

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 RAQAMLI
ILMIY KENGASH**

**TERMIZ DAVLAT MUHANDISLIK VA AGROTEXNOLOGIYALAR
UNIVERSITETI**

AMANOV BAXODIR SHARIFOVICH

**BENZOKSAZOLIN-2-TION KARBON KISLOTALARINING KOMPLEKS
BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI**

**02.00.01- Noorganik kimyo
02.00.04-Fizik kimyo**

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

Termiz-2025

**Kimyo fanlari bo‘yicha falsafa doktori (PhD)dissertatsiya avtoreferati
mundarijasi**

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

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

Amanov Bahodir Sharifovich

Benzoksazolin-2-tion karbon kislotalarining kompleks birikmalari sintezi, tuzilishi va xossalari.....3

Аманов Баходир Шарифович

Синтез, строение и свойства комплексных соединений бензоксазолин-2-тионовых карбоновых кислот.....21

Amanov Bahodir Sharifovich

Synthesis, structure and properties of complex compounds of benzoxazoline-2-thion carbonic acids41

E‘lon qilingan nashrlar ro‘uxati

Список опубликованных публикаций

List of published publications.....44

**TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI HUZURIDAGI
ILMIY DARAJALAR BERUVCHI DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 RAQAMLI
ILMIY KENGASH**

**TERMIZ DAVLAT MUHANDISLIK VA AGROTEXNOLOGIYALAR
UNIVERSITETI**

AMANOV BAXODIR SHARIFOVICH

**BENZOKSAZOLIN-2-TION KARBON KISLOTALARINING KOMPLEKS
BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI VA XOSSALARI**

**02.00.01- Noorganik kimyo
02.00.04-Fizik kimyo**

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

Termiz-2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2024.4.PhD/K481 raqam bilan ro'yxatga olingan

Dissertatsiya Termiz davlat muhandislik va agrotexnologiyalar universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) ilmiy kengash veb-sahifasida (www.tersu.uz) va «ZiyoNet» axborot ta'lim portalida (www.ziyounet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbarlar:

Turayev Xayit Xudaynazarovich
kimyo fanlari doktori, professor

Ashurov Jamshid Mengnorovich
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Ro'zimuradov Olim Narbekovich,
kimyo fanlari doktori, professor

Raxmonova Dilnoza Salamovna,
kimyo fanlari doktori, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Qarshi davlat universiteti

Dissertatsiya himoyasi Termiz davlat universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/31.01.2023 K/T.78.01 raqamli Ilmiy kengashning 2025-yil «26» 04 soat 15⁰⁰ dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail termizdu@umail.uz).

Dissertatsiya bilan Termiz davlat universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№285 raqami bilan ro'yxatga olingan). Manzil: 190111, Termiz shahri, Barkamol avlod ko'chasi, 43-uy. Tel.: (+99876) 221-74-55, faks: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil «10» 04 kuni tarqatildi.

(2025-yil «10» 04 dagi 7- raqamli reyestr bayonnomasi).



I.A. Umbarov

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

Sh.A. Kasimov

Ilmiy darajalar beruvchi Ilmiy kengash xotibi, k.f.d., professor

G. J. Muqumova

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

KIRISH

(Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyoda geterosiklik birikmalarning muhim sinfi bo'lgan benzoksazolin hosilalari keng spektrdagi biologik faollikka ega birikmalar sifatida qishloq xo'jaligida insektisidlar, gerbisidlar, fungisidlar, bakterisidlar, tibbiyotda og'riq qoldiruvchi, yallig'lanishga qarshi va antiseptik vositalar sifatida keng qo'llanilmoqda. Ba'zi qishloq xo'jaligida qo'llanilayotgan preparatlar tuproq va suvda uzoq muddat saqlanib qolib, ekologik muvozanatga salbiy ta'sir ko'rsatishi, foydali mikroorganizmlarni yo'q qilishi yoki tuproq unumdorligini pasaytirishi kuzatilmoqda. Shunga ko'ra, atrof-muhit ifloslanishining oldini olish uchun qishloq xo'jaligida qo'llaniladigan preparatlar konsentratsiyasini kamaytirish va biologik faolligini oshirish maqsadida benzoksazolin hosilalarining biogen metall ionlari bilan metallokomplekslarini sintez qilish, tarkib-tuzilish-xossa qonuniyatlari asosida ulardan yuqori samarador preparatlar olish muhim ahamiyat kasb etadi.

Jahonda turli xil organik ligandlar jumladan, benzoksazolin hosilalari hamda ularning d-metall tuzlari bilan hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, xossalari aniqlashga yo'naltirilgan ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bu borada, tarkibida azot, kislorod, oltingugurt donor atomlari bo'lgan ligandlar, xususan, benzoksazolin-2-tion karbon kislotalarining oraliq metallar bilan yangi tarkibli, biologik faolliklarni o'zida namoyon etuvchi kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlarini aniqlash, hosil bo'lgan kompleks birikmalar tarkibi va tuzilishining metall tabiatiga, ligand tuzilishiga bog'liqligi hamda markaziy ionga ligandning koordinatsiyalanishi, bog' tabiati va fizik-kimyoviy xossalari tadqiq qilish alohida ahamiyatga ega.

Respublikamizda qishloq xo'jaligini rivojlantirishda yuqori samarali, import o'rnini bosadigan, arzon, o'simliklarni zararli bakteriya va zambrug'lardan himoyalaydigan fungitsid va bakteritsid, stimulyasiyalash qobiliyatiga ega yangi turdagi vositalarni yaratish va ularni amaliyotga joriy etish borasida qator natijalarga erishilmoqda. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo'yicha Harakatlar strategiyasida «qishloq xo'jaligi ishlab chiqarishini izchil rivojlantirish, mamlakat oziq-ovqat xavfsizligini yanada mustahkamlash, ekologik toza mahsulotlar ishlab chiqarishni kengaytirish, agrar sektorning eksport salohiyatini sezilarli darajada oshirish»ga qaratilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, jumladan, qishloq xo'jalik ekinlarining hosildorligini oshiruvchi, ularning vegetativ davrini qisqartiruvchi hamda yangi turdagi arzon preparatlarni yaratishga katta e'tibor qaratilmoqda. «Yangi O'zbekistonning 2022-2026-yillardagi taraqqiyot strategiyasida»¹ iqtisodiyotni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlari belgilangan va mahalliy xomashyo resurslarini chuqur qayta ishlash asosida yuqori qo'shimcha qiymatli tayyor mahsulot ishlab chiqarishni yanada jadallashtirish, sifat jihatdan yangi mahsulot va texnologiyalar turlarini o'zgartirish kabi masalalar belgilangan. Bu

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

borada bioaktiv xususiyatga ega bo'lgan kompleks birikmalar sintez qilish va tadqiq etish dolzarb vazifalardan bo'lib, muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-yil 29-avgustdagi PQ-3246-son "Kimyo sanoati tashkilotlarining eksport-import faoliyatini takomillashtirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi, 2018-yil 17-yanvardagi PQ-3479-son "Mamlakat iqtisodiyoti tarmoqlarining talab yuqori bo'lgan mahsulot va xomashyo turlari bilan barqaror ta'minlash chora-tadbirlari to'g'risida"gi va 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-son "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda 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 V. "Qishloq xo'jaligi, biotexnologiya, ekologiya va atrof-muhit muhofazasi" ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyoning yetakchi ilmiy markazlarida benzoksazolin hosilalarining organik birikmalar va biometallar bilan komplekslarini sintez qilish, fazoviy tuzilishi va biologik faolligini aniqlash bo'yicha tadqiqot ishlari amalga oshirilgan. Ushbu yo'nalishda A. Lespagnol, M. Durbet, G. Mongy, N. Gokhan, V.M. Morais, K.M. Kumar, H. Erdugan, M. Koksal, S. Haiderlar tomonidan benzoksazolin hosilalarini sintez qilinib, xossalarini o'rgangan. A. Lespagnol tomonidan benzoksazolin hosilalarining biologik faolligi aniqlangan. Kembridj kristallografik ma'lumotlar (CCDC-2024) bazasi tahliliga ko'ra, shu vaqtga qadar 52 ta benzoksazol, 210 ta benzotiazol, 9 ta α -(N-benzoksazolin-2-tion)sirka kislota (BSK) va 6 ta β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislota (BPK)si hosilalari shuningdek, 300 dan ortiq monoetanolamin, dietanolamin va trietanolamin ishtirokidagi metallokomplekslar aniqlangan.

MDH mamlakatlarida kompleks birikmalar hamda ularning amaliyotga tadbiri bo'yicha N.T.Kuznesov, Ye.V.Antipov, A.P.Gulya, V.I.Pexnko, G.V.Sinsadze boshchiligidagi olimlarning ilmiy guruhlari va maktablari tadqiqot olib borishgan. Olimlar tomonidan kompleks birikmalarning tuzilishi, tarkibi, xossasi va biologik faolligi bo'yicha bir qancha ishlarning tahlili amalga oshirilgan.

Mamlakatimizda kompleks birikmalarning sintezi, tuzilishi va xossalarining tadqiqoti borasida akademiklar: N.A.Parpiyev, B.T.Ibragimov, professorlar: X.X.Xakimov, X.T.Sharipov, O.F.Xodjaye, T.A.Azizov, A.A.Shabilolov, B.B.Umarov, X.X.Turayev, Sh.A.Kadirova, Z.Ch.Kadirova, A.B.Ibragimov, J.M.Ashurov va Sh.A.Kasimovlar tomonidan tadqiqotlar amalga oshirilgan.

Shu bilan birga adabiyot manbalari tahlilining ko'rsatishicha, benzoksazolin-2-tion karbon kislotalarining d-metallar bilan kompleks birikmalarini tahlil qilish bo'yicha keng miqyosda tajriba natijalari bo'lishiga qaramasdan, d-metallarning α -(N-benzoksazolin-2-tion) sirka kislota (BSK) va β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislota (BPK) lari bilan metall komplekslari yetarli darajada o'rganilmagan. Shu sababli, BSK va BPK asosida kompleks birikmalarni sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolligini aniqlash alohida ahamiyat kasb etadi.

Tadqiqotning dissertatsiya bajarilgan ilmiy-tadqiqot muassasasining ilmiy-tadqiqot rejalari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti Termiz muhandislik texnologiya instituti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining S-PM-49-sonli “Polimer komplekslar yordamida tuproq sho‘rlanishining oldini olish va bartaraf etish texnologiyasini yaratish” (2022-2023 yy) mavzusida startap loyihasi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi: α -(N-benzoksazolin-2-tion) sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotalarining Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ionlari bilan kompleks birikmalarining sintezi, ularning tarkibi, kristall tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalarini hamda biologik faolligini aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

α -(N-benzoksazolin-2-tion) sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotalarining Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) kationlari bilan kompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning monokristallarini olish;

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

α -(N-benzoksazolin-2-tion) sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotalari hamda ularning Co(II), Ni(II) Cu(II), Zn(II) kationlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining elektron tuzilishi, energetik, geometrik parametrlarini, shuningdek, reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblash;

yangi olingan kompleks birikmalarining biologik faolligini aniqlash.

Tadqiqotning ob‘yekti sifatida α -(N-benzoksazolin-2-tion) sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotalari, aminospirtlar, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metall tuzlari va ularning aralash-ligandli komplekslari, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* va *Bacillus subtilis* shtammlari olingan.

