатами и ацетилацетонатами V(IV), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II);

темплатный синтез смешаннометаллических комплексных соединений солей Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и NH_4VO_3 с производными аминобензимидазолов;

определение состава, строения и свойств синтезированных соединений совокупностью физико-химических методов исследования и компьютерным прогнозированием;

установление зависимостей влияния электронодонорных и электроноакцепторных функциональных заместителей в молекулах лигандов, природы ацидолигандов и ионов биометаллов на физико-химические и другие свойства синтезированных соединений;

определение возможных областей применения синтезированных соединений и выявление биологической активности и токсичности некоторых комплексов производных бензимидазолов.

Объектами исследования являются производные бензимидазола и их комплексные соединения с солями переходными металлов – V(IV,V), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn и Cd.

Предмет исследований: состав, структура, индивидуальность, физико-химические и функциональные свойства комплексных соединений гетероциклических органических лигандов с переходными металлами.

Методы исследования: элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия с энерго-дисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом (SEM-EDX), дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноструктурный анализ (РСА), электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), масс-спектрометрия, ИК- и ПМР-спектроскопия, современные квантово-химические методы расчета и методы машинного поиска и прогнозирования активности.

Научная новизна исследований заключается в следующем:

впервые синтезированы 100 новых гомо-, гетеролигандных и смешаннометалльных комплексных соединений d-металлов с производными бензимидазола - 2-амино-1-метилбензимидазол (L^1), N,N'-бис(1-метил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метандиамин (L^2), 3-(1H-бензо[d] имидазол-2-ил)пропан-1-ол (L^3), 5,6-диметилбензимидазол (L^4), 2-ацетиламинобензимидазол (L^5), 2-метил-5-нитробензимидазол (L^6), 5-нитробензимидазол (L^7) и 5-амино-1H-бензо[d]имидазол-2-тиол (L^8);

определены состав, строение, физико-химические свойства синтезированных новых комплексных соединений хлоридных, нитратных, ацетатных солей Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn и Cd с L^{1-7} в соотношении M:L 1:2, сульфатных солей Co(II), Cu(II) и Cd с L^1 в соотношении M:L 1:3, закономерности координации ионов металлов с донорными атомами лигандов и полученные результаты подтверждают соответствие взаимосвязи «состав – структура – свойства»;

впервые доказана кристаллическая и молекулярная структура новых соединений: нитратного и сульфатного аддукта L^3 , L^6 , L^7 , тетраэдрическое строение ацетатных комплексов Co(II) и Zn (II) с L^1 , искаженно-октаэдрическая структура ацетата Cu(II) с L^1 и октаэдрическое строение

ацетата, сульфата, нитрата Cd(II) с L^1 , октаэдрическое и тетраэдрическое строение V(IV, V) с L^1 , тетраэдрическое строение хлоридных и йодидных комплексов Cd(II) с L^3 ;

впервые методом рентгенструктурного анализа установлены структуры новых ониевых соединений $[L^3H] \cdot NO_3$, $[L^6H] \cdot NO_3$, $[L^7H] \cdot HSO_4$, линейных $[CuL^1_2] \cdot CH_3CO$, тетраэдрических $[V_4O_{12}](LH)_4 \cdot 6H_2O$, $[CoL^1_2(CH_3COO)_2]$, $[ZnL^1_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$, $[CdL^1_2Cl_2]$, $[CdL^1_2I_2]$, $[CoL^3_2Cl_2]$, искаженно тетраэдрических $[ZnL^1_2(CH_3COO)_2]$, $[CuCl_4](L^3H)_2$, октаэдрических $[CdL^1_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$, $CdL^1_3(SO_4) \cdot 3H_2O$ и искаженно октаэдрических $[CuL^1_2(CH_3COO)_2]$, $[VOL^1(AcAc)_2]$ комплексов;

структурно установлено, что в 2 полиморфных комплексах $[CuL^1_2(CH_3COO)_2]$ меди из-за влияния стереохимических и электронных эффектов наблюдается удлинение связи металл-ацидолиганд в аксиальном положении вследствие эффекта Яна-Теллера, образуются моно и димерные комплексы с sp^3d^2 гибридизацией, координационным числом КЧ=6 и искаженно октаэдрическим строением;

установлена зависимость термических свойств новых синтезированных комплексов от природы металла и ацидолиганда, доказана термическая устойчивость комплексных соединений L^2 увеличивается в ряду ацидолигандов $NO_3^- < Ac^- < SO_4^{2-} < Cl^-$ и металлов $Co(II) < Cu(II) < Ni(II)$;

впервые расшифрована кристаллическая структура 3 лигандов и 18 новых комплексов. Установлены закономерности геометрии координационного полиэдра, архитектуры строения кристаллов от природы и стерического эффекта ацидо- и гетероциклического лигандов, природы и электронной конфигурации металлов, кислотно-основных свойств;

впервые методом РСА однозначно подтверждено строение интермедиата $[CuL^1_2]CH_3CO$ медного комплекса 2-амино-1-метилбензимидазола с ацетальдегидом при каталитическом окислении этилового спирта;

впервые для новых синтезированных соединений определены методами *in silico* потенциальные виды биологической активности, токсичность и проведена корреляция с метаболическими параметрами абсорбции, распределения, метаболизма и выведения биопрепаратов;

установлена гипогликемическая активность низкотоксичного нового ацетилацетонатного комплекса 2-амино-1-метилбензимидазола с ванадием, снижающего уровень сахара *in vivo* на 32%;

создан новый эффективный стимулятор для ускорения роста и повышения урожайности пшеницы, предложен ингибирующий механизм биокоррозии в сильно кислотных средах для новых комплексных соединений L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV .

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработанные условия и методики получения комплексов могут быть основой практических рекомендаций для целенаправленного синтеза структурно-аналогичных координационных соединений, а также для

прогнозирования свойств и строения комплексных соединений переходных металлов с производными бензимидазолов;

результаты квантово-химического расчета, физико-химического анализа могут быть использованы при чтении лекций, проведении практических и лабораторных работ по курсам «Неорганическая химия», «Кристаллохимия»;

установлена специфичность во взаимосвязи физико-химических свойств (тип соединения, природа центрального иона, координация гетероатомных лигандов) и биологической, ингибирующей и каталитической активностью синтезированных комплексов и выявлены условия их синтеза;

установленная гипогликемическая активность синтезированных комплексных соединений указывает на возможность их использования при разработке препаратов для лечения сахарного диабета;

создан стимулятор, ускоряющий созревание и увеличивающий урожайность сельскохозяйственных растений;

выявлена ингибирующая коррозию активность смешаннометалльных комплексов ванадия с медью и цинком.

Достоверность результатов исследований. В диссертационной работе использованы совокупность экспериментальных методов – элементный, энерго–дисперсионный рентгенофлуоресцентный (ЭДХ), дифференциально–термический (ДТА), рентгенофазовый (РФА), рентгеноструктурный (РСА) анализ, ИК-, ПМР-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), масс-спектрометрия (МС) в сочетании с современными теоретическими квантово–химическими вычислениями и методами компьютерного прогнозирования.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в направленном синтезе гомо-, гетеролигандных и смешаннометалльных металлокомплексных соединений с бензимидазольными производными d-металлов V(IV,V), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn и Cd, для которых были установлены молекулярные и кристаллические структуры, геометрия координационного полиэдра, которая зависят от природы и стерического влияния кислотных и гетероциклических лигандов в архитектуре кристаллической структуры, природы и электронной конфигурации металлов и кислотно-основных свойств.

Практическая значимость результатов исследований состоит во включении кристаллографических данных лигандов 5-амино-1H-бензимидазол-2(3H)-тиона, 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)пропан-1-ола, нитратной соли 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)пропан-1-ола, комплексов ацетилацетоната VO(II), ацетата Cu(II), сульфата Cd с 2-амино-1-метилбензимидазолом в Кембриджскую международную базу и создании эффективного стимулятора роста и урожайности сельскохозяйственных растений. Комплекс меди с 2-амино-1-метилбензимидазолом проявляет алкогольдегидрогеназный каталитический механизм окисления этанола. Гомо- и гетерометаллические комплексы d-металлов с производными

бензимидазола предложены в качестве высокоэффективных ингибиторов биокоррозии *Acidithiobacillus ferrooxidans* в сернокислотных средах.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу и изучению физико-химических и биологических свойств новых биологически активных металлокомплексных соединений с солями d-металлов:

внедрен в практику стимуляторный препарат ДС-3 на площадях фермерских хозяйств Ташкентской области (справка Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистана 02/021–2930 от 15 сентября 2020 года). В результате применения стимулятора ДС-3 происходит ускорение прорастания пшеницы на 3–4 дня, сокращение срока созревания на 9–11 дней, увеличения урожайности на 9 %;

металлокомплексы L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV , содержащие 2-амино-1-метилбензимидазол, внедрены в практику ООО «Навоийского ГМК» (справка «Навоийский ГМК» от 06 ноября 2024 года № 3/01–01–07/688). В результате появилась возможность сократить степень биокоррозии в металлических конструкциях и устройствах и эффективно решать проблемы биокоррозии с сокращением прямых затрат до 30%;

результаты рентгеноструктурного анализа 5 новых соединений депонированы в Кембриджской базе структурных данных (The Cambridge Crystallographic Data Center, <https://www.ccdc.cam>, депозит CCDC № 2143895, 2142658, 2142657, 2394328, 2394331). Результаты расшифровки кристаллической структуры химических соединений, позволили использовать полученную информацию при получении аналогичных соединений заданного строения и свойств;

синтезированные комплексные соединения были использованы для разработки направленного синтеза металлокомплексов соединений, определения строения и свойств в фундаментальном в проекте Ф7-09 “Юқори тармоқланган полимер матрицага N,O,P,S – полифункционал лигандларни иммобиллаш орқали металлар учун нанокпозицион сорбентларни мақсадли олишнинг назарий асослари” (справка 89/06-1185 Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан от 25 декабря 2020 года). В результате выявлены возможности получения новых комплексов с аналогичным пространственным строением и свойствами.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 15 международных и 13 республиканских научных-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 45 научных работ, из них 17 научных статей, в том числе 11 в Республиканских и 6 в международных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертации доктора химических наук (DSc).

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 194 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, ее важность и необходимость решения проблемы, приводятся цели и задачи научно-исследовательской работы, объекты и предмет исследования, а также соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и техники в Республике Узбекистан, излагается научная новизна и практическая значимость работы, сделаны выводы о перспективах внедрения результатов научно-исследовательской работы, а также представлена информация о структуре диссертационной работы и опубликованных работах по научно-исследовательской работе.

В первой главе диссертации **«Комплексы металлов с функциональными производными бензимидазола: от структуры к применению»** в основном представлены данные о комплексообразующих полифункциональных лигандах и их значении, синтезе и анализе производных бензимидазола, а также сравнительный анализ литературы. Проанализированы научные источники по синтезу, строению и свойствам комплексных соединений ионов некоторых d-металлов с производными имидазола. Также представлен обзор литературы по исследованию смешаннометалльных комплексных соединений полифункциональных гетероциклических лигандов. На основе анализа информации литературы были определены цели и задачи диссертации.

Во второй главе диссертации **«Синтез комплексных соединений производных бензимидазола с d-биометаллами»** 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 в качестве лигандов использовали 2-амино-1-метилбензимидазол (L^1), N,N'-бис(1-метил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метандиамин (L^2), 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)пропан-1-ол (L^3), 5,6-диметилбензимидазол (L^4), 2-ацетиламинобензимидазол (L^5), 2-метил-5-нитробензимидазол (L^6), 5-нитробензимидазол (L^7) и 5-амино-1H-бензо[d]имидазол-2-тиол (L^8).

В третьей главе диссертации под названием **«Исследование конкурентной реакционной способности в зависимости от структурных особенностей синтезированных производных бензимидазола»** были проведены спектроскопический анализ состава и строения синтезированных лигандов, содержащих электронодонорные и электроноакцепторные заместители (амино-, ацетил, нитро, метил) в различных положениях бензимидазольного ядра. Подробно исследована с помощью квантово-

химических расчетов реакционная способность донорных центров в молекулах полифункциональных лигандов.

Методом DFT определены электронные структуры многофункциональных лигандов и их предпочтительные электронодонорные центры для координации ионов d-металлов. Путем анализа значений заряда и локализации ВЗМО определены потенциальные активные центры координации: в имидазольном кольце донорными ими оказались атомы азота (N) (-0,565e), (-0,542e), (-0,504e), (-0,586e), атомы кислорода карбонильной группы (-0,479e), атомы серы тионовой группы (-0,259e) и атом кислорода (O) OH-группы (-0,541e). Несмотря на высокий отрицательный эффективный заряд экзо-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 монодентатность в реакциях комплексообразования (рис. 1).

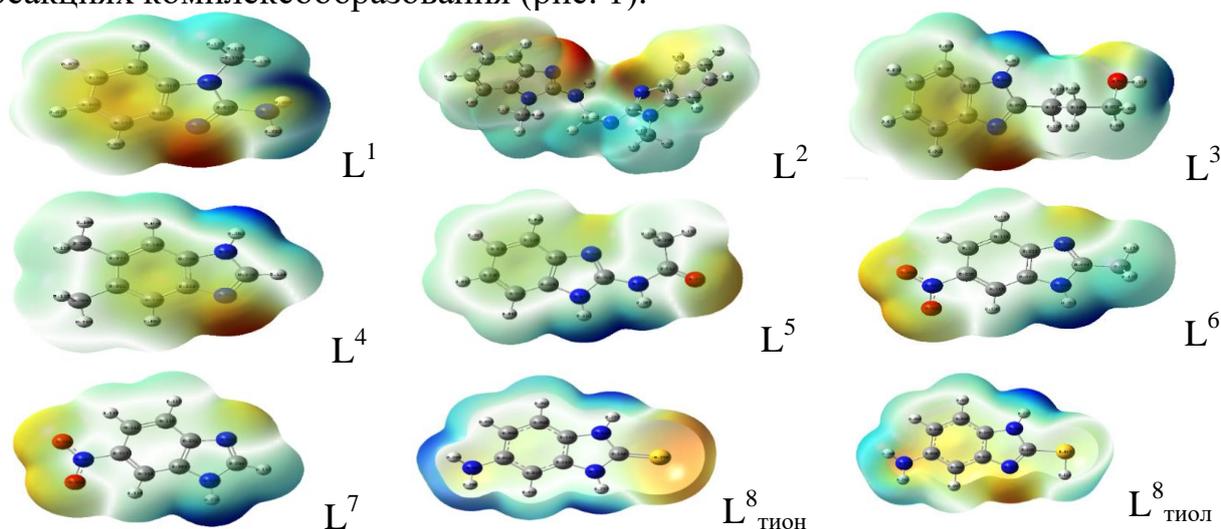


Рис. 1. Геометрическая структура и карты электростатического потенциала лигандов, рассчитанные методом 6-311G (d,p) на основе DFT/B3LYP

Отрицательные красные области карт электростатического потенциала (MEP) связаны с нуклеофильной реакционной способностью, а положительные области (синие) связаны с электрофильной (рис.1). Отрицательные (красные) области в L^1 - L^8 локализуются вокруг атома азота имидазольного кольца, а положительные области (синие) – вокруг атома водорода. Следовательно, ионы металлов с электрофильными свойствами преимущественно взаимодействуют с атомами азота 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 сконцентрировано в центре молекулы (рис. 1).

При сравнении геометрических величин по данным РСА и квантово-химических расчетов выявлена согласованность расчетных и экспериментальных данных.

В третьей главе диссертации под названием «Структурные особенности гомо- и гетеролигандных металлокомплексов с производными бензимидазола» синтезированные ионы гомо- и гетеролигандных металлокомплексов и их физико-химические свойства были проанализированы с использованием современных методов исследования, таких как SEM-EDX, ИК-спектроскопия, ДТА, РФА и РСА.

Впервые с помощью РСА доказана молекулярная и кристаллическая структура трех новых гетероциклических лигандов на основе бензимидазола (рис. 2, табл. 1). Кристаллографические данные депонированы в CCSD с соответствующими депозитными номерами.

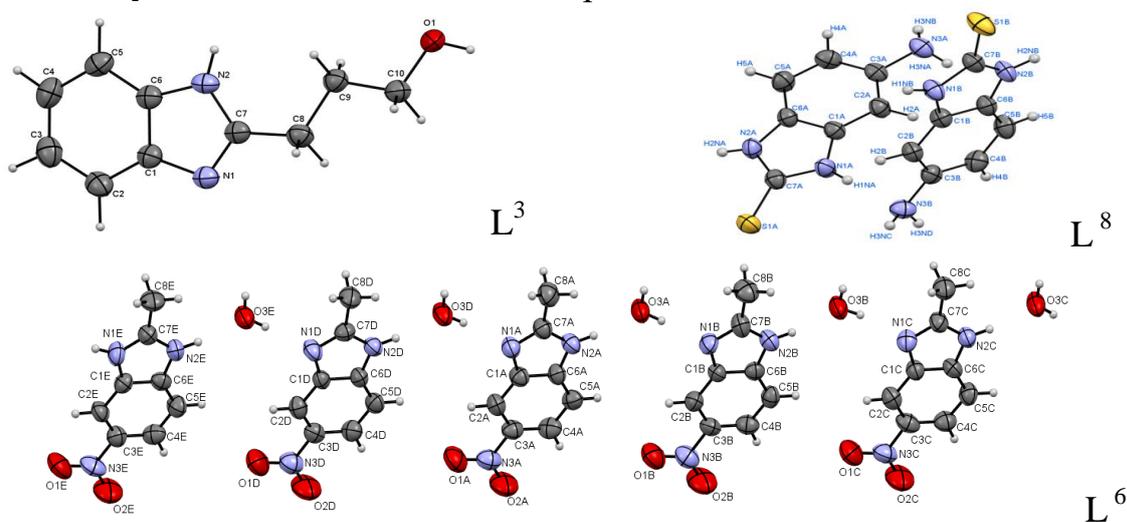


Рис. 2. Кристаллическая структура лигандов

Молекула L^3 имеет плоское строение и длины связей в бензимидазольном фрагменте выравниваются, вследствие делокализации электронной плотности по циклу. Некоторое различие длин связей C-N (C6-N2 1.376(3), N2-C7 1.352(3), N1-C1 1.393(3), N1-C7 1.322(3) Å) обусловлено участием атомов азота в межмолекулярных взаимодействиях, но в целом длины связей соответствуют стандартным значениям. В кристалле молекулы L^3 связаны водородными связями O–H...N и N–H...O и слабыми взаимодействиями C3–H...C3 (π), которые укрепляют 3D сетчатую структуру.

Таблица 1

Кристаллографические данные лигандов

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	α , °	β , °	γ , °	V, Å ³	Z	Пространственная группа	Сингония
L^3	5.852(2)	12.437(3)	12.444(3)	90	90	90	905.7	4	P2 ₁ /n	Орторомб.
L^6	7.9222(5)	13.1172(7)	22.8411(12)	104	95	94	2272.4(2)	10	P1	Триклин.
L^8	16.1179(14)	11.8796(11)	16.5649(15)	90	92	90	3169.9(5)	16	C2/c	Моноклин.

Независимая структурная единица структуры L^6 состоит из 5 молекул лиганда, которые отличаются по своим геометрическим параметрам и

связаны друг с другом посредством водородных связей, т.е. молекулы можно представить, как «контактные» изомеры.

Молекула L^8 образует асимметричную единицу с двумя независимыми молекулами (А и В). Молекулы незначительно отличаются друг от друга по степени планарности: все неводородные атомы лежат в одной плоскости с точностью до $0,05 \text{ \AA}$ в молекуле А и с точностью $0,02 \text{ \AA}$ в молекуле В. Анализ строения молекулы указывает на $C=S$ таутомерную форму лиганда, что подтверждается длиной связи $C7-S1$ [$1,687(3) \text{ \AA}$ в молекуле А и $1,684(3) \text{ \AA}$ в молекуле В], равными длинами $C7-N1$ и $C7-N2$ связи [$1,345(3)$ и $1,347(3) \text{ \AA}$ в молекуле А и $1,351(3)$ и $1,349(3) \text{ \AA}$ в молекуле В], а также локализацией атомов водорода на всех атомах азота. Сумма валентных углов с центром у атома азота равна $331,5$ в молекуле А и $340,9$ в молекуле В, что указывает на пирамидальное строение.

Количественный анализ в синтезированных комплексных соединениях проводился SEM-EDX, зафиксировано большое количество пиков, характерных для ионов металлов, органических лигандов, а также изменение микроструктуры лигандов (рис. 3 а, б).

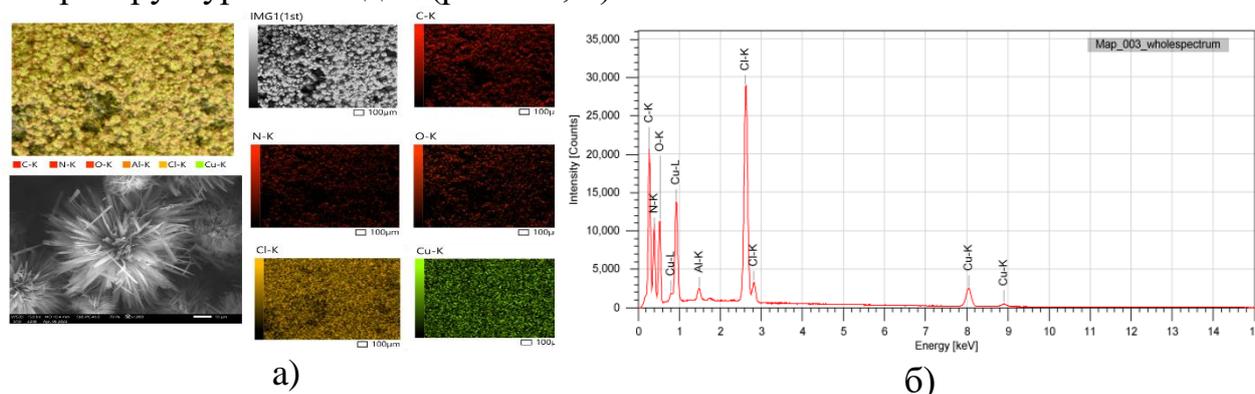


Рис. 3. Микроструктура (а) и энергодисперсионный спектр (б) комплексного соединения $[CuL^7_2Cl_2]$

Для определения характера связывания лигандов с центральным атомом были получены ИК-спектры комплексных соединений 3d-металлов с лигандами L^{1-7} (рис. 4 а, б). Характеристические полосы поглощения лежат в области $\nu(N-H)$ $3271-3257 \text{ см}^{-1}$, $\nu(C-H)$ и $3098-3082 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(C=N)$ $1628-1620 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(C=N)$ $1523-1518 \text{ см}^{-1}$, а $\delta(NH)$ $1419-1417 \text{ см}^{-1}$. Сравнивая ИК спектры L^1-L^7 и его комплексов с хлоридами, ацетатами и нитратами металлов, можно сделать вывод, что в целом наблюдается изменение полос симметричных валентных колебаний связи $C=N$, которые при переходе от L^{1-7} к комплексам смещаются в область низких частот на $6-20 \text{ см}^{-1}$ благодаря комплексообразованию (рис. 4, б). В ИК спектре комплекса валентные колебания аминогруппы остаются неизменными по отношению к свободному лиганду, имея уширенные сигналы с максимумами при 3080 и 3280 см^{-1} . Ацидолиганды располагаются во внутренней сфере комплексов и образуют молекулярно-ионные комплексы со смешанными лигандами.

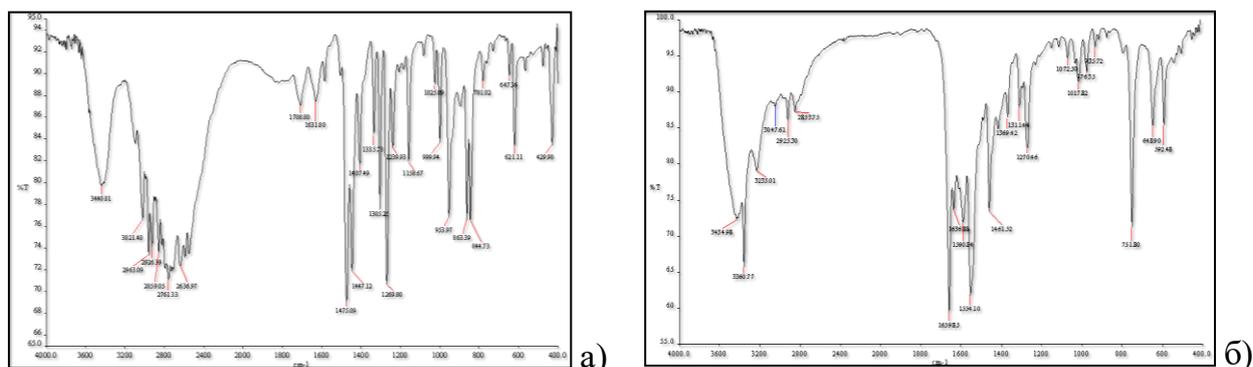


Рис. 4. ИК-спектры лиганда L⁶ (а) и его комплекса с Zn(CH₃COO)₂ (б)

Строение лигандов и их металлокомплексов было исследовано также с помощью РФА, который показал наличие на дифрактограммах пиков различной интенсивности. Анализ дифрактограмм лиганда L⁵ и его комплексов подтвердило отсутствие в них примесей исходного лиганда. Кроме того, установлено, что нитратные и ацетатные комплексы металлов изоструктурны, а сульфатные комплексы отличаются от них по структуре.