Tadqiqotning predmeti benzoksazolin-2-tion karbon kislotalarining d-metallar bilan kompleks birikmalari sintezi, tarkibi, kristall tuzilishi, individualligi, fizik-kimyoviy hamda biologik xossalarini aniqlash hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari sifatida element, rentgen tuzulish tahlili (RTT), IQ-spektroskopiya, zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash va biologik faolligini aniqlash usullaridan foydalanilgan.

Dissertatsiya tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor α -(N-benzoksazolin-2-tion) sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotalarining Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metall kationlari bilan 8 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilingan;

sintez qilingan yangi kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari va metall ionlarining ligand donor atomlari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlari element, RTT, IQ-spektroskopiya usullari yordamida aniqlangan;

$[\text{Cu}(\text{BSK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ va $[\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ tarkibli kompleksdagi stereokimyoviy va elektron ta’sirlar hamda Yan-Teller effekti hisobiga metall-kislorod bog‘larining uzayishi tufayli oktaedr tuzilishidagi markaziy atomning koordinasion soni oltiga teng bo‘lgan sp^3d^2 gibridlanishli polimer va triyadroli komplekslar hosil bo‘lishi isbotlangan;

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

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

α -(N-benzoksazolin-2-tion)sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislotalarining Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) kabi metall kationlari bilan kompleks birikmalarini sintez qilishning maqbul sharoitlari aniqlangan;

RTT, IQ-spektroskopiya, zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash natijalari asosida yangi sintez qilingan kompleks birikmalarning fizik-kimyoviy xossalari, individualligi hamda α -(N-benzoksazolin-2-tion)sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislotalari(ligandlari)ning karboksil guruhi metall kationlari bilan monodentat va bidentat koordinatsiyalanishi aniqlangan;

Cu^{2+} ioni saqlagan benzoksazolin-2-tion propion kislotaning kompleksi o'z xossalari va yuqori samaradorligi sababli dezinfeksiyalash vositalarga eritma ko'rinishda 0,05% konsentratsiyali eritmasidan qo'shilganda yuqori natija berishi isbotlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi sintez qilingan birikmalarning tarkibi va tuzilishi element tahlil, rentgen tuzulish tahlil (RTT), IQ spektroskopiya, optik spektrofotometrik usulda kompleks birikmalarning barqarorligi, biologik tahlil, Hirshfeld sirt tahlili va kvant-kimyoviy hisoblash kabi zamonaviy tadqiqot usullari yordamida eksperimental natijalar olinganligi bilan asoslangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati tarkibida azot, kislorod, oltingugurt donor atomlari bo'lgan ligandlar - benzoksazolin-2-tion)sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislotalarining biogen metallar ionlari bilan sintez qilingan kompleks birikmalarining tadqiqoti bo'yicha olingan ilmiy natijalar koordinatsion birikmalar kristallokimyosiga yangi natijalar sifatida qo'shiladi hamda tarkib-tuzilish-xossa qonuniyatlarining asoslab berilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarinig amaliy ahamiyati shundan iboratki, benzoksazolin-2-tion sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotalari hamda aminospirtlarning biometallar bilan sintez qilingan aralash ligandli kompleks birikmalarining monokristallarining tuzilishi to'g'risidagi Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan ma'lumotlar yangi kompleks birikmalar sintez qilishga va olingan kompleks birikmalarining mikrokonsentratsiyalaridagi aniqlangan biologik faolliklari antiseptik dezinfeksiyalash vositalar olishga xizmat qiladi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. α -(N-benzoksazolin-2-tion)sirka kislota va β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislotalarining biometallar bilan komplekslari kompleks birikmalari sintezi, tarkibi, kristall tuzilishi, individualligi, fizik-kimyoviy hamda biologik faolligi bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

sintez qilingan kompleks birikmalarning rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievhg.html> CCDC depozit raqami №2374923, №2374922, №2374921, №2420797, №2420796, №2420795, №2420794, №2420793). Natijada, bazaga kiritilgan kimyoviy birikmalar o'xshash

birikmalarni sintez qilishda, tuzilishini tavsiflashda taqdim etilgan ma'lumotlardan foydalanish imkonini bergan;

Benzoksazolin-2-tion propion kislotasining Cu(II) ioni saqlagan aralash ligandli kompleks birikmasining 0.05% li eritmasi "NOVA FARM" MCHJ O'zbekiston-Hindiston qo'shma korxonasida dizenfeksiyalovchi vositalar tayyorlashda amaliyotga joriy etilgan ("NOVA FARM" MCHJ ning 2024-yil 9-avgustdagi 34-son ma'lumotnomasi). Natijada yuqori samarali dizenfeksiyalovchi vositalar olish imkoniyatini bergan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Dissertatsiya ishining tadqiqot natijalari 3 ta respublika va 5 ta xalqaro ilmiy-amaliy anjumanlarida muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha 13 ta ilmiy ish chop etilgan. Shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining doktorlik dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta maqola, jumladan, 3 tasi respublika va 2 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning hajmi va tuzilishi. Dissertatsiya tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 118 betni tashkil etadi.

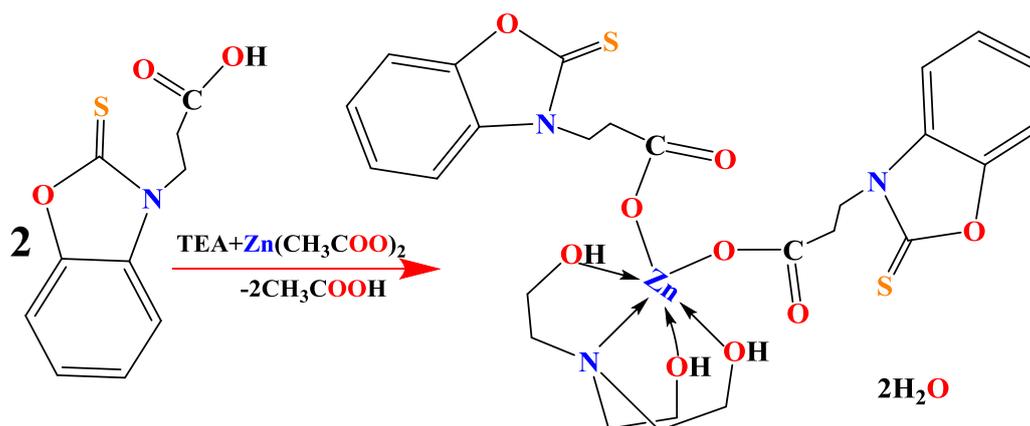
DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

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

Dissertatsiyaning **"Benzoksazol hosilalari sintezi, biofaolligi va koordinasion birikmalari"** deb nomlangan birinchi bobida benzoksazol hosilalari kompleks birikmalarining sintezi, biologik faolligining qo'llanish sohalari, molekulyar va kristall tuzilishlari, fizik-kimyoviy xossalari hamda biologik faolliklari bo'yicha adabiyot manbalari batafsil tahlil qilingan. Tahlil natijalariga ko'ra benzoksazolin-2-tion karbon kislotalarining karboksil gurhidagi kislorod hisobiga metallar bilan mono va bidentantli hamda oltingugurt atomi hisobiga monodentantli ligand sifatida qatnashib kompleks birikmalar hosil qiladi.

Dissertatsiyaning **"Benzoksazolin-2-tion karbon kislotalarining kompleks birikmalari sintezi va tadqiqot usullari"** deb nomlangan ikkinchi bobida dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalanilgan asboblari, qo'llanilgan usullar tavsifi, kompleks birikmalarining sintez usullarini tanlashga yondashuv, β -(N-benzoksazolin-2-tion) karbon kislotalari ishtirokidagi kompleks birikmalar sintezi, element tahlili, suyuqlanish haroratlarini o'rganish jarayonlari va turli erituvchilarda eruvchanligi yoritilgan.

[Zn(BPK)₂TEA]·2H₂O kompleks birikma sintezi



1-pacm. [Zn(BPK)₂TEA]·2H₂O tarkibli metallokompleksning sintez reaksiyasi

1-jadval

Benzoksazolin-2-tion karbon kislotalari asosida sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibining element tahlili

Brutto formulasi	Unum, %	T _{suy} , °C	Hisoblangan, %			Topilgan, %			
				C	H	N	C	H	N
BSK	-	171	rangsiz	51.67	3.35	6.69	51.68	3.34	6.68
[Cu(BSK) ₄ (H ₂ O) ₂] _n	74	224	och ko'k	44.67	3.31	5.79	44.66	3.30	5.80
BPK	-	180	rangsiz	53.81	4.03	6.27	53.82	4.04	6.25
BPK*MEA	76	186	rangsiz	50.70	5.63	9.85	50.71	5.65	9.83
[Cu ₂ (BPK) ₄ (BPK) ₂]·H ₂ O	72	239	ko'k	48.04	3.39	5.61	48.05	3.38	5.62
[Zn(BPK) ₂ (TEA)]·2H ₂ O	65	221	rangsiz	45.02	4.76	6.02	45.03	4.75	6.02
[Ni(TEA) ₂ (BPK) ₂]	65	234	och yashil	47.90	5.74	6.97	47.92	5.75	6.95
[Co(BPK)(TEA)]·BPK	72	213	pushti	45.30	5.08	6.09	45.29	5.09	6.11
[Co(BPK) ₂ (H ₂ O) ₄]·H ₂ O	82	201	jigarrang	39.24	4.57	4.57	39.26	4.56	4.58
[Ni(DEA) ₂ (BPK) ₂]	78	223	yashil	47.09	5.32	7.84	47.07	5.34	7.85
[Cu ₃ (BPK) ₄ (TEA) ₂]·H ₂ O	85	216	to'q ko'k	44.19	4.53	5.94	44.21	4.55	5.96

2-jadval

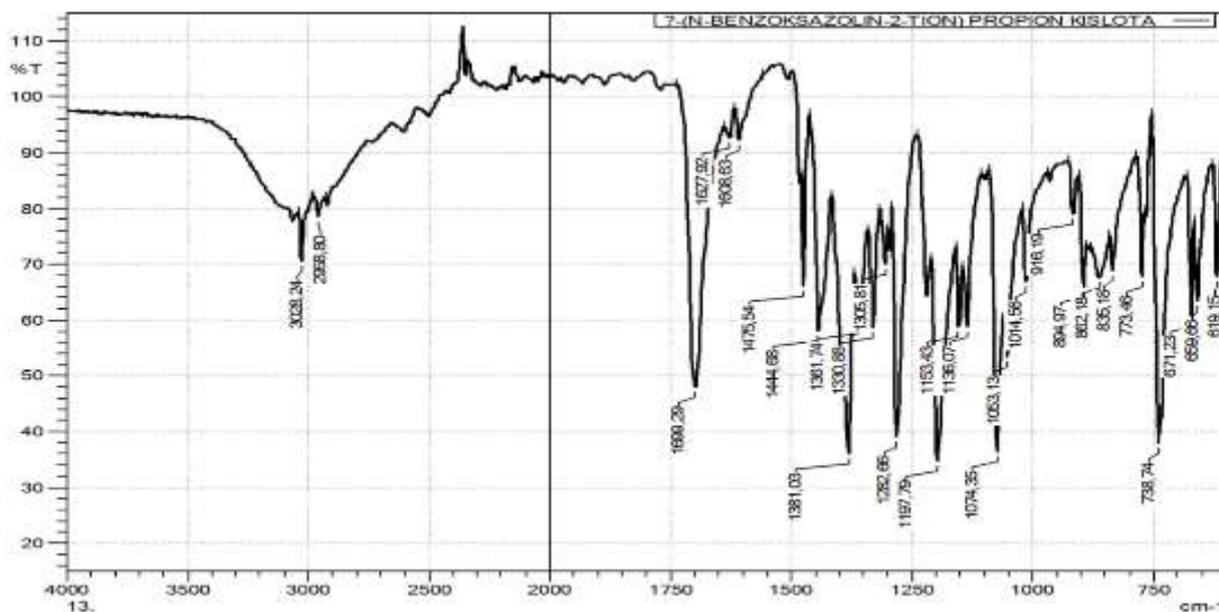
Benzoksazolin-2-tion karbon kislotalari asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning turli erituvchilarda eruvchanligi