В ДТА наблюдаемые эндо- и экзо-эффекты соответствуют различным процессам: испарение влаги, кристаллизационной воды, фазовые переходы и термоокислительные деструкции. Потеря основной массы при термическом разложении всех соединений происходит в интервале температур от 100°C до 600°C (эндо- и экзоэффекты) (рис. 5 а, б). У комплексов на основе хлоридных солей металлов наблюдаются эндо-эффекты за счет потери массы при распаде бензимидазольного фрагмента комплекса в интервале температур 200–400°C. Термоэффекты при 650 и 760°C, соответственно, обусловлены образованием соответствующих солей металлов. Отсутствие эндоэффектов, соответствующих дегидратации молекул воды, свидетельствует об отсутствии молекул воды во внутренней и внешней сферах комплексов.

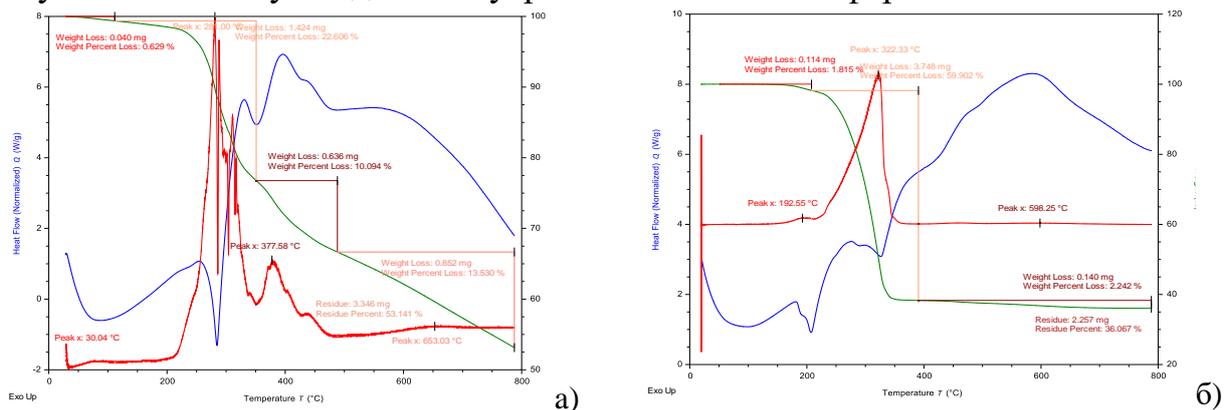


Рис. 5. Термогравиметрические кривые хлоридных комплексов Co(II) а) и Zn (б) с L⁷

На кривой нагревания [ZnL⁷Cl₂] (рис. 5б) наблюдались эндотермические эффекты при 192,55, 322,33°C и экзотермический эффект при 598,25°C. Эндо-эффект при 192,55°C соответствует начальному распаду комплексного соединения. Характер последующих эндоэффектов объясняется разрушением комплексного соединения в интервале 192–800°C и хлорид цинка (II) образуется как продукт термолиза. Установлено, что термостабильность синтезированных комплексных соединений зависит от

природы центрального иона и ацидолиганда, а в некоторых комплексных соединениях молекулы воды располагаются во внешней сфере.

Наличие в молекулах множества донорных атомов, возможность таутомерии и множество межмолекулярных взаимодействий требуют использования РСА, результаты которого включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (табл. 2). Синтезированы новые неизоморфные комплексные соединения L^1 с ацетатами Co(II), Cu(II), Zn и Cd, различные по составу и строению, методом перекристаллизации получены монокристаллы и изучена их кристаллическая структура с помощью РСА (рис. 6, табл. 3). Анализ длин связей и валентных углов молекул в комплексах с ацетатами металлов однозначно свидетельствует, что молекула L^1 находится в аминной таутомерной форме (рис. 6). Анализ геометрических параметров полиэдра металла для комплексов показывает, что в комплексе кобальта $[CoL^1_2(As)_2] \cdot H_2O$ наблюдается тетраэдрическая конфигурация центрального атома (угол L-Co-L равен $101,8^\circ$), для комплекса цинка $[ZnL^1_2(As)_2]$ – искаженно-тетраэдрическая (углы L-Zn-L варьируются от 99 до 113°), а для комплекса $[CuL^1_2(As)_2]$ координация искаженно-октаэдрическая (углы L-Cu-L варьируются от 94 до 98°). Для комплекса кадмия $[CdL^1_2(As)_2] \cdot H_2O$ увеличение радиуса иона ($r_{Co^{2+}} < r_{Zn^{2+}} < r_{Cd^{2+}}$), а также более сильное отталкивание электронов 4-d подуровня и лигандов приводит к большему расщеплению кристаллическим полем, что обуславливает искаженно-октаэдрическую конфигурацию (углы L-Cd-L находятся в пределах от 89 до 97 и от 108 до 150°) и реализацию псевдобидентатной координации ацетат-иона. Замена объемного ацетат-иона на нитрат-ион меньшего размера в структуре $[CdL^1_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ способствует уменьшению искажений координационного полиэдра (углы L-Cd-L имеют значения от 86 до 93°), а причиной имеющих искажений полиэдра является отталкивание неподеленных электронных пар атомов кислорода.

Были получены два разных комплекса ацетата цинка. Независимая структурная единица комплекса состоит из двух комплексных частиц $[ZnL^1_2(As)_2]$, которые отличаются по своим геометрическим параметрам и связаны друг с другом посредством водородных связей (рис. 6, а). Установлено, что пространственная структура комплексного соединения имеет искаженную тетраэдрическую структуру. Также по данным РСА и анализа поверхности Хиршфельда было доказано, что эти молекулы связаны друг с другом посредством внутримолекулярных водородных связей. Во втором комплексе $[ZnL^1_2(As)_2] \cdot H_2O$, молекула воды участвует в межмолекулярных водородных связях (ММВС) (рис. 6, б), что можно доказать по поверхности d_{norm} анализа Хиршфельда. В структурах всех синтезированных комплексов имеются внутримолекулярные связи (ВМВС) между аминогруппой L^1 и ацетатом. В целом, система водородных связей приводит к формированию прочных трехмерных сеток в молекуле кристалла, что обуславливает высокую термическую стабильность соединения.

Структура $[\text{CoL}^1_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ также характеризуется наличием широкой сети межмолекулярных водородных связей (ММВС). В структуре комплекса содержится одна молекула кристаллизационной воды, которая участвует в образовании ММВС и на дериватограммах имеется эндо-эффект, связанный с удалением молекулы воды.

Доказана молекулярная и кристаллическая структура полиморфных комплексных соединений $[\text{CuL}^1_2(\text{Ac})_2]$. При использовании апротонного (ацетон (рис. 6, г)) и протонного растворителя (этиловый спирт (рис. 6, д)) при синтезе комплексных соединений были получены два разных комплексных соединения ацетата меди. Анализ отпечатков пальцев по Хиршфельду комплекса из ацетона, показал, что вклад атомов $\text{H} \cdots \text{H}$ мал по сравнению с комплексом из спирта. Это объясняется большим количеством водородных связей при использовании спирта в качестве растворителя. В обоих комплексах связи $\text{Cu}-\text{O}$ вытянуты в аксиальном положении, что объясняется эффектом Яна-Теллера. Доказано, что пространственная структура комплексных соединений имеет искаженную октаэдрическую структуру.

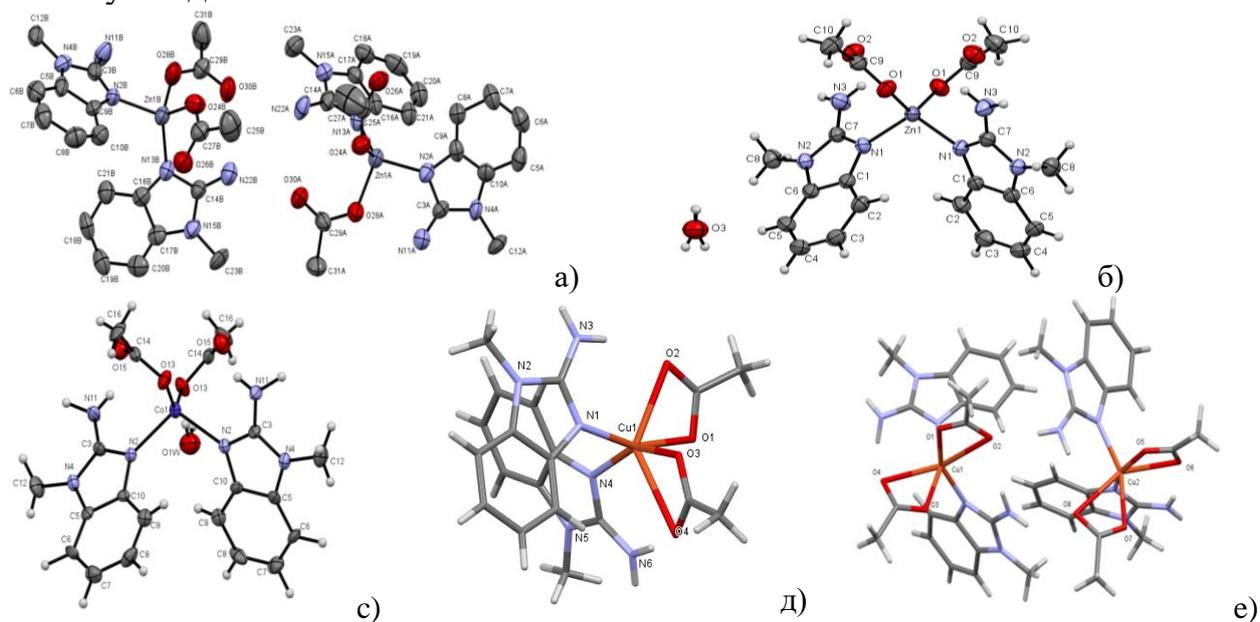
Для $[\text{CdL}^1_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается псевдо-бидентатная координация ацетата и структура включает молекулу гидратной воды, способствующую соединению димеров комплексов в ленты. В отличие от структур ацетатных комплексов L^1 в случае $[\text{CdL}^1_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ в структуру входят молекулы внутрисферной воды, нитрат координирован монодентатно, а координационный полиэдр Cd представляет собой октаэдр. В комплексе $[\text{CdL}^1_3(\text{SO}_4)\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ сульфатная группа координирована к кадмию бидентатно, а также присутствует молекула воды во внутренней сфере комплекса (рис. 6, х). Длины связей и валентные углы несколько разнятся от значений для $[\text{CdL}^1_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Лиганд координирован к кадмию через атом азота пиридинового типа ($\text{Cd1}-\text{N1}$ 2.235, $\text{Cd1}-\text{N4}$ 2.251, $\text{Cd1}-\text{N7}$ 2.260 Å). Сам лиганд находится в аминной таутомерной форме ($\text{C}-\text{NH2}$ 1.361-1.353; $\text{C}=\text{N}$ 1.339-1.331 Å), но длины связей $\text{C}-\text{N}$ несколько меньше, чем в другом сульфатном комплексе, что связано с комплексообразованием и надмолекулярной структурой. В случае хлоридных и йодидных комплексов $[\text{CdL}^1_2\text{Cl}_2]$ $[\text{CdL}^1_2\text{I}_2]$ галогенид координирован монодентатно, а координационный полиэдр представляет собой тетраэдр.

Обнаружена каталитическая активность окисления спирта в ацетальдегид комплекса меди (II) с L^1 . Выделен интермедиат $[\text{CuL}^1_2]\text{CH}_3\text{CO}$ с координационным числом 2 (рис. 6, л). При анализе его молекулярной структуры установлено, что атом меди (I) координируется через эндоциклический атом азота в имидазольном кольце, а ацетальдегид располагается во внешней сфере двухкоординированного линейного комплекса. Строение интермедиата подтверждает алкогольдегидрогеназный каталитический механизм окисления этанола.

Также изучены кристаллические и молекулярные структуры комплексов ванадия (IV) и (V) с L^1 . Стереохимическое строение однороднолигандного хелата $[\text{VO}(\text{AcAc})_2]$ создает наилучшие условия для синтеза разнолигандных

комплексов ванадия (IV) и (V) с полиидентатными азотсодержащими лигандами (L^1). Хиральные молекулы цис-комплекса $[VO(AsAc)_2L^1]$ кристаллизуются в виде рацемата в элементарной ячейке кристалла. Металлоцентр находится в немного искаженной октаэдрической сфере координации N^1O^5 , включающей O-O-донорные атомы ацетилацетоната, оксо-группу и атом азота пиридинового цикла бензимидазола. Координационная связь локализована на эндо-циклическом N-атоме и длины связи, углы в бензимидазольном лиганде практически не отличаются от аналогичных в структурах, а лиганд имеет аминную таутомерную форму (C-NH₂ 1.349(3); C=N 1.338(2) Å), где вследствие перераспределения электронной плотности в процессе комплексообразования и наличия межмолекулярных взаимодействий наблюдается некоторое отклонение в длинах связей между азотом и углеродом по сравнению со стандартными значениями.