№	Birikmalarning formulasi	Suv	Etanol	Sirka kislota	DMSO	DMFA	Piridin
1	BSK	O	E	O	O	EM	O
2	BPK	O	E	O	O	EM	O
3	BPK*MEA	E	E	EM	E	EM	E
4	[Cu(BSK) ₄ (H ₂ O) ₂] _n	O	O	EM	E	O	E
5	[Cu ₂ (BPK) ₄ (BPK) ₂]·H ₂ O	E	O	EM	E	O	E
6	[Zn(BPK) ₂ (TEA)]·2H ₂ O	E	O	EM	E	O	E
7	[Ni(TEA) ₂ (BPK) ₂]	O	E	EM	E	O	E
8	[Co(BPK)(TEA)]·BPK	E	O	EM	E	O	E
9	[Co(BPK) ₂ (H ₂ O) ₄]·H ₂ O	E	O	EM	E	O	E
10	[Ni(DEA) ₂ (BPK) ₂]	O	E	EM	E	O	E
11	[Cu ₃ (BPK) ₄ (TEA) ₂]·H ₂ O	E	O	EM	E	E	E

Izoh: E-eriydi, OE-oz eriydi, EM-erimaydi.

Dissertatsiyaning “ α -(N-benzoksazolin-2-tion)sirka va β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislotalari kompleks birikmalarining molekulyar, kristall tuzilishlari va xossalari” deb nomlangan uchinchi bobida α -(N-benzoksazolin-2-tion)sirka va β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislotalarining, kobalt (II) bilan 2 ta, nikel (II) bilan 2 ta, mis (II) bilan 3 ta, rux (II) bilan 1 ta aralash-ligandli kompleks birikmalari hamda 1 ta organik tuz holatdagi kompleks birikmalarining RTT tahlili, IQ-spektroskopiya tahlili qilingan. Tahlillar asosida sintez qilingan komplekslarning strukturalari isbotlandi va sintez qilingan yangi kompleks birikmalarining biologik faolligi va amaliyotda qo‘llash imkoniyatlari keltirilgan.

Sintez qilingan metallokomplekslarning IQ-spektral xarakteristikalarini o‘rganish maqsadida ligand va sintez qilingan komplekslarning IQ-spektrlari Shimadzu (Yaponiya) IQ-Furye spektrofotometrda $600-4000\text{ cm}^{-1}$ sohada yozib olindi. Ligand spektri adabiyotlarda keltirilgan spektrlar bilan mos ekanligi aniqlandi, ya’ni $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ oraliqda kichik intensivlikdagi keng (OH) yutilish chiziqlari, 2958 cm^{-1} sohada propion kislota radikalidagi metil va metilen guruhida assimetrik C-H yutilish chiziqlari, $1627-1699\text{ cm}^{-1}$ sohalarida C=O guruhlarida yutilish chiziqlari va $1180-1250\text{ cm}^{-1}$ sohalarda C=S guruhlarida yutilish chiziqlari mavjud (3-jadval). Komplekslarning IQ-spektrida liganddagi guruhlariga xos yutilish chiziqlarida biroz o‘zgarishlar kuzatilgan (2-rasm). Adabiyotlardan ma’lum bo‘lishicha, metall ionlarining ligand (β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislota) molekulasidagi karboksilat (COO^-) guruhining kislorod atomlari bilan monodentat, bidentat va ko‘prik holatida koordinatsiyalanishi aniqlangan.



2-rasm. BPK ning IQ-spektrlari.

Kompleks IQ-spektrida $3249, 3428, 3556\text{ cm}^{-1}$ sohalarda yangi to‘lqinsimon yutilish chiziqlari yuzaga kelishi kristallasimon suv molekulasida borligidan darak beradi. Erkin ligand molekulasidagi C=O guruhining valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan (1699 cm^{-1}) yutilish chizig‘i komplekslarning spektrlarida quyi chastotali sohaga siljiganligi aniqlandi. β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislota asosida sintez qilingan kompleks birikmalarining molekulasida karboksil (COOH)

guruhining -OH guruhi hisobiga metall ioni bilan koordinatsiyalanadi, ammo karboksil (COOH) guruhining C=O qismi kimyoviy bog‘ hosil qilishda qatnashmaydi. Kompleks IQ-spektrida karboksil guruhi uchun $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ ba $\nu_s(\text{COO}^-)$ yutilish chiziqlari mos ravishda 1664 va 1442 sm^{-1} da kuzatildi. Ular orasidagi farq [$\Delta=\nu_{as}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-)=1664-1442$] $\Delta\nu=222 \text{ sm}^{-1}$ ekanligi markaziy atomga ligandning monodentant xolatda koordinatsiyalanganini bildiradi. (2-rasm, 3-jadval).

3-jadval

Sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektri tahlili, sm^{-1}

Tebranish tavsifi	OH	C=O	C=S	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)/\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
BPK	3000-3500	1699, 1627	1197	2958, 1475, 1444, 1381, 1361
$[\text{Zn}(\text{BPK})_2(\text{TEA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3300-3600	1664, 1608, 1442	1197, 1217	2978, 2847, 1487, 1454, 1384, 1352

Kompleks birikmalargi 3300-3600 sm^{-1} sohalarida yelkansimon yutilish chiziqlarining mavjudligi kristalizatsion suv molekulari borligini xos yangi yutilish chiziqlarining paydo bo‘lishi hamda mavjud guruhlarga xos yutilish chiziqlarida o‘zgarishlarning kuzatilishi kompleks hosil bo‘lganligini bildiradi.

Yuqoridagi analiz natijalari yangi metallokompleks hosil bo‘lganligini anglatsada, bizning ilmiy jamoa tomonidan kompleksning kristali olinib RTT usulida tahlil qilinganda BPK ning yangi metallokompleks birikmasi sintez qilinganligi aniqlandi.

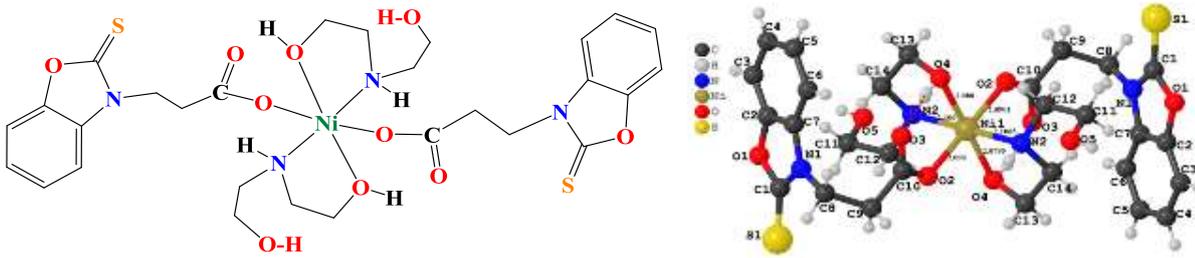
4-jadval.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning kristallografik ma’lumotlari

Kompleks	$[\text{Zn}(\text{BPK})_2(\text{TEA})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{BPK})_4(\text{BPK})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{TEA})_2(\text{BPK})_2]$	$[\text{Co}(\text{BPK})(\text{TEA})] \cdot \text{BPK}$	$[\text{Co}(\text{BPK})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{DEA})_2(\text{BPK})_2]$	$[\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Formulasi	$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_9 \text{S}_2\text{Zn}, 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{N}_6 \text{O}_{18}\text{S}_6 \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiO}_6 2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S})$	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{Co} \text{N}_2\text{O}_8\text{SC}_{10} \text{H}_8\text{NO}_3\text{S}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CoN}_2 \text{O}_{10}\text{S}_2, 2(\text{H}_2\text{O})$	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Ni} \text{O}_{10}\text{S}_2$	$\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{Cu}_3\text{N}_6 \text{O}_{18}\text{S}_4, (\text{H}_2\text{O})$
Molekulyar massasi	693.04	1480.53	801.56	688.62	611.49	713.45	1393.95
Singoniyasi	monoklinik	triklinik	triklinik	triklinik	monoklinik	monoklinik	monoklinik
Fazoviy guruhi	C2/c	P-1	P-1	P-1	P21/n	I2/a	P21/n
a, Å	32.8268(13)	9.3548(2)	7.1935(12)	7.2317(2)	6.8107(1)	14.2123(4)	8.314(5)
b, Å	7.2186(3)	12.2781(2)	8.1112(13)	14.6274(6)	5.2031(1)	9.6734(4)	29.896(5)
c, Å	25.6062(9)	14.9200(2)	15.967(2)	15.7080(6)	36.4886(8)	23.3662(12)	12.732(5)
α , grad.	90	97.696(1)	101.297(13)	70.231(4)	90	90	90
β , grad.	101.761(4)	99.091(1)	94.401(13)	82.170(3)	90.669(2)	90.821(3)	104.581(5)
γ , grad.	90	105.786(2)	101.921(14)	75.867(3)	90	90	90
V, Å ³	5940.4(4)	1599.88(5)	887.2(2)	1513.73(10)	1292.95(4)	3212.1(2)	3063(2)
Z	8	1	1	2	2	4	2
Dx, g cm ⁻³	1.550	1.555	1.500	1.511	1.571	1.475	1.531