Кристаллы комплекса $[V_4O_{12}](L^1+H)_4 \cdot 6H_2O$ состоят из комплексных анионов тетраоксиванадата и объемных протонированных катионов 2-амино-1-метилбензимидазола. На рис. 6 представлен фрагмент структуры, где ванадий в составе циклического тетраоксиванадатного аниона имеет тетраэдрическую конфигурацию. Протонирование осуществляется через эндо-циклический-азот, а для структуры характерна широкая сеть межмолекулярных водородных связей. Мостиковые концевые атомы кислорода циклооксованадата связаны с водородами при эндо- и экзо-атомах азота гетероциклов ВМВС и ММВС. Молекулы воды способствуют образованию прочного трехмерного каркаса как за счет взаимодействия атомов кислорода с протонами экзо-аминогрупп, так и с протонами соседних молекул воды.



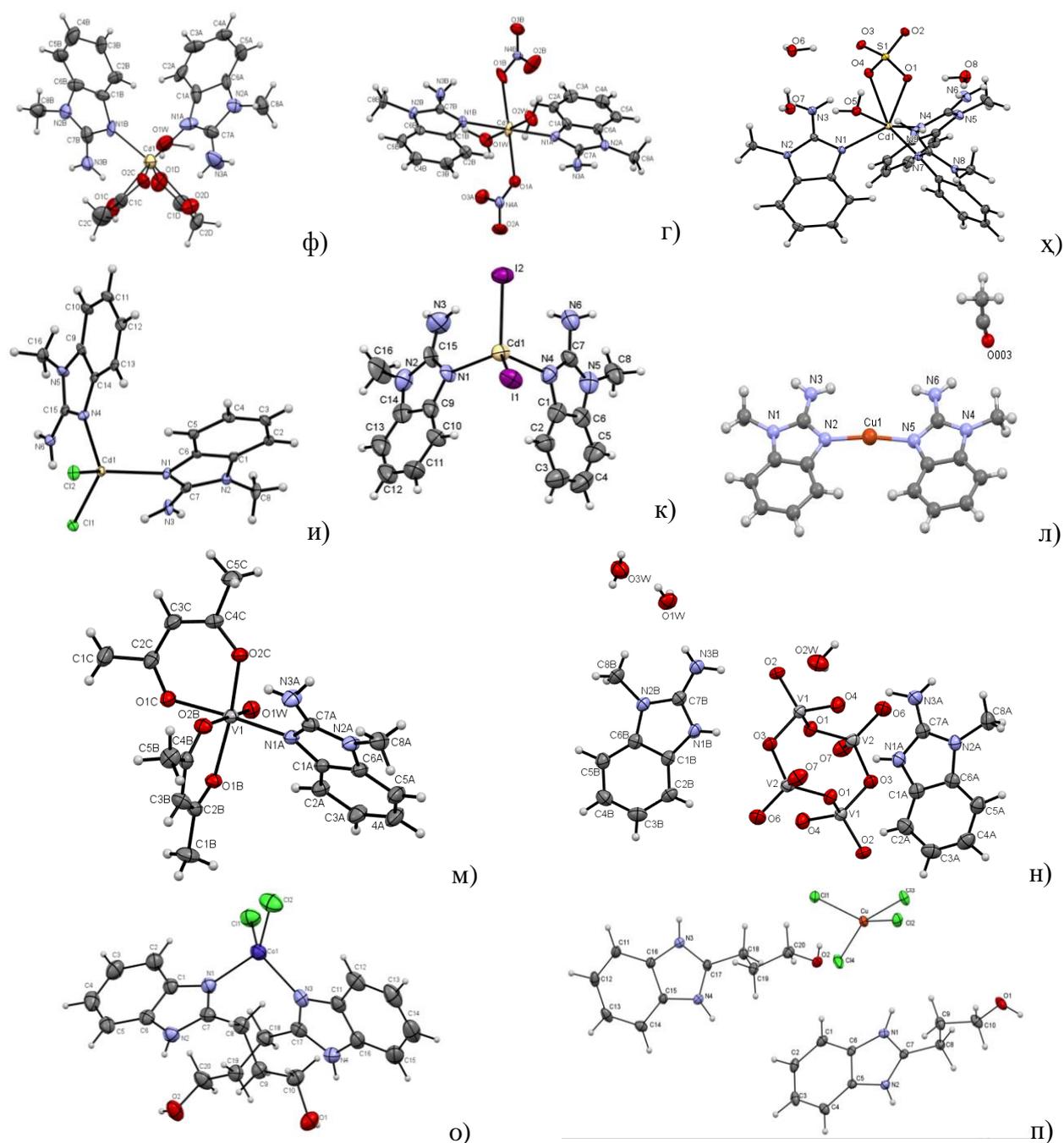


Рис.6. Кристаллические структуры: $[\text{ZnL}_2(\text{Ac})_2]$ – а, $[\text{ZnL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – б, $[\text{CoL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – с, $[\text{CuL}_2(\text{Ac})_2]$ – д, е, $[\text{CdL}_2(\text{Ac})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ф, $[\text{CdL}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ – г, $[\text{CdL}_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – х, $[\text{CdL}_2\text{Cl}_2]$ – и, $[\text{CdL}_2\text{I}_2]$ – к, $[\text{CuL}_1]\text{CH}_3\text{CO}$ – л, $[\text{VO}(\text{AcAc})_2\text{L}^1]$ – м, $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – н, $[\text{CoL}_3\text{Cl}_2]$ – о, $(\text{L}^3+\text{H})_2[\text{CuCl}_4]$ – п

Методом РСА доказано строение внутри- и внешнесферных комплексов хлоридов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с L^3 . Изучена кристаллическая структура $\text{Co}(\text{II})$ с L^3 . При комплексообразовании с более «мягкими», чем H^+ кислотами, такими как ионы Co^{2+} , характерна тетраэдрическая внутрисферная координация лиганда к металлу через пиридиновый азот. Молекулы хлора координированы внутрисферно (Co^1-Cl^2 2.240(1), Co^1-Cl^1 2.264(1)) и связаны водородными связями с OH -группой. Кобальт имеет тетраэдрическую конфигурацию ($\text{C}^7-\text{N}^1-\text{Co}^1$ 124.2(3), $\text{C}^1-\text{N}^1-\text{Co}^1$ 129.3(3), $\text{C}^{17}-\text{N}^3-\text{Co}^1$ 124.8(3),

$C^{11}-N^3-Co^1$ 129.7(3)°) (рис. 6, о). В результате анализа кристаллической структуры было доказано, что комплекс хлорида $Co(II)$ с L^3 образует внутрисферный комплекс типа Вернера и координируется с комплексообразователем через эндо-циклический атом азота в лиганде.

Таблица 2

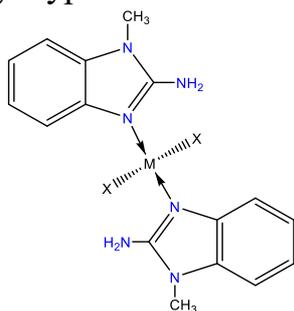
Кристаллографические характеристики изученных комплексов

Параметры	$[CoL^1_2(Ac)_2] \cdot H_2O$	$[CuL^1_2(Ac)_2]$	$[CuL^1_2(Ac)_2]$	$[CuL^1_2] \cdot CH_3CO$	$[ZnL^1_2(Ac)_2] \cdot H_2O$
$M_r / \text{гмоль}^{-1}$	489.40	952,00	476,00	399,95	495.85
a, Å	8.655(2)	15,3020 (10)	10.0457 (3)	5.91910(10)	8.5465 (3)
b, Å	17.238(3)	17,3826 (12)	15.8310 (5)	8.12620(10)	17.3500 (3)
c, Å	14.524(2)	18,4499(12)	14.0851 (4)	36.2540(6)	14.5347 (2)
α , °	90	90	90	90	90
β , °	95.63(3)	103,034(7)	98.0180 (10)	91.3660(10)	95.480(19)
γ , °	90	90	90	90	90
V , Å ³	2156.5 (7)	4781,03	2218.1	1743.31	2145.38 (9)
ρ , г/см ³	1.514	1,99	1.87	1,23	1.99
Z	4	14	4	7	9
Пр.гр	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$C2/c$
Сингония	моноклин.	моноклин.	моноклин.	моноклин.	моноклин.
Параметры	$[ZnL^1_2(Ac)_2]$	$[CdL^1_2(Ac)_2] \cdot H_2O$	$[CdL^1_2(NO_3)_2] \cdot (H_2O)_2$	$[CdL^1_3(SO_4) \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$	$[CdL^1_2I_2]$
$M_r / \text{гмоль}^{-1}$	2477.83	530.90	566.81	668,03	660.58
a, Å	15.530(2)	8.996(2)	7.428(2)	16,1380(4)	10.050 (4)
b, Å	16.317(2)	17.094(3)	8.862(2)	16,8093(5)	10.390(4)
c, Å	17.534(2)	14.475(3)	9.027(2)	11,6036(2)	11.349(5)
α , °	90	90	67.39(3)	90	96.76(3)
β , °	91.05(2)	96.35(3)	75.07(3)	109,235	107,263(4)
γ , °	90	90	83.99(3)	90	110.3(3)
V , Å ³	4442.4 (9)	2212.3 (8)	530.01 (18)	2971,97	1028.40 (8)
ρ , г/см ³	1.429	1.594	1.776	1.99	1.54
Z	2	4	2	4	4
Пр.гр	$2/m$	Cc	P1	$P2_1/c$	P1
Сингония	моноклин.	моноклин.	триклин.	моноклин.	триклин.
Параметры	$[CdL^1_2Cl_2]$	$[V_4O_{12}](L^1+H)_4 \cdot 6H_2O$	$VO(AcAc)_2L^1$	$CoL^3_2Cl_2$	$[CuCl_4] \cdot (L^3+H)_2$
$M_r / \text{гмоль}^{-1}$	477,67	481.39	412.34	482,27	559,78
a, Å	9,9398(3)	8.995(18)	8.271(10)	9.526(5)	15.388(14)
b, Å	10,0018(2)	11.367(2)	15.047(2)	14.339(5)	10.493(8)
c, Å	10,3767(2)	12.788(3)	16.108(2)	16.487(5)	16.349(17)
α , °	106,8650(10)	101.98(3)	90	90	90
β , °	94,9440(10)	105.27(3)	104.264(14)	102.26	110.806(3)
γ , °	107,4410(10)	108.08(3)	90	90	90
V , Å ³	924,763	1138.0 (4)	1942.94 (4)	2200.65	2467.77
ρ , г/см ³	1,675	1,87	1,75	1,21	1,12
Z	4	2	4	4	4
Пр.гр.	P1	P1	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Сингония	триклин.	триклин.	триклин.	моноклин.	моноклин.

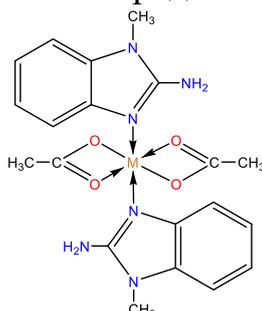
Анализ молекулярной структуры комплекса $[CuCl_4](L^3+H)_2$ показал, что он состоит из тетрахлоркупрат-анионов и протонированного катиона-лиганда. В сильно-кислой среде наблюдается образование внешнесферного комплекса $[CuCl_4](L^3+H)_2$ с протонированием атома эндоциклического азота (рис. 6). Ионы $[CuCl_4]^{2-}$ имеют искаженную тетрагональную конфигурацию с валентными углами Cl–Cu–Cl в диапазоне 95.78(7) – 140.53(9)°. Длины

связей Cu-Cl варьируются от 2.190(17) до 2.262(17) Å из-за межмолекулярных и ионных взаимодействий. В этом комплексе $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ можно рассматривать как центральный ион, который координирует вокруг себя протонированные лиганды $(\text{L}^3+\text{H})^+$ за счет электростатического притяжения и водородных связей. Наряду с ионными взаимодействиями в кристалле присутствуют ММВС N-H...Cl и O-H...Cl между анионами $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и катионами $(\text{L}^3+\text{H})^+$ и образуется сложная 3D сетчатая структура. Присутствие объемного аниона $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ нарушает планарное строение лиганда L^3 .