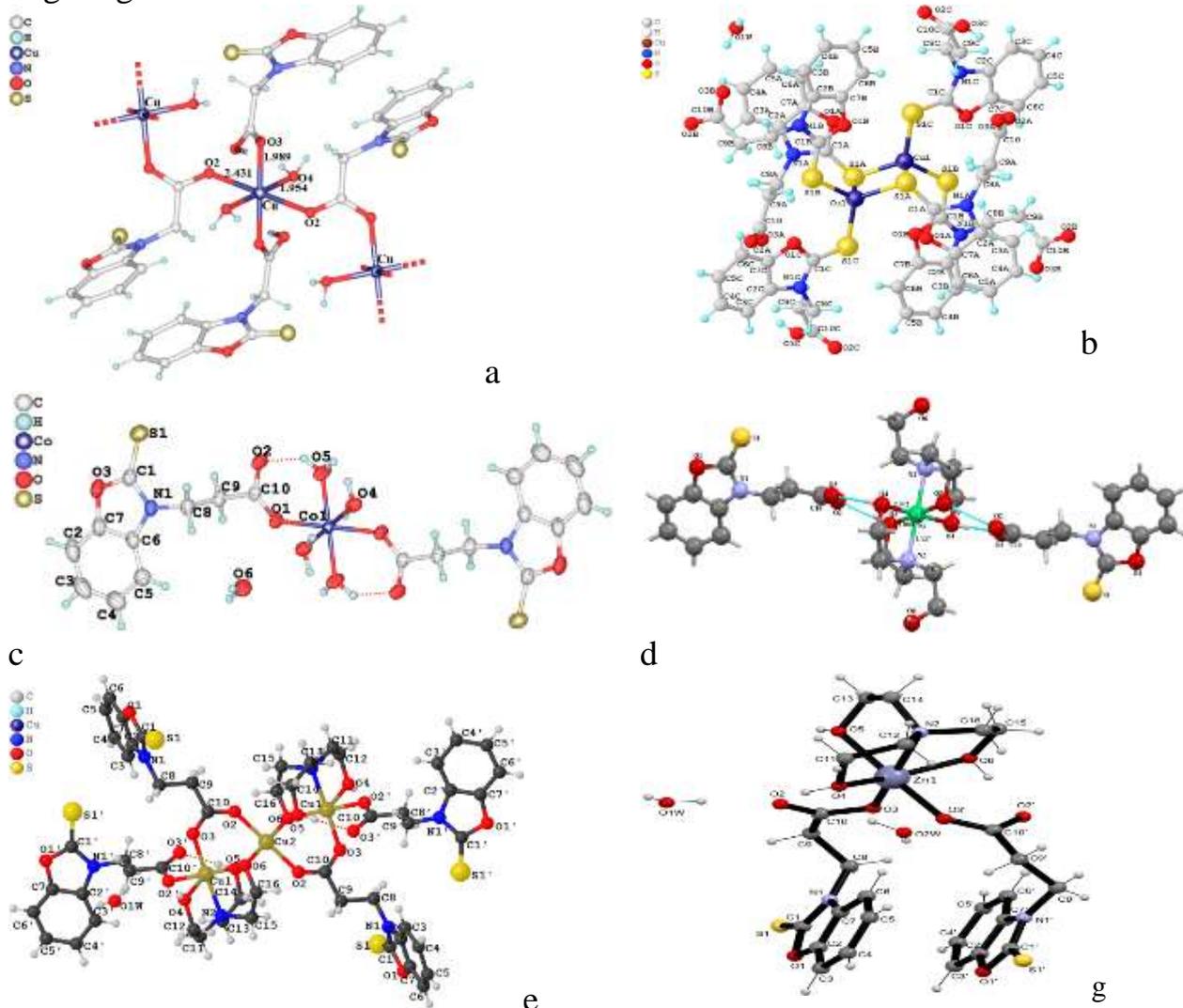
$[\text{Ni}(\text{BPK})_2(\text{DEA})_2]$ kompleks kristalining elementar yacheykasi parametrlari quyidagicha: fazoviy guruhi I2/a, Ni^{2+} kationining BPK va DEA molekulari bilan hosil qilgan ushbu kompleks $[\text{Ni}(\text{BPK})_2(\text{DEA})_2]$ monoyadroli bo‘lib, neytrall kompleks hisoblanadi (4-jadval, 3-rasm). Kompleks tarkibidagi Ni–O2, Ni–O5, Ni–N2 bog‘lari orasidagi masofasi mos ravishda qiymati, 2.0901, 2.080, 2.106Å ga

teng. Kompleksning qo‘shni molekulari o‘zaro bir-biri bilan kristallografik b o‘q bo‘ylab O4 – H4 ...O3, O5 – H5 ...O2, C3 – H3 ...O3, C9 – H9B...O5 va C12–H12B ...O2 tipidagi vodorod bog‘lar orqali bog‘langan.



3-rasm. [Ni(DEA)₂(BPK)₂] tarkibli metallokompleksning molekulyar tuzilishi

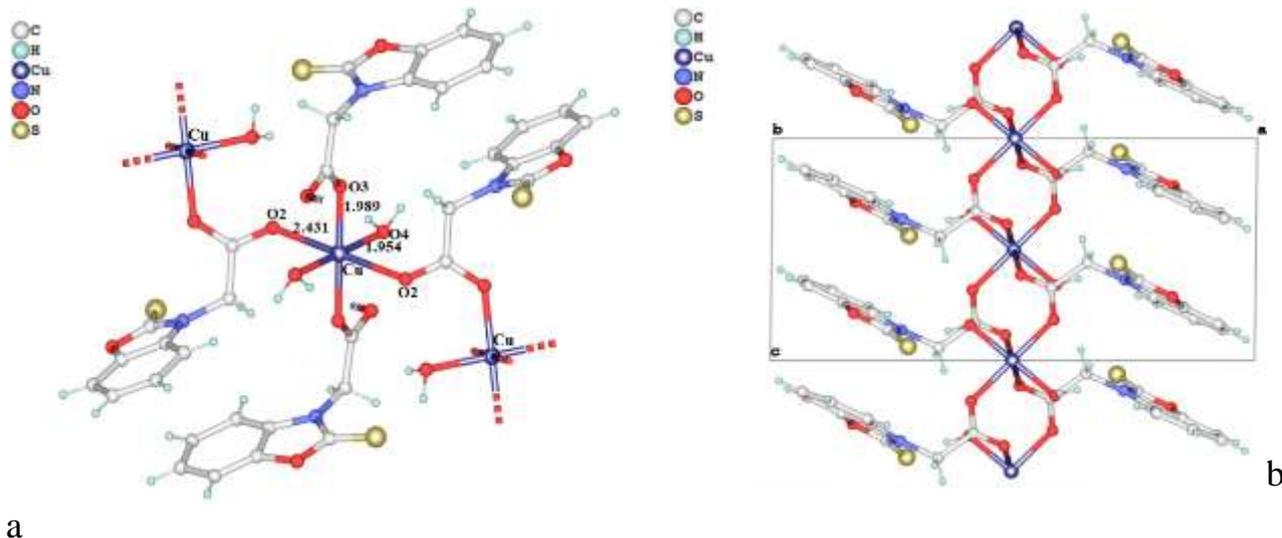
Ni atomi deformatsiyalangan oktaedr tipida [NiN₂O₄] ikkita ligand BPK ning karboksil guruhidagi kislorod, 2 ta DEA molekularidagi kislorod va azot atomlari bilan koordinatsiyalanadi. Bunda BPK molekulari O₂ kislorod atomi hisobiga monodentat va ikkita DEA molekulasidagi O₄ va N₂ atomi orqali bidentat holatda bog‘langan.



4-rasm. Sintez qilingan kompleks birikmalarning molekulyar tuzilishi.

a) [Cu(BSK)₄(H₂O)₂]_n, b) [Cu₂(BPK)₄(BPK)₂]·H₂O, c) [Co(BPK)₂(H₂O)₄]·H₂O, d) [Ni(TEA)₂(BPK)₂], e) [Cu₃(BPK)₄(TEA)₂]·H₂O, g) [Zn(BPK)₂TEA]·2H₂O

Yuqoridagi 4-a rasmda BSK ning Cu (II) kationi bilan hosil qilgan polimer tipidagi kompleksida markaziy atom Cu ning koordinatsion soni 6 ga teng bo‘lib, sp^3d^2 holatda gibrirlangan (4-rasm, a). $3d^9$ elektron konfiguratsiyali Cu^{2+} ionida Yan-Teller effekti kuzatilgan, ya’ni tetraedr siqilish (Cu-O3, Cu-O4 bog‘lari mos ravishda 1.989, 1.954 Å), oktaedr uzayish (Cu-O2 2.431 Å) kuzatilganligi uchun Cu-O bog‘ uzunliklaridagi keskin farq kuzatiladi (5-rasm).



5-rasm. $[Cu(BSK)_4(H_2O)_2]_n$ tarkibli metallokompleksning molekulyar va kristall tuzilishi

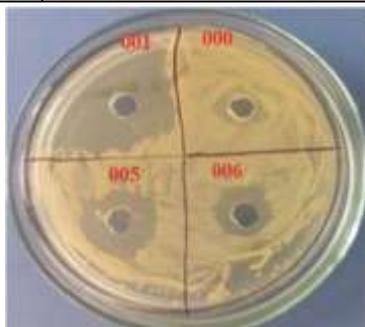
Sintez qilingan kompleks birikmalarning biologik faolligi. Olingan komplekslarning patogen mikroblarga qarshi faolligini gramm musbat bakteriyalar *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* va gramm manfiy bakteriyalar *Escherichia coli* test shtammlarida dastlabki ligand (BPK) bilan taqqoslash asosida o‘rganildi. Tadqiqot uchun olingan namunalarning barchasi (namunalar konsentratsiyasi 0.03 mkm/mol) sinov test shtammlarga nisbatan turli xil faollikni ko‘rsatdi: *Staphylococcus aureus* uchun o‘shining ingiberlash zonasi 15 mm dan 30 mm gacha, *Bacillus subtilis* uchun 18 dan 28 mm gacha va *Escherichia coli* uchun 21 dan 29 mm bakteritsid faolligi kuzatildi (5-jadval). Individual holdagi BPK ga nisbatan uning tegishli metallakomplekslari yuqori faollikni namoyon qilishi aniqlandi. Maksimal bakteritsid faollik $[Cu_2(BPK)_4(BPK)_2] \cdot H_2O$ (005) va $[Cu_3(BPK)_4(TEA)_2] \cdot H_2O$ (006) namunalarda (0.03 mkM) etilgan (o‘shini to‘xtatish zonasi 29-30 mm) (6-rasm).

5- jadval.

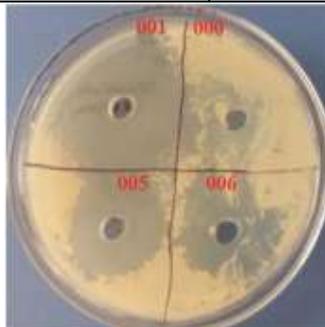
Kompleks birikmalarning mikroblarga qarshi faolligi

№		Antagonistik faollik d(o‘shini ingibirlash zonasi),mm		
		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
000	BPK	18.0	21.0	15.0
001	$[Zn(BPK)_2(TEA)_2] \cdot 2H_2O$	22.0	26.0	23.0
002	$[Ni(TEA)_2(BPK)_2]$	24.0	25.0	27.0
003	$[Co(BPK)(TEA)]$ BPK	25.0	26.0	28.0
004	$[Ni(DEA)_2(BPK)_2]$	23.0	24.5	26.5
005	$[Cu_2(BPK)_4(BPK)_2] \cdot H_2O$	28.0	27.0.	30.0

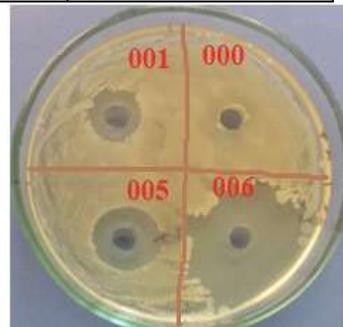
006	$[\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.0	29.0	29.5
-----	--	------	------	------



Bacillus subtilis



Escherichia coli



Staphylococcus aureus

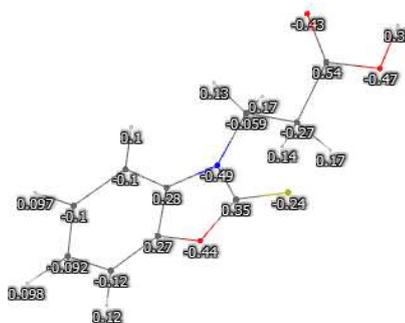
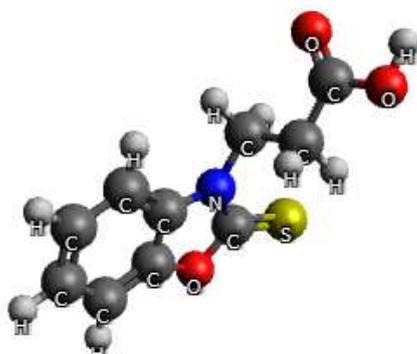
6-rasm. Olingan komplekslarning test shtammlarga antagonistik faolligi

Dissertatsiyaning “ β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotasi hamda olingan komplekslarining zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlari” deb nomlangan to‘rtinchi bobida kvant-kimyoviy tahlillar yordamida β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislotasi kompleks birikmalarining elektron tuzilishi ORCA 5.03 dasturiy paketi yordamida DFT usulida o‘rganilib, nazariy ko‘rsatkichlar asosida elektronodonor va elektronoakseptor markazlari aniqlandi. Bundan tashqari molekulararo ta’sirlashish energiyalari hisoblandi va Hirshfeld sirti tahlili o‘tkazildi.