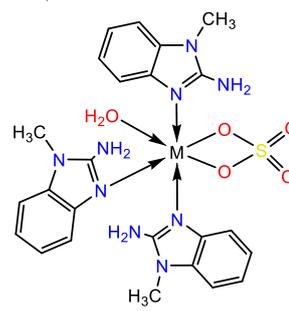
На основании совокупности физико-химических исследований структуры металлокомплексов можно представить следующей схемой:



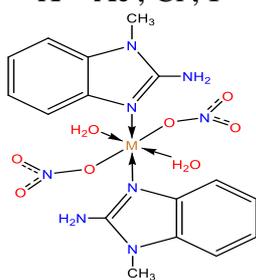
M – Co(II), Zn, Cd;
X – Ac^- , Cl^- , I^-



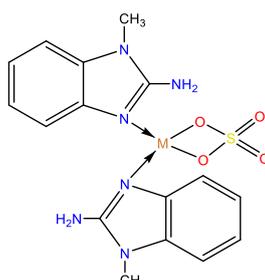
M – Cu(II), Cd;



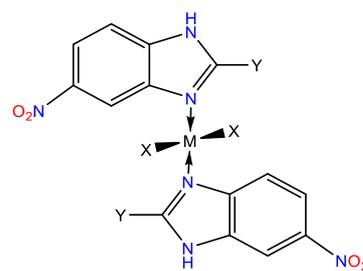
M – Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd;



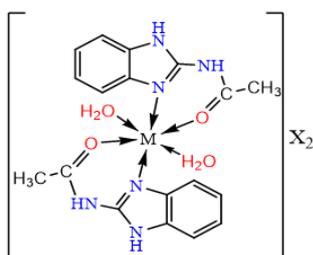
M – Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd;



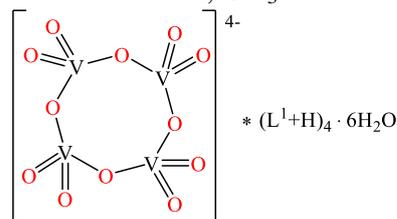
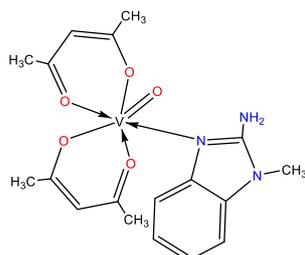
M – Zn;



M – Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn
X – Cl^- ; CH_3COO^- ; NO_3^- ;
Y – H; CH_3



X – Cl^- ; CH_3COO^- ; NO_3^- , SO_4^{2-}



* $(\text{L}^1+\text{H})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

По данным РСА и теории Пирсона для нитратных и сульфатных солей L^3 , L^6 и L^7 установлена тенденция к образованию иона бензимидазолия в результате протонирования атома азота гетероцикла в азотнокислой или сернокислой средах (рис. 7, табл. 3). При протонировании происходит нарушение плоскостного строения молекулы и изменение длин связей в гетероцикле. Включение в структуру NO_3^- приводит к изменению пространственной ориентации заместителя во втором положении гетероцикла.

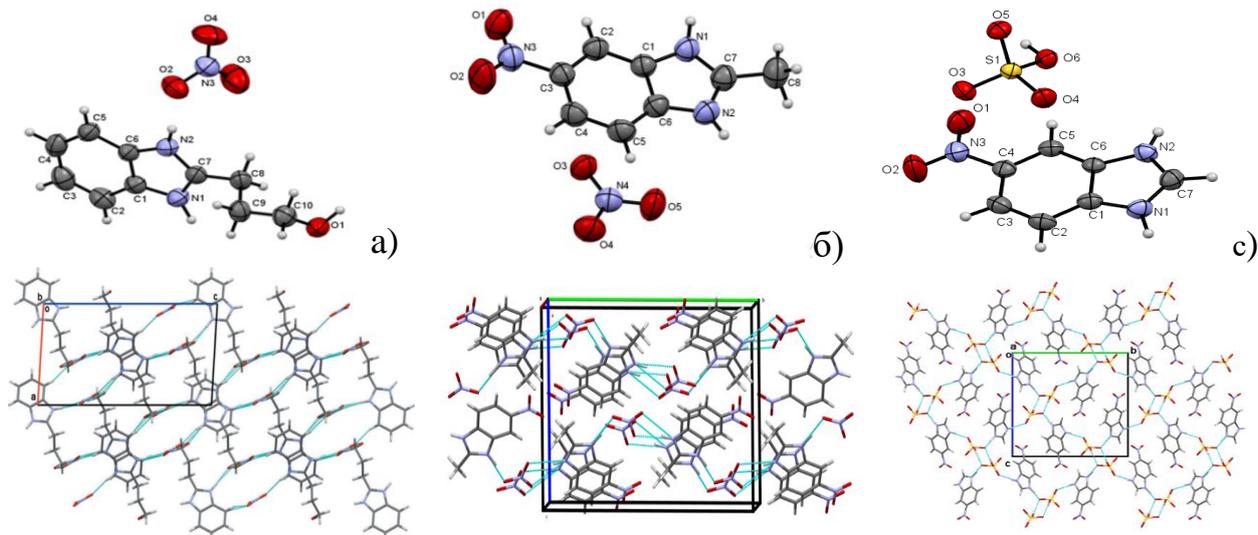


Рис. 7. Молекулярная и кристаллическая структура аддуктов $[L^3+H] \cdot NO_3$ – а, $[L^6+H] \cdot NO_3$ – б, $[L^7+H] \cdot HSO_4$ – с.

Таблица 3

Кристаллографические данные комплексных солей

Параметры	$[L^3+H] \cdot NO_3$	$[L^6+H] \cdot NO_3$	$[L^7+H] \cdot HSO_4$
a, Å	8.5100 (3)	5.53088 (13)	5.13033 (6)
b, Å	8.2525 (4)	15.4591 (7)	13.13314 (15)
c, Å	16.5130 (7)	11.8428 (3)	14.70530 (18)
α , °	90	90	90
β , °	93.760 (4)	94.088 (2)	90
γ , °	90	90	90
V, Å ³	1157.19 (9)	1010.01 (6)	990.80 (2)
ρ , г/см ³	0.91	1.16	3.21
Z	4	4	4
Пр.гр.	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Сингония	моноклин.	моноклин.	орторомбическая

Протон аминогруппы кольца в комплексе $[L^3+H] \cdot NO_3$ связан с двумя атомами кислорода нитрата посредством внутримолекулярных водородных связей. В свою очередь, два атома кислорода нитрат-иона соединяются с протонами гидроксогруппы, замещая соседнюю молекулу L^3 посредством межмолекулярных водородных связей. В этом случае атом кислорода гидроксогруппы соединяется с протонами аминогруппы другой молекулы L^3 .

Анализ поверхности по Хиршфелду оказывается эффективным для сравнения способности нейтральной молекулы L^3 и ее протонированной формы участвовать в межмолекулярных взаимодействиях разного типа (рис.8). Поверхности Хиршфельда были рассчитаны для молекул L^3 и $[L^3+H]^+$ с использованием стандартного высокого поверхностного разрешения, картированного по d_{norm} . Ярко-красные пятна наблюдаются у всех доноров и акцепторов сильных водородных связей в двух исследованных структурах, что свидетельствует об их участии в межмолекулярных взаимодействиях. Следует отметить, что ярко-красное пятно на атоме N1 в молекуле L^3 свидетельствует о способности протонироваться или участвовать в комплексообразовании с металлом.

Двумерные графики отпечатков пальцев, построенные для молекулы L^3 и $[L^3+H]^+$ показывают, что водородные связи сильнее в структуре азотнокислой соли.

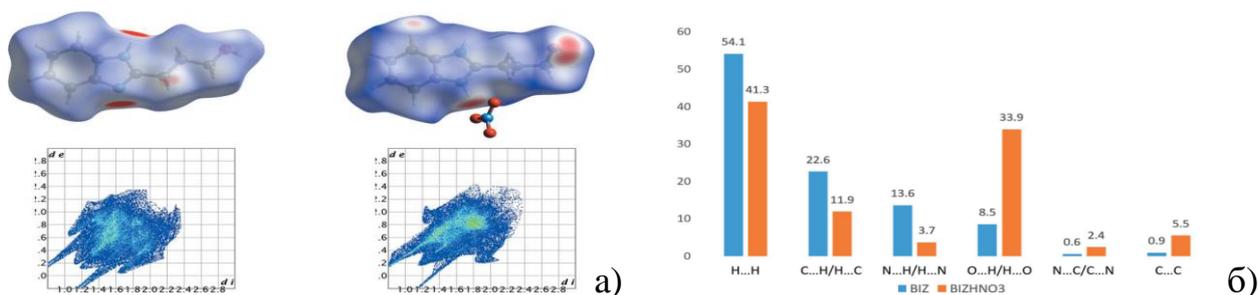


Рис. 8. Поверхности Хиршфельда и полные отпечатки соединений L^3 и $[L^3+H]^+\cdot NO_3$ (а) и относительный вклад (%) межмолекулярных взаимодействий (б).

Как видно из гистограммы, протонирование молекулы L^3 и присутствие нитрат-аниона приводит к значительному увеличению вклада взаимодействий $O...H/H...O$, связанных с $H-N...O$ водородные связи. Значительное уменьшение вклада взаимодействий $N...H/H...N$ в структуре $[L^3+H]^+\cdot NO_3$ можно объяснить протонированием атома N1. Кроме того, значительное уменьшение вклада эффектов $N...C/C...N$ и $C...C$ свидетельствует об увеличении π - π стэкинга между имидазольными кольцами в структуре $[L^3+H]^+\cdot NO_3$ (рис. 8б).)

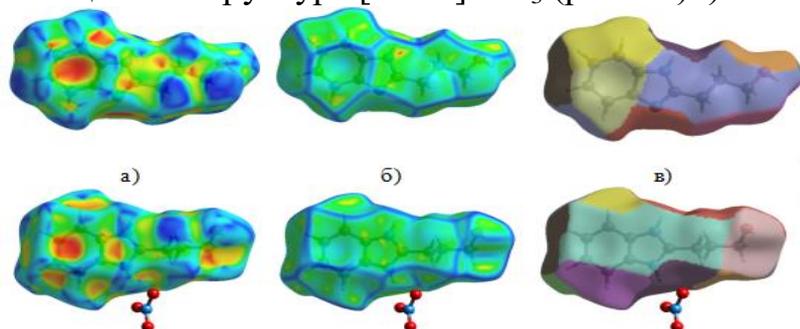


Рис. 9. Изображение поля индекса формы (а), поля кривых, показывающих области взаимодействия (б) и поля разделения (в) в соединениях L^3 и $[L^3+H]^+\cdot NO_3$

Индекс формы и кривые (рис. 9 а, б) выявляют типы межмолекулярных контактов кольцевых атомов молекулы (синие участки) и π -взаимодействия (красные участки), а искривления указывают на электронную плотность вокруг молекулярных взаимодействий, где плоские участки поверхности соответствуют $\pi\cdots\pi$ -взаимодействиям. Площадь разделения (рис. 9 в) определяет процессы фазового разделения молекул, превращения в составляющие фазы. Для сравнения межмолекулярных взаимодействий в структурах синтезированных комплексов и системно проанализирован их вклад в поверхности Хиршфельда (табл.4). По данным поверхностного анализа Хиршфельда, наибольшую долю в кристаллической ячейке комплексов занимают межмолекулярные взаимодействия $H\cdots H$ и $O\cdots H/H\cdots O$. Это подтверждает то, что силы Ван-дер-Ваальса оказывают важное влияние на стабилизацию положения в кристаллической структуре комплексов.

Таблица 4

Данные анализа поверхности комплексных соединений по Хиршфельду

№	Birikma	H...H, %	C...H/ H...C, %	O...H/ H...O, %	C...C, %	X...H/ H...X, %	d_{norm}	d_{norm}	V, Å ³	S, Å ²
1.	[CdL ¹ ₂ Cl ₂]	40,3	17,6		3,8	23,8	-0,3066	1,5411	454,19	406,41
2.	[CdL ¹ ₂ L ₂]	38	15,6		3,2	28,6	-0,1723	1,5079	505,57	432,13
3.	[CdL ¹ ₃ SO ₄ H ₂ O] 3H ₂ O	48,1	24,2	22,8	0,1		-0,5746	1,6704	733,8	557,68
4.	[CdL ¹ ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]	36,3	14,3	35,1	3,8		-0,5859	1,2058	522,6	437,99
5.	[CdL ¹ ₂ (Ac) ₂]H ₂ O	54,2	16,5	18,9	3,8		-0,3824	1,273	544,21	474,89
6.	[CuL ¹ ₂ (Ac) ₂]	53,3	24,2	16,1	0,6		-0,545	1,5942	545,63	460,06
7.	[CuL ¹ ₂ (Ac) ₂]	63,2	14,9	14,5	1,4		-0,4916	2,8649	1183,1	782,92
8.	[ZnL ¹ ₂ (Ac) ₂]H ₂ O	57,1	16,8	16,2	3,4		-0,3771	1,3061	527,34	470,86
9.	[ZnL ¹ ₂ (Ac) ₂]	54,6	17,1	14,8	4,4		-0,5936	1,7374	1098,6	852,91
10.	[CoL ¹ ₂ (Ac) ₂]H ₂ O	54,8	15,7	18,5	3,9		-0,4981	1,3171	530,54	464,33
11.	[CuL ¹ ₂]CH ₃ CO	53,4	19,9	7	2,4		-1,2079	1,1861	426,95	406,2
12.	VO(AcAc) ₂ L ¹	57,2	21	16,8	0,7		-0,2119	1,5118	477,44	413,8
13.	[CuCl ₄](L ³ H) ₂	39,9	11,9	6,5	2,6	32,4	-0,6973	1,3873	606,12	545,59
14.	[CoL ³ ₂ Cl ₂]	50,4	9	8,8	2,7	23,7	-0,6649	1,7299	542,13	424,07
15.	(L ³ H)NO ₃	41,3	11,9	33,9	5,5		-0,7167	1,3904	229,15	230,04
16.	(L ⁷ +H)HSO ₄	8	15,1	49	0,7		-0,6349	1,2036	172,87	179,45
17.	(L ⁶ +H)NO ₃	14,8	11,3	50,5	1,1		-0,6376	1,2363	196,81	202,79

В пятой главе диссертации «Темплатные смешаннометалльные комплексы d-биометаллов с ванадатом аммония на основе 2-замещенных производных бензимидазола» описаны состав, строение и свойства смешаннометалльных комплексных соединений, синтезированных темплатным синтезом.

Синтезированы смешаннометалльные комплексные соединения в соотношении M: V: L = 1: 2: 2, где M – Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn и Cd; 2-амино-1-метилбензимидазол (L¹); 5-амино-2-меркаптобензимидазол (L⁸). Строение синтезированных соединений изучено методом ИК-спектроскопии (табл. 5).

Квантово-химические расчеты 5-амино-2-меркаптобензимидазола подтверждают выводы ИКС и указывают на то, что координация между металлом и лигандом осуществляется через атом азота, как в гомо-, так и гетерометалльных комплексах. ИК-спектр L⁸ показывает линию поглощения $\nu_s(C=N)$ в имидазольном кольце при 1617 см⁻¹, $\nu_{as}(C=N)$ 1635 см⁻¹. Валентные колебания группы C–N в бензольном кольце проявляются при 2883–3039 см⁻¹, а широкие линии валентных колебаний иминной группы при 3107–3398 см⁻¹. ИК-спектры комплексных соединений, образованных нитратами Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn и Cd, ванадатом аммония и 5-амино-2-меркаптобензимидазолом, резко изменяются по сравнению с лигандом. При комплексообразовании наблюдался сдвиг ($\Delta = 10–15$ см⁻¹) в область низких частот характеристических колебаний связи C=N в молекуле 5-амино-2-меркаптобензимидазола. Появление полос поглощения, принадлежащих связям O–M и N–M, в диапазонах 494-553 см⁻¹ и 429-490 см⁻¹, которые отсутствуют в спектре лиганда, указывают, что центральный атом координирован через атом азота имидазольного кольца. Существование

линий поглощения связи S–H в области $\sim 2323 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что эта группа не участвовала в координации.

Таблица 5

Частоты основных колебаний в ИК спектрах синтезированных комплексных соединений L^8 (см^{-1})

Соединения	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{C})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{V}-\text{O})$
L^8	3360	1617	617	-	-	-
$\{\text{Mn}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3340	1621	619	547	967	798
$\{\text{Co}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3324	1622	616	494	958	785
$\{\text{Ni}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3320	1623	616	553	957	744
$\{\text{Cu}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3317	1628	614	552	957	673
$\{\text{Zn}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3327	1633	616	495	955	742
$\{\text{Cd}(L^8)_2\}_2[\text{V}_4\text{O}_{12}]$	3333	1628	618	553	976	754

Комплекс $\{[\text{Mn}(L^8)_2\}_2\text{V}_4\text{O}_{12}$ имеет линии поглощения в области $\nu(\text{V}-\text{O})$ 798 см^{-1} , $\nu(\text{V}=\text{O})$ 967 см^{-1} , $\nu(\text{M}-\text{O})$ 547 см^{-1} и $\nu(\text{M}-\text{N})$ 429 см^{-1} , которых нет у лиганда, что свидетельствует о том, что молекула лиганда монодентатно координирована с центральным атомом через атом азота имидазольного кольца. В этом случае циклованадатная группа $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ участвует в качестве тетрадентатного мостика, который, в свою очередь, связывает два металлокомплексных фрагмента на основе производных бензимидазола.

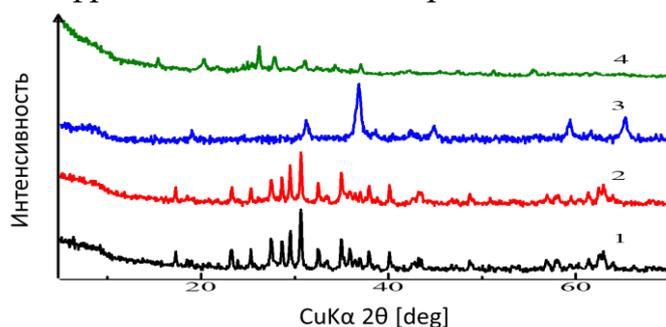
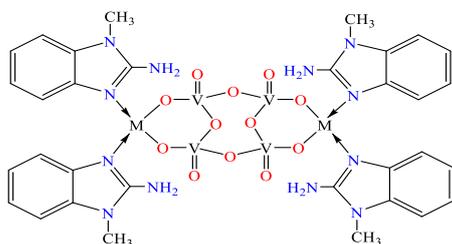


Рис. 9. Рентгенограммы комплексов 1- $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 - $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 3- $[\text{Co}(L^1)_2]_2(\text{NO}_3)$, 4 - $[\text{V}_4\text{O}_{12}](L^1+\text{H})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

На рис. 9 представлены рентгенограммы комплексных соединений $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{V}_4\text{O}_{12}][\text{Co}(L^1)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(L^1)_2]_2(\text{NO}_3)$ и $[\text{V}_4\text{O}_{12}](L^1+\text{H})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые свидетельствуют, что синтезированные комплексы обладают индивидуальностью, соединения 1 и 2 изоструктурны. Паттерны не обнаруживаются в кристаллографической базе данных и множество новых пиков указывает на сложную кристаллическую структуру комплексов.

По совокупности результатов физико-химического анализа синтезированным комплексным соединениям предложено следующее строение:



В шестой главе диссертации «Биологическая активность синтезированных соединений» рассмотрены результаты изучения биологической активности лигандов и комплексных соединений.

В исследовательской работе теоретическая фармакологическая активность лигандов оценивалась по данным программы Pass(online). Согласно этому L^1 обладает противораковыми и противовоздушными свойствами, L^6 и L^7 – противовоспалительными, а L^8 – высокими противораковыми свойствами, а в гетеролигандных и смешанных металлокомплексах, образуемых L^1 с V(IV,V) было обнаружено, что L^1 проявляет противовирусные (грипп А), антиоксидантные, антиишемические и антидиабетические свойства. Степень токсичности комплексов была проанализирована в программе Protox и установлено, что комплексные соединения в целом менее токсичны, чем исходные лиганды.

Фармакокинетические параметры (ADME – абсорбция, распределение, метаболизм, выведение) рассчитывали онлайн (SwissADME), используя для оценки гибкость каркаса, липофильность, размер, полярность, растворимость и насыщенность в критических пределах. Эти параметры дают информацию о возможном времени пребывания соединений в организме и реакции организма. По данным ADME проанализированы фармакокинетические параметры лигандов и комплексов: было предсказано $L^1, L^3, L^5, L^6, L^7, L^8$ имеют низкую липофильность ($\text{LogP} < 2$), L^2 и L^4 имеют умеренную липофильность ($2 < \text{LogP} < 5$). При этом L^1, L^2, L^3, L^5 имеют высокую растворимость в воде ($\text{LogS} > -2$), L^4, L^6, L^7, L^8 имеют среднюю растворимость в воде ($-4 < \text{LogS} < -2$), все соединения $L^1, L^2, L^3, L^4, L^5, L^6, L^7$ имеют высокую абсорбцию через желудочный тракт (GI) и проникают через гематоэнцефалический барьер (ГЭБ) за исключением L^8 . Хотя и L^2 , и L^6 пересекают ГЭБ и хорошо всасываются, они являются субстратами P-gp, что может ограничивать их попадание в мозг. Лиганды $L^1, L^2, L^3, L^4, L^7, L^8$ являются ингибиторами CYP1A2. Все соединения подчиняются правилу Липинского, Вебера и Игана, лиганды L^3, L^5, L^6 подчиняются правилу Гоца, но ни одно из соединений не подчиняется правилу Мюгге. Таким образом, L^1, L^3, L^4, L^5, L^7 являются наиболее перспективными соединениями с точки зрения ADME, поскольку обладают хорошей всасываемостью, проникают через ГЭБ и не считаются субстратами P-gp. L^8 не проникает через ГЭБ, что делает его менее подходящим для препаратов для ЦНС.

Химическое соединение ДС-3 использовалось в качестве стимулятора на пшеничном поле низкой продуктивности площадью 1 га, принадлежащем фермерскому хозяйству «Мухамеджонов Файз». Химическое соединение ДС-3 испытывалось в качестве стимулятора на 1 га земли полей пшеницы сортов «Краснодар» и «Таня» в послеспелый вегетационный период. В результате наблюдалось ускорение прорастания на 3-4 дня, сокращение срока созревания на 9-11 дней, увеличение урожайности на 9-13 %. при сравнении стимулирующих свойств препарата ДС-3 со свойствами стимулятора «Энтожеан» (стандарт), рекомендованного к применению Государственной химической комиссией Республики Узбекистан, было установлено, что

препарат ДС-3 на 9% эффективнее стандартного стимулятора. Препарат ДС-3 может быть рекомендован как стимулятор роста пшеницы. Экономическая эффективность полученная при использовании стимулятора ДС-3 для повышения урожайности пшеницы, высаженного на 1 га земли составляет 18 млн. сум.

Лиганд L^1 и ряд его металлокомплексов (L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV), оказались эффективными ингибиторами биокоррозии, а раствор комплексов в концентрации 100 мг/л показал высокую эффективность против бактерии *Acidithiobacillus Ferrooxydans*, вызывающей коррозию металлов. В результате это позволяет эффективно решать проблемы биокоррозии за счет торможения биокоррозии металлических конструкций и изделий и снижения прямых затрат до 30%. Ингибирующие коррозию свойства комплексов были проверены в лаборатории АО «Навоийский горно-металлургический комбинат».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены 100 новых комплексных соединений в соотношении М:Л 1:1, 1:2 и 1:3 хлоридов, иодидов, нитратов, ацетатов, сульфатов и ацетилацетонатов V (IV,V), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd с производными бензимидазола и по данным расшифровки 18 кристаллических структур установлено, что протонирование и образование координационной связи с металлом в молекулах полифункциональных бензимидазолов происходят через эндо-циклический азот гетероцикла.

2. Квантово-химическими расчетами определены электронная и геометрическая структуры, энергетические параметры, теоретическая вероятность координации и предположено, что при комплексообразовании полифункциональные лиганды 2-амино-1-метилбензимидазол (L^1), N,N'-бис(1-метил-1H-бензо[d]имидазол-2-ил)метандиамин (L^2), 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил)пропан-1-ол (L^3), 5,6-диметилбензимидазол (L^4), 2-метил-5-нитробензимидазол (L^6), 5-нитробензимидазол (L^7) и 5-амино-1H-бензо[d]имидазол-2-тиол (L^8) проявляют монодентность за счет эндо-атома азота в имидазольном кольце, а 2-ацетиламинобензимидазол (L^5) проявляет бидентатность за счет атомов эндо-азота и кислорода карбонильной группы.

3. Определена термическая стабильность комплексных соединений, идентифицированы продукты термического разложения, установлено, что термическая устойчивость комплексов L^2 увеличивается в ряду ацидолигандов $NO_3^- < Ac^- < SO_4^{2-} < Cl^-$ и металлов $Co(II) < Cu(II) < Ni(II)$.

4. Впервые PCA определены кристаллическая и молекулярная структуры 3 молекул лигандов (L^1 , L^6 , L^8) и 3 ониевых ионных ассоциатов ($[L^3H]^+ \cdot NO_3^-$, $[L^6H]^+ \cdot NO_3^-$ и $[L^7H]^+ \cdot HSO_4^-$), по анализу поверхности Хиршфельда протонирование молекулы и присутствие противоионов приводит к значительному увеличению вклада водородных связей и π - π стэкинга в архитектуру комплекса.

5. Впервые методом PCA расшифрованы 13 кристаллических структур комплексов L^1 и L^3 состава $[ML_n^1 A_2] \cdot mH_2O$ ($n=1-2$, $m=0-1$; $M=Co, Cu, Zn, Cd(II)$; $A=Ac$), $[CdL^1_3(SO_4)(H_2O)] \cdot 3H_2O$ и $[CdL^1_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$, которые в

зависимости от стереохимических, электронных факторов и при увеличении радиуса иона образуют октаэдрические ($[\text{CdL}^1_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{CdL}^1_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CdL}^1_2\text{Ac}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, искаженно-октаэдрические $[\text{CuL}^1_2\text{Ac}_2]$, искаженно-тетраэдрические $[\text{ZnL}^1_2\text{Ac}_2]$ и тетраэдрические $[\text{CoL}^1_2\text{Ac}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnL}^1_2\text{Ac}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CdL}^1_2\text{Cl}_2]$, $[\text{CdL}^1_2\text{I}_2]$ координационные соединения, внутрисферный $[\text{CoL}^3_2\text{Cl}_2]$ и внешнесферные ониевый $[\text{CuCl}_4](\text{L}^3\text{H})_2$ комплексы с тетраэдрической конфигурацией.