BPK va $[\text{BPK}] \cdot [\text{MEA}]^+$ birikmalarining boshlang‘ich geometriyasi RTT ma’lumotlaridan (CIF fayllari) olingan va bitta nuqtali hisoblash uchun kirish fayllari Avogadro dasturidan foydalangan holda tayyorlangan. Bundan tashqari, xuddi shu hisoblash BPK uchun uning MO energiyasini $[\text{BPK}] \cdot [\text{MEA}]^+$ MO energiyalari bilan taqqoslash uchun amalga oshirildi. O‘rganilayotgan komplekslar uchun ESP sirtini hisoblash uchun MultiWFN dasturi yordamida amalga oshirildi va natijalar VMD dasturiy paketi yordamida vizualizatsiya qilindi.

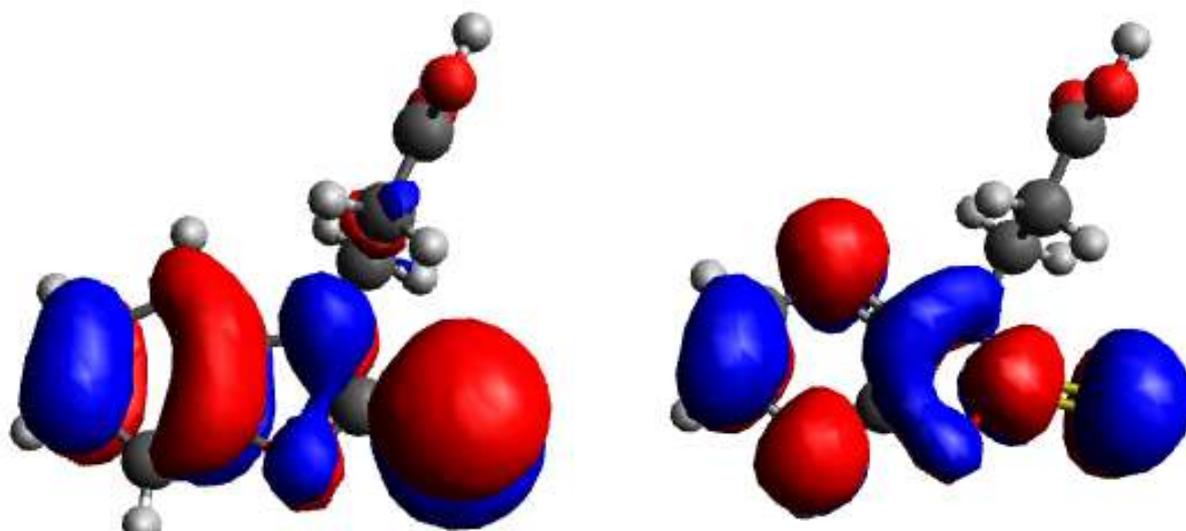
Nazariy jihatdan BPK bir nechta reaksiyon markazlarga ega. Benzol halqasi bo‘yicha elektrofil almashinish reaksiyalari borishi mumkin. Karboksil guruhi hisobidan karbon kislotalarga xos kimyoviy o‘zgarishlarga uchrashi mumkin. Undan tashqari, O va S atomlari va $-\text{COOH}$ guruhi metall ionlari bilan koordinatsiya qilishda qatnashishi mumkin.

Atomlardagi zaryad taqsimotlari tahlili BPKning S atomi va O atomlarida manfiy zaryadlarning lokallashganini ko‘rsatdi (7-rasm).



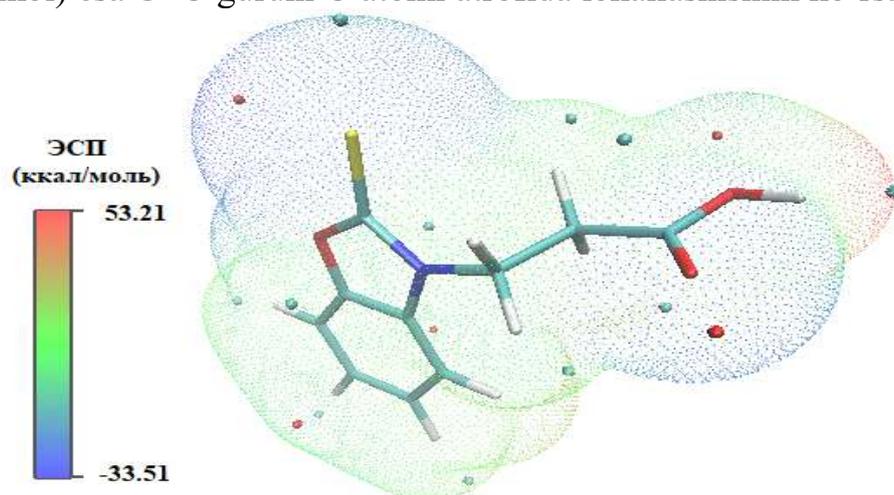
7-rasm. BPK fazoviy tuzilishi va atomlaridagi zaryad taqsimoti

Ma'lumki, YuBMO va QBMO kimyoviy reaksiyalarda hamda birikmalarning biologik faolliklarini nomoyon qilishida muhim ahamiyat kasb qiladi. Hisoblashlar tahlili ushbu MO lardagi elektron zichliklar BPKning benzoksazolin-2-tion qismida lokallashishini ko'rsatdi (8-rasm).



8-rasm. BPK yuqori band (chapda) va quyi bo'sh (o'ngda) molekulyar orbitallaridagi elektron zichlik taqsimotlari.

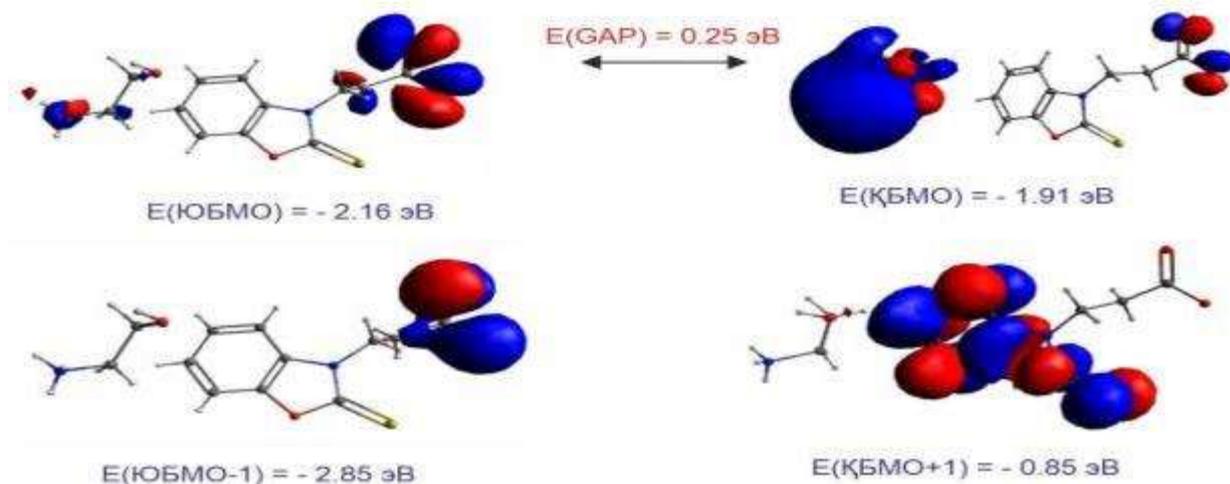
Birikmalarning elektron tuzilishini, asosan elektronodonor va elektronoakseptor markazlarini aniqlashda elektrostatik potensial sathi tahlili keng qo'llaniladi. Shundan kelib chiqqan holda, BPK ESP sathi maksimum va minimumlari tahlil qilindi. Hisoblashlar natijasida BPK molekulasida uchun 11 ta maksimum va 5 ta minimum mavjudligi aniqlandi. Eng katta maksimum (53.21 kkal/mol) $-\text{COOH}$ guruhi H atomi atrofida lokallashishi, eng kichik minimum esa (-33.51 kkal/mol) BT fragmenti O va S atomlari yaqinida lokallashishi aniqlandi. Keyingi maksimum (27.50 kkal/mol) $-\text{N-CH}_2$ guruhi H atomlari atrofida, minimum (-27.15 kkal/mol) esa C=O guruhi O atomi atrofida lokallashishini ko'rsatdi (9-rasm).



9-rasm. BPK molekulasida uchun aniqlangan ESP sathi maksimum va minimumlari.

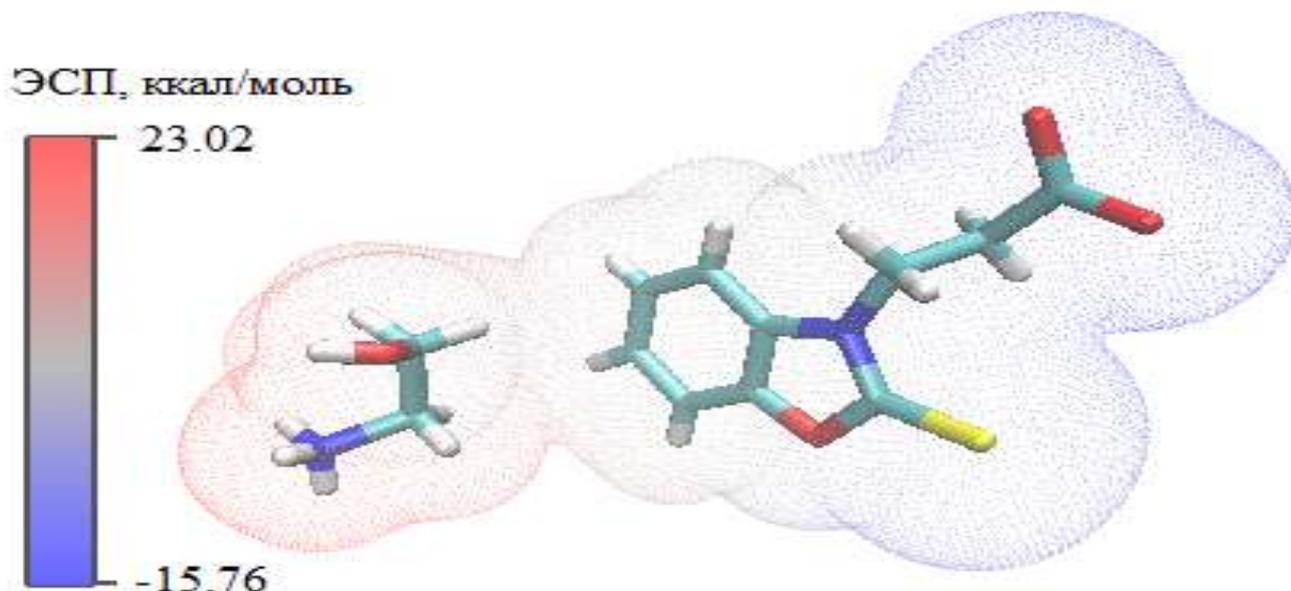
β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislota va monoetanolamin ta'sirlashishi natijasida olingan organik tuz elektron tuzilishini B3LYP/6-31G(d,p) usulida

o'rganish. Hisoblashlar natijasida kompleks YuBMO sathining keskin ko'tarilganligi va QBMO sathining keskin pasayganligi va buning natijasida YuBMO hamda QBMO orasidagi farq keskin kamayganligi aniqlandi (10-rasm).



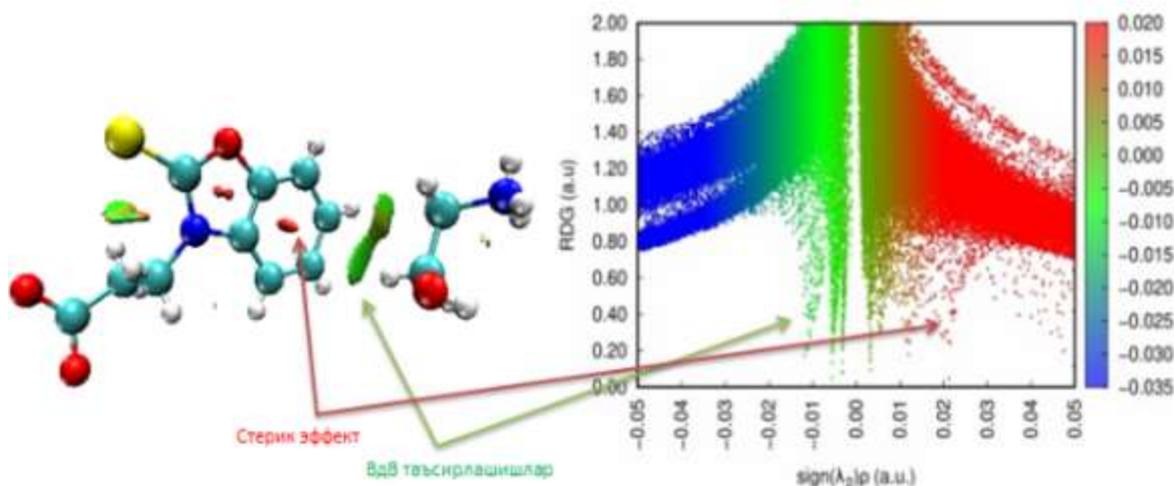
10-rasm. [BPK]·[MEA]⁺ kompleksi chegaraviy molekulyar orbitallaridagi elektron taqsimoti

Kompleksning elektron zichlikka boy va elektron zichlikka taqchil qismlari haqidagi sonli ma'lumotlarni olish maqsadida elektrostatik potensial (ESP) sathi tahlili o'tkazildi. ESP sathi maksimum (qizil rangli soha) va minimumlari (moviy rangli soha) mos ravishda kompleksning MEA (azot atomi protonlari yaqinida) va BPK qismlarida (S va COO⁻ atomlari yaqinida) joylashganligi kuzatildi. ESP tahliliga ko'ra elektron zichlik (ESP minimumlari) COO⁻ anioni kislorod atomlari yaqinida S atomiga nisbatan ko'proq joylashgan (11-rasm).

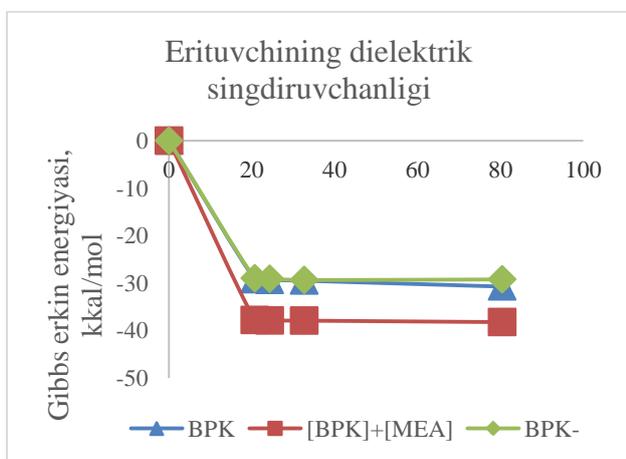


11- rasm. Kompleks ESP sathi maksimum va minimumlari

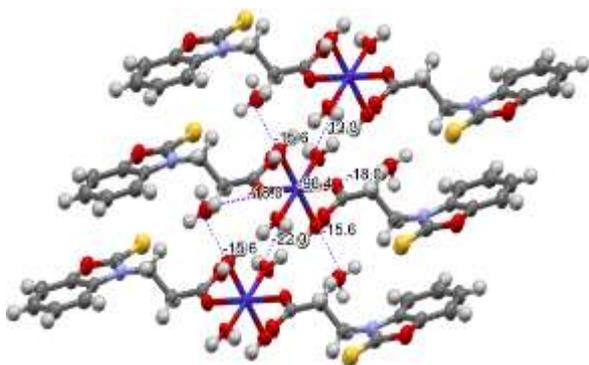
Kompleks molekulasidagi mavjud molekulararo va ichki molekulyar ta'sirlashishlar NCI va RDG (reduced density gradient) grafigi ko'rinishida hosil qilindi (12-rasm).



12- rasm. Kompleks molekulasidagi taʼsirlashishlarning NCI (chapda) va RDG (oʻngda) grafikda koʻrinishi



13-rasm. BPK, BPK anioni hamda BPK va monoetanolamin taʼsirlashishi natijasida olingan organik tuzilarining solvatlanish jarayonida Gibbs erkin energiyasining oʻzgarishi. G (gaz)=0.



14-rasm. [Co(BPK)₂(H₂O)₄]H₂O kompleks tarkibidagi molekularning aniqlangan oʻzaro taʼsirlashish energiyalari, kJ/mol

β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotasi, β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislotasi anioni hamda β -(N-benzoksazolin-2-tion)propion kislota va monoetanolamin taʼsirlashishi natijasida olingan organik tuzilarining erituvchilar taʼsirida kvant-kimyoviy koʻrsatkichlarini gaz fazaga nisbatan oʻzgarishini aniqlash maqsadida ORCA 6.0 dasturida SRSM usulida dielektrik singdiruvchanligi turlicha qiymatga ega boʻlgan erituvchilar, xususan, aseton (20.7), etanol (24.3), metanol (32.63) va suvli (80.4) muhitlarda solvatlanish jarayonidagi Gibbs energiyasi ΔG ning oʻzgarishi hisoblandi (13-rasm).

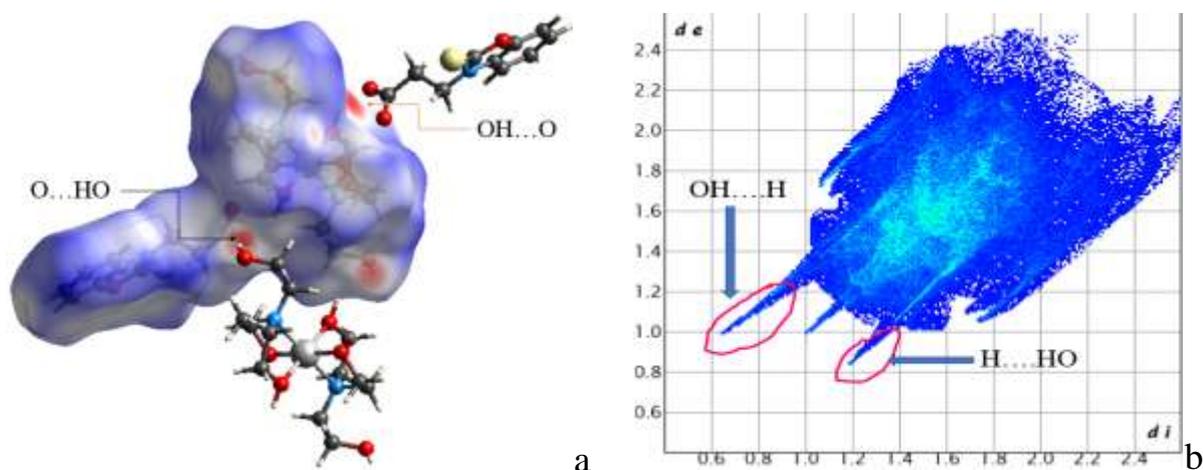
[Co(BPK)₂(H₂O)₄]H₂O kompleksi kristalidagi molekulararo taʼsirlashish energiyalari Mercury 2023.1.0 dasturi yordamida hisoblandi. 6.81 Å, 8.57 Å, 8.08 Å, 8.12 Å, 8.57 Å, masofalarda joylashgan molekularning taʼsirlashish energiyalari mos ravishda -96.4 kJ/mol, -22.0 kJ/mol, -18.0 kJ/mol, -15.6 kJ/mol, -13.3 kJ/molni tashkil etadi (14-rasm).

Kompleksning ushbu holatida H-bogʻlar mavjud emasligini koʻrsatdi. Molekulararo taʼsirlashishlarda VdV salmogʻi yuqoriligini koʻrsatdi.

Ta'sirlashish energiyalarining har xilligi; kompleksning zichligi, molekulaning tarkibi, turli funksional guruhlarning ta'sirlashish masofasiga bog'liqligi bilan izohlash mumkin. Umumiy ta'sirlashish energiyasi -284.9 kJ/molni tashkil etdi.

Kompleksning kristall yacheykada molekulararo ta'sirlar xarakterini tavsiflash uchun Hirshfeld sirt tahlili Crystal Explorer 2.1.5 dasturi yordamida amalga oshirildi. Hirshfeld sirt tahlili orqali kristall yacheykadagi bitta molekulaning boshqa molekular bilan ta'sirlashish yuzasini, hajmini, masofalarini va dasturda yuklangan qo'shimcha funksiyalardan foydalanib ko'plab ma'lumotlarni aniqlash mumkin.

Olingan kompleks birikmalar kristaldagi qadoqlashning shakllanishida individual o'zaro ta'sirlarning hissasini ko'rsatuvchi d_e va d_i funksiyalari yordamida olingan ikki o'lchamli barmoq izlari sohasi chizmalarining tahlili natijasida, ta'sirlashishlarning asosiy qismini H...H hamda H...O/O...H ta'sirlar eng ko'p hissa qo'shishi aniqlandi (15-rasm).