6. Комплекс $[\text{VOL}_1(\text{AcAc})_2]$ имеет цис-конфигурацию с искаженно октаэдрической хелатной структурой по правилу Чугаева, 2 оптических изомера в элементарной ячейке образуют рацемат, а ониевый комплекс $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{LH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состоит из циклического аниона тетраоксиванадата в конформации «кресло» и протонированного катиона бензимидазолия, что позволяет его рекомендовать в качестве темплата для синтеза смешанометалльных комплексных соединений.

7. С помощью спектроскопического анализа показано, что молекулы аминокбензимидазолов в самоорганизующихся смешанометалльных комплексах монодентатно координированы к центральному атому через азот имидазольного кольца, а циклованадатная группа $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ участвует в качестве тетрадентатного мостика и одновременно соединяет два фрагмента металлокомплексов производных аминокбензимидазола.

8. Оценена теоретическая фармакологическая активность лигандов (программа Pass (онлайн)) и установлено, что L^1 обладает высокими противораковыми свойствами и свойствами против кожных высыпаний, L^6 и L^7 обладают противовоспалительными свойствами, а L^8 обладает высокими противоопухолевыми свойствами, а гетеролигандные и смешанометалльные комплексные соединения V(IV, V) проявляют противовирусные (грипп А), антиоксидантные, противоишемические и антидиабетические свойства, которые не наблюдались для лиганда; методом компьютерного прогнозирования (программа Protox) показано, что синтезированные комплексные соединения менее токсичны; методом определения фармакокинетических параметров *in silico* (программа ADME (абсорбция, распределение, метаболизм, выведение)) лиганды и комплексы L^1 , L^3 , L^4 , L^5 , L^7 рекомендовали как наиболее перспективные соединения с точки зрения абсорбции, проникновения гематоэнцефалического барьера и субстратов, не содержащих гликопротеинов P-гр.

9. L^1 и металлокомплексы содержащие L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV , рекомендованы в качестве ингибиторов коррозии в сильноокислотных средах, содержащих бактерии *Acidithiobacillus Ferrooxydans*, на АО «Навоийский горно-металлургический комбинат», а также препарат ДС-3 как стимулятор роста пшеницы.

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

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

RAXMONOVA DILNOZA

**REGULARITIES OF STRUCTURAL DESIGN PROCESSES AND
DIRECTED FUNCTIONALIZATION OF HOMO- AND HETEROLIGAND,
MIXED-METAL COMPLEXES OF d-METALS WITH BENZIMIDAZOLE
DERIVATIVES**

02.00.01 – Inorganic chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF SCIENCE (DSc)
IN CHEMICAL SCIENCES**

Tashkent – 2025

The title of doctor of science (DSc) has registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2021.2.DSc/K104.

The dissertation has been carried out in 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 and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific advisor: **Kadirova Zukhra**
Doctor of Chemical Sciences, Professor

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

Ibragimov Aziz
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Kasimov Sherzod
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization: **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «20» 02 2025 at 14⁰⁰ 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. Tel: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number 9). (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Tel.: (998 71) 227-12-24; fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «3» 02 2025 year.

(protokol at the registr № 3 dated «1» 02 2025 year)



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

N. Kutlimuratova
N. Kutlimuratova
Scientific Secretary of Scientific
Council on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor.

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

INTRODUCTION (abstract of doctor of science (DSc) thesis)

The aim of research work consists in determining the regularities of targeted functionalization and structural design of homo- and heteroligand, mixed-metal complexes of benzimidazole derivatives with d-metals.

The objects of the study are benzimidazole derivatives and their complex compounds with salts of transition metals - Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Cd and V(IV,V).

The scientific novelty of the research work is in follows:

100 new homo-, heteroligand and mixed-metal complex compounds of d-metals with benzimidazole derivatives were synthesized for the first time;

the composition, structure, physicochemical properties of the synthesized new complex compounds of chloride, nitrate, acetate salts of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn and Cd with L^{1-7} in the ratio M:L 1:2, sulfate salts of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd with L^1 in the ratio M:L 1:3, the patterns of coordination of metal ions with donor atoms of ligands were determined and the results obtained confirm the correspondence of the relationship "composition-structure-properties";

for the first time the crystal and molecular structure of new compounds was proven: nitrate and sulfate adducts L^3 , L^6 , L^7 , tetrahedral structure of acetate complexes of Co(II) and Zn(II) with L^1 , distorted octahedral structure of acetate Cu(II) with L^1 and octahedral structure of acetate, sulfate, nitrate Cd(II) with L^1 , octahedral and tetrahedral structure of V(IV, V) with L^1 , tetrahedral structure of chloride and iodide complexes of Cd(II) with L^3 ; For the first time, the structures of new onium compounds $[L^3H] \cdot NO_3$, $[L^6H] \cdot NO_3$, $[L^7H] \cdot HSO_4$, linear $[CuL^1_2] \cdot CH_3CO$, tetrahedral $[V_4O_{12}](LH)_4 \cdot 6H_2O$, $[CoL^1_2(CH_3COO)_2]$, $[ZnL^1_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$, $[CdL^1_2Cl_2]$, $[CdL^1_2I_2]$, $[CoL^3_2Cl_2]$, distorted tetrahedral $[ZnL^1_2(CH_3COO)_2]$, $[CuCl_4](L^3H)_2$, octahedral $[CdL^1_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$, $CdL^1_3(SO_4) \cdot 3H_2O$ and distorted octahedral $[CuL^1_2(CH_3COO)_2]$ $[VOL^1(AcAc)_2]$ complexes were determined using X-ray structural analysis.;

it was structurally established that in 2 polymorphic complexes $[CuL^1_2(CH_3COO)_2]$ copper, due to the influence of stereochemical and electronic effects, an elongation of the metal-acidoligand bond in the axial position is observed due to the Jahn-Teller effect, mono- and dimeric complexes with sp^3d^2 hybridization, coordination number CN=6 and a distorted octahedral structure are formed;

the dependence of the thermal properties of the newly synthesized complexes on the nature of the metal and acidoligand was established, the thermal stability of the complex compounds L^2 was proven to increase in the series of acidoligands $NO_3^- < Ac^- < SO_4^{2-} < Cl^-$ and metals $Co(II) < Cu(II) < Ni(II)$;

the crystal structure of 3 ligands and 18 new complexes was refined for the first time. The regularities of the geometry of the coordination polyhedron, the architecture of the crystal structure from the nature and steric effect of acido- and heterocyclic ligands, the nature and electron configuration of metals, acid-base properties were established;

for the first time, the structure of the intermediate $[CuL^1_2]CH_3CO$ of the copper complex of 2-amino-1-methylbenzimidazole with acetaldehyde in the catalytic oxidation of ethyl alcohol was unambiguously confirmed by the X-ray diffraction method;

for the first time, potential types of biological activity, toxicity were determined for new synthesized compounds by *in silico* methods and a correlation was made with the metabolic parameters of absorption, distribution, metabolism and excretion of biopreparations;

hypoglycemic activity of a low-toxic new acetylacetonate complex of 2-amino-1-methylbenzimidazole with vanadium was established, reducing sugar levels *in vivo* by 32%;

A new effective stimulator for accelerating growth and increasing the yield of wheat has been created; an inhibitory mechanism of biocorrosion in highly acidic environments has been proposed for new complex compounds L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV .

Implementation of the research results. Based on the scientific results on the synthesis and study of the physicochemical and biological properties of new biologically active metal complex compounds with d-metal salts:

the stimulant drug DS-3 was introduced into practice on the areas of farms in the Tashkent region (certificate of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan 02/021-2930 dated September 15, 2020). As a result of the use of the stimulator DS-3, wheat germination is accelerated by 3-4 days, the ripening period is reduced by 9-11 days, and the yield is increased by 9%;

metal complexes L^1Cu , L^1Zn , L^1Cd , L^1CuV containing 2-amino-1-methylbenzimidazole were introduced into the practice of Navoi MMC JSC (certificate of Navoi MMC dated November 6, 2024 No. 3/01-01-07/688). As a result, it became possible to reduce the degree of biocorrosion in metal structures and devices and effectively solve biocorrosion problems with a reduction in direct costs of up to 30%;

the results of X-ray structural analysis of 5 new compounds were deposited in the Cambridge Crystallographic Data Center (<https://www.ccdc.cam>, CCDC deposit No. 2143895, 2142658, 2142657, 2394328, 2394331). The results of decoding the crystal structure of chemical compounds made it possible to use the information to obtain similar compounds of a given structure and properties;

The synthesized complex compounds were used to develop a targeted synthesis of metal complexes of compounds, determine the structure and properties in the Fundamental Project F7-09 “New N, O, P, S polymer matrix - polyfunctional ligand for the immobilization of metals and nanocomposites with sorbent materials” (reference 89/06-1185 of the Ministry of Higher and Secondary Specialized Education of the Republic of Uzbekistan dated December 25, 2020). As a result, the possibilities of obtaining new complexes with a similar spatial structure and properties were revealed.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, six chapters, a conclusion, a list of references and an appendix. The volume of the dissertation is 194 pages.

E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YXATI
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS
I bo'lim (I часть; part I)

1. Рахмонова Д.С., Парпиев Н.А., Кадырова З.Ч. Кристаллическая структура комплекса оксованадия (IV) ацетилацетоната 2-амино-1-метилбензимидазолом // Журн. ДАН РУз., 2011. – № 2. – С. 46-49. (02.00.00. № 8).

2. Рахмонова Д.С., Кадырова З.Ч., Парпиев Н.А. Синтез и спектроскопическое изучение комплексов переходных металлов с N,N'-бис-(1-метилбензимидазол-2-ил) - диаминометиленом // Вестник НУУз. – Ташкент, 2012. – № 3/1. – С. 265-267 (02.00.00. № 12).

3. Рахмонова Д.С., Кадырова З.Ч., Кадырова Ш.А., Парпиев Н.А., Жўрақулова Н.Х. Со(II) ва Cu(II) ларнинг 2-амино-1-метилбензимидазол билан аралаш металл комплекс бирикмаларини синтези ва тадқиқоти // Кимё ва кимё технология. – Т., 2015. – № 1. – Б. 40-42 (02.00.00. № 3).

4. Рахмонова Д.С., Кадырова З.Ч., Кадырова Ш.А., Парпиев Н.А. Синтез и исследование комплексных соединений нитратов переходных металлов с N,N'-бис-(1-метилбензимидазол-2-ил)-диаминометиленом // Журн. ДАН РУз., 2016. – № 2. – С. 27-31 (02.00.00. № 8).

5. Рахмонова Д.С., Кадырова З.Ч., Кадырова Ш.А. Кристаллическая структура молекулы 3-(бензимидазол-2-ил) – пропанола-1 // Universum: химия и биология. – М., 2016. – № 9 (27). – С. 56-65. (02.00.00. № 2).

6. Рахмонова Д.С., Кадырова З.Ч., Кадырова Ш.А. Кристаллическая структура комплекса хлорида кобальта (II) с 3-(бензимидазол-2-ил)-пропанолом-1 // Universum: химия и биология. – М., 2017. – № 3 (33). – С. 97-103. (02.00.00. № 2).

7. Гапунова Л.Н., Рахмонова Д.С., Кадырова З.Ч., Кадырова Ш.А., Абсоатов Ю. Синтез и исследование комплексных соединений ацетатов переходных металлов с N,N'-бис-(1-метил-бензимидазол-2-ил)-диаминометиленом // Вестник НУУз. – Т., 2019. – № 3/2. – С. 301-307 (02.00.00. № 12).

8. Рахмонова Д.С., Кадырова З.Ч., Хужамбердиев М.И., Даминова Ш.Ш., Талипов С.А. Кристаллическая структура комплексов кадмия с 2-амино-1-метилбензимидазолом // Химия и химическая технология. – Т., 2019. – № 4. – С. 16-25 (02.00.00. № 3).

9. Rakhmonova D.S., Kadirova Z.Ch., Gapurova L.N. Synthesis and research of complex compounds of transition metal nitrates with N,N'-bis-(1-methylbenzimidazol-2-il)-diaminomethylene // International Journal of Advanced Science and Technology, 2020. – V. 29. – № 6. – P. 998-1006 (Scopus, Q4).

10. Рахмонова Д.С., Гапунова Л.Н., Кадырова З.Ч., Кадырова Ш.А., Абдурахмонов Г.А. Исследование биологических свойств комплексных соединений производных аминокбензимидазола // Илмий ахборотнома. – Самарқанд, 2020. – № 1 (119). – Б. 79-82 (02.00.00. № 9).

11. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch. Synthesis and study of mixed-metal complexes of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn on base of ammonium vanadate and 5-amino-2-mercaptobenzimidazole // O‘zbekiston Kimyo jurnali. – T., 2021. – № 5. – B. 3-11 (02.00.00. № 6).