15-rasm. $[\text{Ni}(\text{TEA})_2](\text{BPK})_2$ tarkibli kompleksning Hirshfeld sirtlarida molekulararo kuchli vodorod bog'lanishlar (a), 2D Hirshfeld barmoq izi kuchli vodorod bog'lanish uchlari grafigi (b)

Molekulararo o'zaro ta'sirlar xarakterini tavsiflash uchun Hirshfeld sirti tahlili qilindi (14-rasm). Hirshfeld sirtini tahlilida H...H (57.0%), H...O/O...H (20.4%), H...S/S...H (9.7%), H...C/C...H (7.1%), C...C (1.6%), O...C/C...O (1.4%), O...S/S...O (1.3%), N...C/C...N (0.6%), S...C/C...S (0.5%), H...N/N...H (0.4%) ta'sirlashuvlar kristall qadoqlashning shakllanishiga asosiy hissa qo'shadi.

15-rasmda $[\text{Ni}(\text{TEA})_2](\text{BPK})_2$ ni d_{norm} bo'yicha xaritalash -0,7514 a.u. 1,4196 a.u. diapazonida hisoblab ko'rsatilgan. Ko'zga ko'ringan vodorod bog'lanishli o'zaro ta'sirlar Hirshfeld yuzasidagi to'q qizil dog'lardan osongina aniqlanadi. 14-rasmda to'q qizil dog'lar kuchli O-H...O vodorod ta'sirlashuvlariga to'g'ri keladi, och qizil dog'lar esa kuchli O(TEA)-H...O(BPK) o'zaro ta'siridan kelib chiqadi. Molekulararo vodorod bog'lanishning asosiy qismi O...HO hamda OH...O orasidagi bog'lar xissasiga to'g'ri keladi (15-rasm, b).

Xulosa

1. Ilk bor BSK va BPK larning Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) kationlari bilan 8 ta yangi aralash ligandli kompleks birikmalarining monokristallari o‘stirildi. Olingan kompleks birikmalarning RTT yordamida tarkibi, molekulyar va kristall tuzilishlari aniqlandi. Shuningdek, barcha kompleks birikmalarning rentgen tuzilish tahlili ma’lumotlari Kembrij kristallografik ma’lumotlar bazasiga kiritilib №2374923, №2374922, №2374921, №2420797, №2420796, №2420795, №2420794, №2420793 depozit raqamlari olindi.

2. Rentgen tuzilish tahlili, element analiz, IQ-spektroskopiya usullari yordamida BSK va BPK lari komplekslarning tarkibi, tuzilishi va xossalari aniqlandi. $[\text{Cu}(\text{BSK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ polimer holatda oktaedr, $[\text{Cu}_2(\text{BPK})_4(\text{BPK})_2]$ bitetraedr va $[\text{Co}(\text{BPK})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{DEA})_2(\text{BPK})_2]$, $[\text{Zn}(\text{BPK})_2\text{TEA}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lar oktaedr, $[\text{Ni}(\text{TEA})_2](\text{BPK})_2$, $[\text{Co}(\text{BPK})(\text{TEA})] \cdot \text{BPK}$ buzilgan oktaedr hamda $[\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ trioktaedr tuzilishli kompleks birikmalar hosil qilishi Olex2 dasturi yordamida aniqlandi.

3. $[\text{Cu}(\text{BSK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ va $[\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ lardagi stereokimyoviy va elektron ta’sirlar hamda Yan-Teller effekti hisobiga metall-kislorod bog‘larining uzayishi tufayli mis (II) ionining koordinatsion soni oltiga teng bo‘lgan sp^3d^2 gibridlanishli kompleks hosil qilishi Mercury dasturi yordamida aniqlandi.

4. Erituvchilar ta’sirini inobatga olgan holda BPK, BPK^- anioni hamda $[\text{BPK}]^- \cdot [\text{MEA}]^+$ birikmalarining dielektrik singdiruvchanligi, solvatlanish jarayonida termodinamik parametrlari (ΔH , ΔG va $T\Delta S$) ning o‘zgarishlari ORCA 6.0 dasturi yordamida hisoblandi.

5. Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) kationlarining BPK bilan hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmalarining xossalari kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida Hirshfeld sirti tahlillariga ko‘ra molekulararo o‘zaro ta’sirlashishlar H...H, H...O/O...H, H...S/S...H va H...C/C...H atomlari orasida ta’sirlashish ulushi ko‘proq ekanligi Crystal Explorer 21.5 dastur paketi yordamida hisoblandi.

6. Olingan kompleks birikmalarning eritmalaridagi barqarorlik konstantalari o‘rganildi. Kompleks birikmalarning eritmadagi barqarorlik konstantalari Irving–Vilyams qatoriga bo‘ysungan holda $[\text{Co}(\text{BPK})(\text{TEA})] \cdot \text{BPK} < \text{Zn}(\text{BPK})_2\text{TEA}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} < [\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ tartibida ortib borishi aniqlandi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПРИ ТЕРМЕЗСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
УНИВЕРСИТЕТЕ ПРИСУЖДАЮЩИЙ УЧЕНЫЕ СТЕПЕНИ НОМЕР
DSC.03/31.01.2023.К/Т.78.01.**

**ТЕРМЕЗСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИНЖЕНЕРИИ И
АГРОТЕХНОЛОГИЙ**

АМАНОВ БАХОДИР ШАРИФОВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
БЕНЗОКСАЗОЛИН-2-ТИОНОВЫХ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

02.00.01–Неорганическая химия

02.00.04–Физическая химия

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

Термез-2025

21

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Узбекистан за номером B2024.4.PhD/K481

Диссертация выполнена в Термезском государственном университете инженерии и агротехнологий.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице научного совета www.ictbi.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу www.ziyo.net.uz.

Научные руководители:

Тураев Хайит Худийназарович
доктор химических наук, профессор
Ашуров Джамшид Ментирович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Рузимуратов Олим Нарбекович,
доктор химических наук, профессор
Рахмонова Дилноза Саламовна,
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:

Каршинский государственный университет

Защита диссертации состоится 26 04 2025 г. в 15⁰⁰ часов на заседании Разовой Ученой совет на базе Ученого совета DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 при Термезском государственном университете по адресу: 190111, Сурхандарьинская область, г.Термез, ул. Баркамол авлод, 43, Тел.: (+99876)221-74-55, факс: (+99876)221-71-17, e-mail: termizda@mail.uz.

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре в Термезском государственном университете под № 285 с которой можно ознакомиться в ИРЦ (190111, Сурхандарьинская область, г. Термез, ул. Баркамол авлод 43. Тел. (+99876) 221-74-55), факс: (+99876) 221-71-17), e-mail: termizda@mail.uz.

Автореферат диссертации разослан 10 04 2025 г.
(протокол рассылки № 7 от 10 » 04 2025 г.)



И.А. Умбаров

Председатель научного совета
по присуждению ученой степени,
д.х.н., проф.

Ш.А. Касимов

Ученый секретарь научного совета
по присуждению ученой степени,
д.х.н., проф.

Г.Ж. Мукумова

Председатель научного семинара
При научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., доц.

ВВЕДЕНИЕ

(аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и необходимость темы диссертации. Сегодня производные бензоксазолина являются важным классом гетероциклических соединений в мире и как соединения с широким спектром биологической активности широко используются в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов, гербицидов, фунгицидов, бактерицидов, а также в медицине в качестве анальгетиков, противовоспалительных и антисептических средств. Некоторые сельскохозяйственные химикаты остаются в почве и воде в течение длительного времени, отрицательно влияя на экологический баланс, уничтожая полезные микроорганизмы или снижая плодородие почвы. В период глобального изменения климата и экологических проблем наблюдается снижение урожайности сельскохозяйственных культур. С целью снижения концентрации загрязнений окружающей среды и токсичных химических веществ, в том числе различных сельскохозяйственных препаратов, и повышения их биологической активности одной из актуальных задач является получение инсектицидов, гербицидов, фунгицидов, бактерицидов и антисептиков из комплексов металлов с широким спектром действия, малотоксичных и высокоэффективных, а также для борьбы с различными вредными насекомыми, бактериями, микробами и грибами, повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

Во всем мире проводится множество исследований по изучению смешанных лигандных комплексов, образованных с различными органическими лигандами, включая производные бензоксазолина и их соли d-металлов, а также их состава, структуры и свойств. В связи с этим основными вопросами являются оптимальные условия синтеза комплексных соединений лигандов, содержащих в качестве донорных атомов азот, кислород и серу, с промежуточными металлами, проявляющими новые биологические активности, состав и строение образующихся комплексных соединений, т. е. их зависимость от природы металла, наличия заместителей в лиганде, их концентрации, координации лиганда с центральным ионом, характера связи и физико-химических свойств.

В нашей республике достигается ряд результатов в развитии сельского хозяйства по созданию и внедрению в практику новых видов высокоэффективных, импортозамещающих, недорогих фунгицидов и бактерицидов, защищающих растения от вредных бактерий и грибов, а также новых видов агентов со стимулирующими свойствами. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи, направленные на «последовательное развитие сельскохозяйственного производства, дальнейшее укрепление продовольственной безопасности страны, расширение производства экологически чистой продукции, значительное увеличение экспортного потенциала аграрного сектора». В связи с этим большое внимание уделяется разработке новых видов недорогих препаратов, повышающих урожайность сельскохозяйственных культур,

сокращающих их вегетационный период и улучшающих их качество. «В стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы»¹ определены приоритетные направления развития экономики и определены такие вопросы как дальнейшее ускорения производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, изменения видов качественно новой продукции и технологий. В связи с этим синтез и исследование комплексных соединений с биологически активными свойствами является актуальной задачей и имеет большое значение.

Результаты данного диссертационного исследования в определенной степени служат для реализации задач, определенных в Указе Президента Республики Узбекистан от 29 августа 2017 года № ПП-3246 «О мерах по совершенствованию экспортно-импортной деятельности организаций промышленности», № PQ-3479 от 17 января 2018 г. «О мерах по обеспечению устойчивого снабжения отраслей экономики страны востребованной продукцией и сырьем» и Постановления № PQ-4265 от 3 апреля 2019 г. «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности» и других нормативных актах, касающихся данной деятельности.

Соответствие научных исследований приоритетным направлениям развития науки и техники в республике. Данное исследование проводилось в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий является частью V Национальной программы «Сельское хозяйство, биотехнологии, экология и охрана окружающей среды».

Уровень понимания проблемы. В ведущих научных центрах мира проведены исследования по синтезу комплексов производных бензоксазолина с органическими соединениями и биометаллами, определению их пространственной структуры и определению их биологической активности. В этом направлении работали А. Леспаньоль, М. Дюрбе, Г. Монжи, Н. Гохан, В.М. Мораис, К.М. Кумар, Х. Эрдуган, М. Коксал и С. Хайдер синтезировали и изучили свойства производных бензоксазолина. Биологическая активность производных бензоксазолина была открыта А. Леспаньодем. Согласно анализу Кембриджской базы кристаллографических данных (CCDC-2024), на данный момент обнаружено 52 бензоксазола, 210 бензотиазолов, 9 α -(N-бензоксазолин-2-тион)уксусных кислот (БСК) и 6 β -производных (N-бензоксазолин-2-тион)пропионовая кислота (БФА), а также более 300 металлокомплексов с участием моноэтанолamina, диэтанолamina и триэтанолamina.