12. Rakhmonova D., Gapurova L., Razzoqova S., Kadirova Sh., Torambetov B., Kadirova Z., and Shishkina S. 5-Amino-1H-benzimidazole-2(3H)-thione: molecular, crystal structure and Hirshfeld surface analysis // Acta Cryst, 2022. E 78. – P. 231-234 (Scopus, Q3).

13. Rakhmonova D., Kadirova Z., Torambetov B., Kadirova Sh., Ashurov J. and Shishkina S. The molecular and crystal structures of 2-(3-hydroxypropyl) benzimidazole and its nitrate salt // Acta Cryst, 2022. E 78 (Scopus, Q3).

14. Daminova Sh.Sh., Kadirova Z.Ch., Sharipov Kh.T., Sanaqulov Q.S., Rakhmonova D.S., Miyauchi M., Sugai Y., Czech B., Hojamberdiev M. Elucidating the crystal structure-dependent Cd^{2+} -uptake property of benzimidazolium ionic liquid immobilized into macroporous polystyrene // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022. – V. 10. – №108900. – P. 1-14 (Scopus, Q1).

15. Рахмонова Д. Эшимбетов А., Кадирова З., Гапурова Л., Кадирова Ш. ДФТ изучение кванто-химических параметров 4-амино-2-меркаптобензимидазол и их таутомерных форм // Кимё ва кимё технология. – Т., 2023. – № 4. – Б. 37-42 (02.00.00. № 3).

16. Raxmonova D. Ayrim 3d-metallaring 2-aminobenzimidazol va monoetanolamin asosidagi aralash ligandli kompleks birikmalari tadqiqoti // O‘zMU Xabarlari. – T., 2023. – № 3/2 (1). – B. 474-478 (02.00.00. № 12).

17. Raxmonova D.S. Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn tuzlarining 5-nitrobenzimidazol bilan kompleks birikmalari tadqiqoti // Kompozitsion materiallar. Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnal. – T., 2023. – № 4. – B. 16-18.

II bo‘lim (II chast; part II)

18. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch., Kadirova S’h.A. Syntheses and crystal structure 2-amino-1-metilbenzimidazole complex of ammonium vanadate / – Austria, Vienna, 2015. 25th February. – P. 25-30.

19. Sodiqova U.B., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A., Xolmirzayev M.M. 5,6-dimetilbenzimidazolni kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali elektron tuzilishini o‘rganish / “Umidli kimyogarlar – 2017” Yosh olimlar, bakalavriat talabalarini XXV ilmiy texnikaviy anjumanining maqolalar to‘plami. – Toshkent, 2017. – B. 286-288.

20. Рахмонова Д.С., Кадирова Ш.А., Хушвақов Ж.Т., Абдувоҳидов Д.И. Кристаллическая структура комплекса ацетата кадмия (II) с 2-амино-1-метилбензимидазолом // Научный журнал “Chronos” естественные и технические науки сборник научных публикаций. – Москва, 2018. – С. 33-39.

21. Сулеймонова Г.Г., Мавлонова Ш., Рахмонова Д.С. Исследование электронного строения 2-ацетиламинобензимидазола методом квантохимического расчета / Материалы Международной конференции “Современные инновации: химия и химическая технология ацетиленовых

соединений. Нефтехимия. Катализ”. – Ташкент, 2018. 15-16 ноябрь. –С. 320-321.

22. Raxmonova D.S., Mavlonova Sh., Kadirova Sh.A., Parpiyev N.A. 2-metil-5-nitrobenzimidazolni kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali elektron tuzilishini o‘rganish / “Tabiiy birikmalardan qishloq xo‘jaligida foydalanish istiqbollari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami. – Guliston, 2018. 25-26 may. – B. 63-65.

23. Mavlonova Sh., Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch., Kadirova Sh.A. 2-atsetilbenzimidazolni kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali elektron tuzilishini o‘rganish / “O‘zbekistonda analitik kimyoning rivojlanish istiqbollari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami. – Toshkent, 2018. 11-may. – B. 180-181.

24. Raxmonova D.S., Gapurova L.N., Olimova M.I., Kadirova Sh.A. Cu(II) va Zn(II) tuzlarining 5,6-dimetilbenzimidazol bilan kompleks birikmalarini sintezi va tadqiqoti / Toshmuhamedov Suyun Oybekovich tavalludining 80 yilligiga bag‘ishlangan “Kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi professor-o‘qituvchilar va yosh olimlarning ilmiy-amaliy anjumani materiallari. – Toshkent, 2019. 25-25-may. – B. 86-87.

25. Gapurova L.N., Raxmonova D.S., Kadirova Sh.A., Amanova M.S., Olimova M.I. Ni(II) va Cu(II) tuzlarining 2-metil-5-nitrobenzimidazol bilan kompleks birikmalarini termik analiz yordamida o‘rganish / Akademik A.G‘.G‘aniyevning 90-yilligiga bag‘ishlangan “Analitik kimyo fanining dolzarb muammolari” mavzusidagi VI Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to‘plami. – Termiz, 2020. 24-26-aprel. – B. 330-332.

26. Рахмонова Д.С., Кадилова З.Ч., Гапурова Л.Н., Кадилова Ш.А., Парпиев Н.А. Комплексообразование ванадия(V) с 2-амино-1-метилбензимидазолом / Светлой памяти д.х.н., проф. Зайцевой В.В. Симпозиум “Химия в народном хозяйстве”. – Москва, 2020. 12 февраль. – С. 70.

27. Raxmonova D.S., Gapurova L.N., Kadirova Sh.A., To‘rayeva G.Yu., Eshimbetov A.G. Теоритическое изучение энергии диссоциации Х-Н связи 4-амино-2-меркаптобензимидазола / “Zamonaviy kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika miqyosidagi xorijiy olimlar ishtirokidagi onlayn ilmiy-amaliy anjumani materiallar to‘plami. – Buxoro, 2020. 4-5-dekabr. – B. 288.

28. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch., Parpiyev N.A., Olimova M.I. Cu(II) va Zn(II) tuzlarining 5,6-dimetilbezimidazol bilan kompleks birikmalarini IQ-spektroskopiyasi yordamida o‘rganish / Qoraqalpog‘iston Respublikasida xizmat ko‘rsatgan fan arbobi, k.f.d., prof. Qanishbay O‘teniyazovning 80 yillik yubileyiga bag‘ishlangan “Qoraqalpog‘iston Respublikasida kimyo va kimyoviy texnologiya sohalari rivojining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi. – Nukus, 2021. 24-mart. – B. 240-241.

29. To‘rayeva G.Yu., Raximova N.A., Eshimbetov A.G., Raxmonova D.S. 5-amino-2-merkapto benzimidazol (5-amino-2-tion) elektron va energetik xususiyatlarini va ularning tautomer formalarini kvant-kimyoviy hisoblash /

“O‘zbekistonda tabiiy birikmalar kimyosining rivoji va kelajagi” mavzusidagi ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Toshkent, 2021. 27-may. – B. 133-134.

30. Raxmonova D.S., Torambetov B.S., Kadirova Z.Ch., Parpiyev N.A. Кристаллическая структура комплексного соединения нитрата кадмия с 2-амино-1-метилбензимидазолом / XVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Россия, 2021. 3-8 октябрь. – С. 333.

31. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch. Ayrim 3d-metallarining ammoniy vanadat va 5-amino-2-merkaptobenzimidazol asosidagi aralash metalli kompleks birikmalari sintezi va tadqiqoti / O‘zR FA akademigi, O‘zR xizmat ko‘rsatgan fan arbobi, Xalqaro oliy maktab akademiyasi akademigi, k.f.d., prof. Parpiyev Nusrat Agzamovich tavalludining 90 yillik xotirasiga bag‘ishlangan “Kompleks birikmalar kimyosining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Toshkent, 2021. 14-15-sentyabr. – B. 99-100.

32. Badalboyeva D.S., Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch. Ayrim 3d-metall sulfatlarining 2-metil-5-nitrobenzimidazol bilan kompleks birikmalari tadqiqoti / O‘zR FA akademigi, O‘zR xizmat ko‘rsatgan fan arbobi, Xalqaro oliy maktab akademiyasi akademigi, k.f.d., prof. Parpiyev Nusrat Agzamovich tavalludining 90 yillik xotirasiga bag‘ishlangan “Kompleks birikmalar kimyosining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Toshkent, 2021. 14-15-sentyabr. – B. 101.

33. Raxmonova D.S., Gapurova L.N., Kadirova Sh.A., Kadirova Z.Ch., S.Shishkina. Молекулярная и кристаллическая структура 5-амино-1,3-дигидро-2H-бензо [d] имидазол-2-тиона / 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development. – Tashkent, 2021. November 29-30. – P. 90.

34. Raxmonova D.S., Gapurova L.N., Kadirova Sh.A., Kadirova Z.Ch. Анализ поверхности Хиршфельда гетероцикла 5-амино-1,3-дигидро-2H-бензо [d] имидазол-2-тиона / 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development. – T., 2021. November 29-30. – P. 91.

35. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch. Анализ поверхности Хиршфельда 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил) пропан-1-ола / 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development. – Tashkent, 2021. November 29-30. – P. 92.

36. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch. Кристаллическая структура аддукта 3-(1H-бензо[d]имидазол-2-ил) пропан-1-ола с азотной кислотой / 1st Uzbekistan-Japan International Symposium on Green Chemistry and Sustainable Development. – Tashkent, 2021. November 29-30. – P. 93.

37. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch., Torambetov B.S., Olimova M.I. 2-metil-5-nitrobenzimidazol gidrati va nitratli tuzini Xirshfeld yuzasi tahlili / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy-Earth-Environment-Engineering”. – Tashkent, 2022. November 17-18. – P. 175.

38. Risbayeva Z.Y., Raxmonova D.S. 2-aminobenzimidazolning biologik faolligini Pass (online) dasturida tekshirish / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy – Earth – Environment – Engineering”. – Tashkent, 2022. November 17-18. – B. 176.

39. Risbayeva Z.Y., Raxmonova D.S. Ba’zi 3d-metallarining 2-amino-benzimidazol va monoetanolamin asosidagi aralash ligandli kompleks birikmalarining IQ-spektroskopik tadqiqoti / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy – Earth – Environment – Engineering”. – Tashkent, 2022. November 17-18. – B. 177.

40. Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch., Torambetov B.S., Olimova M.I. 2-metil-5-nitrobenzimidazolning nitrat kislota bilan adduktining kristall tuzilishi / Uzbekistan-Japan International Conference “Energy – Earth – Environment – Engineering”. – Tashkent, 2022. November 17-18. – B. 174.

41. Rakhmonova D., Kadirova Z., Yakhshieva Z., Torambetov B., Kinshakova E., Kadirova Sh. Crystal structure of the complex of Cd(II) acetate with 2-amino-1-methylbenzimidazole / International Conference: Modern Problems of Theoretical & Experimental Chemistry. Devoted to the 90th anniversary of academician Rafiga Alieva. – Azerbaijan, 2022. 29-30 september. – P. 332-333.

42. Badalboyeva D., Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch. Кристаллическая структура аддукта 2-метил-5-нитробензимидазола с азотной кислотой / Akademik A.G‘.G‘aniyev va akademik N.A.Parpiyev хотirasiga bag‘ishlangan “Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to‘plami. 1-qism. – Termiz, 2022. 9-21 may. – B. 35-36.

43. Рахмонова Д.С., Кадирова З.Ч., Олимова М.И. Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn сульфатли тузларининг 2-метил-5-нитробензимидазол билан комплекс бирикмаларини ИҚ-спектроскопияси тахлили / “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Buxoro, 2022. 22-23-dekabr. – B. 237-238.

44. Otajonova B.K., Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch., Olimova M.I., Kinshakova E.V. 5-Nitrobenzimidazol molekulasining kvant-kimyoviy hisoblash natijalari / Termiz Davlat universiteti “Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: zamonaviy holati, muammolari va istiqbollari” mavzusidagi Respublika ilmiy-amaliy konferensiya. – Termiz, 2023. 28-29-aprel. – B. 146-147.

45. Otajonova B., Raxmonova D.S., Kadirova Z.Ch. Olimova M.I. 5-Nitrobenzimidazolning sulfatli tuzini Xirshfeld yozasi tahlili / Termiz Davlat universiteti “Nodir va noyob metallar kimyosi va texnologiyasi: zamonaviy holati, muammolari va istiqbollari” mavzusida Respublika ilmiy-amaliy konferensiya. – Termiz, 2023. 28-29-aprel. – B. 90-91.

Avrorefarat Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston milliy universiteti ilmiy jurnali tahririyat-nashriyot bo'limida tahrirdan o'tkazilib, o'zbek, rus va ingliz tillaridagi matnlar o'zaro muvofiqlashtirildi.



Nusxa ko'paytiruvchi: YaTT «**Rizayev M.X.**».
Bosishga ruxsat etildi: 27.01.2025y.
Bichimi: 21x30¹/₂. Adadi:60 nusxa.
Toshkent, Farovon 4-tor ko'cha, 35.
Tel: (+998) 97 737 23 01