В странах СНГ исследования комплексных соединений и их практического применения проводились научными группами и школами ученых под руководством Н.Т.Кузнецова, Е.В.Антипова, А.П.Гули, В.И.Пехенко, Г.В.Синсадзе. Ученые проанализировали ряд работ по структуре, составу, свойствам и биологической активности комплексных соединений.

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

В нашей стране исследования по изучению синтеза, строению и свойствам комплексных соединений проводили академики: Н.А.Парпиев, Б.Т.Ибрагимов, профессора: Х.Х.Хакимов, Х.Т.Шарипов, О.Ф.Ходжаев, Т.А.Азизов, А.А.Шабилолов, Б.Б.Умаров, Х.Х.Тураев, Ш.А.Кадирова, З.Ч.Кадырова, А.Б.Ибрагимов, Дж.М.Ашуров и Ш.А.Касимов.

В то же время анализ литературных источников показывает, что, несмотря на обширные экспериментальные результаты по анализу комплексных соединений бензоксазолин-2-тионкарбоновых кислот с d-металлами, образование α -(N-бензоксазолин-2-тиона) d-металлов до сих пор неизвестна. Комплексы металлов с уксусной кислотой (УК) и β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропионовой кислотой (БПК) изучены недостаточно. Поэтому синтез комплексных соединений на основе БСК и БПК, определение их физико-химических свойств и биологической активности имеют особое значение.

Соответствие исследования исследовательским планам научно-исследовательского учреждения, в котором выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках стартап-проекта Термезского инженерно-технологического института по теме «Создание технологии предупреждения и ликвидации засоления почв с использованием полимерных комплексов» (2022-2023 гг.) плана НИР Термезского инженерно-технологического института.

Цель исследования: Синтез комплексных соединений α -(N-бензоксазолин-2-тиона) уксусной кислоты и β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропионовых кислот с ионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), определение их состава, кристаллической структуры, физико-химических свойств и биологической активности.

Задачи исследования:

Комплексные соединения α -(N-бензоксазолин-2-тион) уксусной кислоты и β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропионовой кислоты с катионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и получение их монокристаллов;

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

расчет электронной структуры, энергетических, геометрических параметров, а также реакционной способности комплексных соединений катионами Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) в α -(N-бензоксазолин-2-тион) уксусной кислоте и β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропионовых кислотах, квантово-химическими методами;

определение биологической активности вновь полученных комплексных соединений.

Объектами исследования являлись α -(N-бензоксазолин-2-тион) уксусная кислота и β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропионовая кислоты, аминокислоты, соли металлов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и их смешанно-лигандные комплексы были получены из штаммов *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*.

Предметом исследования являются синтез, состав, кристаллическая структура, индивидуальность, физико-химические и биологические свойства комплексных соединений бензоксазолин-2-тионкарбоновых кислот с d-металлами.

В качестве методов исследования использовались элементный анализ, рентгеновская дифракция (РФА), ИК-спектроскопия, современные квантово-химические расчеты и методы определения биологической активности.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в следующем:

впервые синтезировано 8 новых комплексных соединений α -(N-бензоксазолин-2-тион)уксусной кислоты и β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовых кислот с катионами металлов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II);

Методами элементной, РТД и ИК-спектроскопии определены состав, структура, физико-химические свойства синтезированных новых комплексных соединений, закономерности координации ионов металлов с атомами-донорами лигандов;

Доказано, что за счет удлинения связей металл-кислород за счет стереохимических и электронных эффектов, а также эффекта Яна-Теллера в комплексах, содержащих $[\text{Cu}(\text{BSK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ и $[\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, образуются полимерные и трехъядерные комплексы с sp^3d^2 -гибридизацией, в которых координационное число центрального атома в октаэдрической структуре равно шести;

В поверхностном анализе Хиршфельда эффекты $\text{H} \cdots \text{H}$, $\text{O} \cdots \text{H} / \text{H} \cdots \text{O}$, $\text{H} \cdots \text{S} / \text{S} \cdots \text{H}$ и $\text{H} \cdots \text{C} / \text{C} \cdots \text{H}$ являются больше наблюдаемых и определенных энергий межмолекулярного взаимодействия.

Практические результаты исследования следующие:

Определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений α -(N-бензоксазолин-2-тион)уксусной кислоты и β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовых кислот с катионами металлов, такими как Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II);

На основании результатов РТТ, ИК-спектроскопии и современных квантово-химических расчетов изучены физико-химические свойства вновь синтезированных комплексных соединений, их индивидуальность, дана характеристика α -(N-бензоксазолин-2-тион)уксусной кислоты и β -(N-бензоксазолин-2-тион) Установлена монодентатная и бидентатная координация карбоксильной группы пропионовых кислот (лигандов) с катионами металлов;

Доказано, что комплекс бензоксазолин-2-тион пропионовой кислоты, содержащий ион Cu^{2+} , благодаря своим свойствам и высокой эффективности обеспечивает высокие результаты при добавлении в дезинфицирующие средства раствора с концентрацией 0,05%.

Достоверность результатов исследований основана на том, что состав и структура синтезированных соединений получены экспериментально с использованием современных методов исследования, таких как элементный анализ, рентгеновская дифракция (РФА), ИК-спектроскопия, оптическая

спектрофотометрия устойчивости комплексных соединений, биологический анализ, анализ поверхности по Хиршфельду, квантово-химические расчеты.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований заключается в том, что теоретические результаты, полученные при изучении лигандов и их комплексов, дополняются новыми результатами в кристаллохимии координационных соединений с биометаллами. Это объясняется тем, что результаты РТГ комплексов могут быть использованы в качестве ориентировочного материала при изучении природы, структуры и свойств химических связей.

Практическая значимость результатов исследований объясняется включением в Кембриджскую кристаллографическую базу данных смешаннолигандных комплексов бензоксазолин-2-тионуксусной кислоты и β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовых кислот и аминоспиртов, синтезированных с биометаллами, и получением антисептических дезинфицирующих средств в микроконцентрациях.

Внедрение результатов исследований. На основе полученных научных результатов по синтезу, составу, кристаллической структуре, индивидуальности, физико-химической и биологической активности комплексных соединений α -(N-бензоксазолин-2-тион)уксусной кислоты и β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовых кислот с биометаллами:

Результаты рентгеноструктурного анализа синтезированных комплексных соединений включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievhg.html>, депозитарные номера CCDC №2374923, №2374922, №2374921, №2420797, №2420796, №2420795, №2420794, №2420793). В результате химические соединения, включенные в базу данных, позволили использовать предоставленную информацию при синтезе и структурной характеристике аналогичных соединений;

На узбекско-индийском совместном предприятии ООО «NOVA FARM» внедрено в практику приготовление дезинфицирующих средств 0,05% раствор смешаннолигандного комплекса бензоксазолин-2-тион пропионовой кислоты, содержащего ион Cu(II) (Справка №34 ООО «НОВА ФАРМ» от 09.08.2024 г.). В результате удалось получить высокоэффективные дезинфицирующие средства.

Апробация результатов исследования. Результаты диссертационных исследований обсуждались на 3 республиканских и 5 международных научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 13 научных работ. Из них 5 статей опубликованы в научных изданиях, рекомендованных к публикации Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан, в том числе 3 в отечественных и 2 в зарубежных журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложений. Объем диссертации составляет 118 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и важность темы диссертации, излагаются цели и задачи исследования, указывается его соответствие приоритетным направлениям развития науки и техники в Республике Узбекистан, описывается научная новизна и практические результаты диссертации. Раскрывается тематика исследования, обосновывается их достоверность, дается научное обоснование результатов исследования и практической значимости, делаются выводы о перспективах внедрения в практику, приводятся сведения об опубликованных работах и содержании диссертации.

В первой главе диссертации под названием «Синтез, биологическая активность и координационные соединения производных бензоксазола» дан подробный анализ литературных источников по синтезу комплексных соединений производных бензоксазола, областям применения биологической активности, молекулярной и кристаллической структуре, физико-химическим свойствам, свойства и биологическая активность. По результатам анализа установлено, что бензоксазолин-2-тион образует комплексные соединения с металлами, участвуя в качестве моно- и бидентатных лигандов за счет кислорода карбоксильной группы карбоновых кислот, а также в качестве монодентатных лигандов за счет атома серы.

Во второй главе диссертации под названием «Синтез и методы исследования комплексных соединений бензоксазолин-2-тионкарбоновых кислот» описываются приборы, использованные в диссертационном исследовании, применяемые методы, подход к выбору методов синтеза комплексных соединений. , β -(N-бензоксазолин-2-тион) Освещены процессы синтеза, элементного анализа, исследования температур ликвидуса и растворимости в различных растворителях комплексных соединений с участием карбоновых кислот.

Синтез комплексного соединения $[Zn(БПК)_2ТЭА] \cdot 2H_2O$

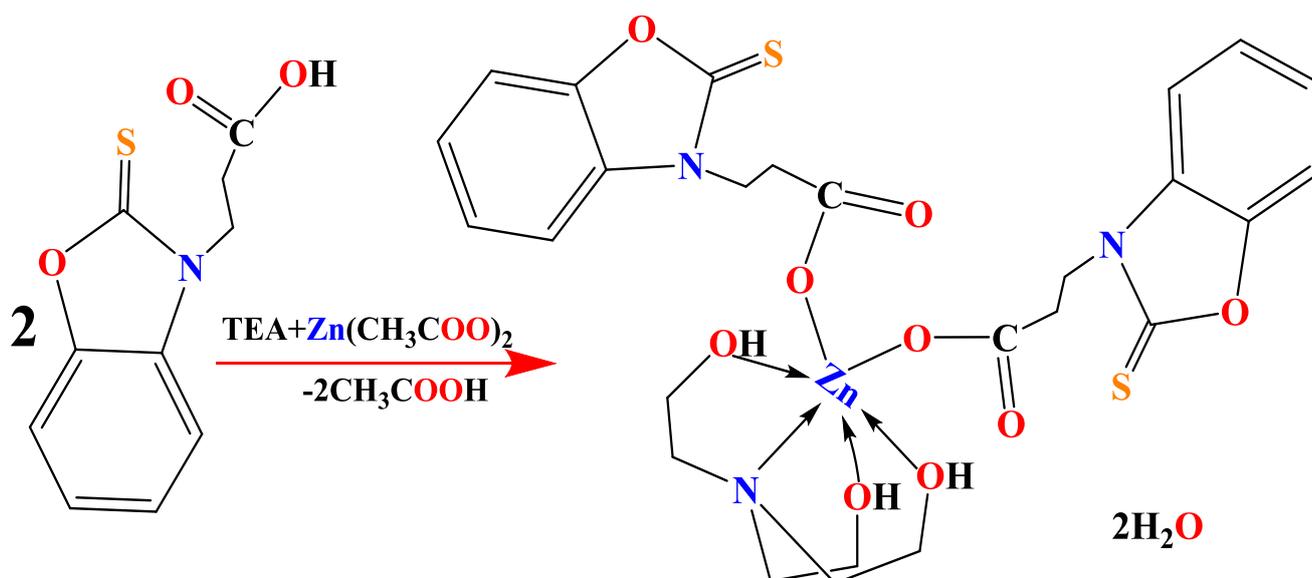


Рисунок 1. Реакция синтеза металлокомплекса, содержащего $[Zn(BPK)_2TЭA] \cdot 2H_2O$

Таблица 1

Элементный анализ состава комплексных соединений, синтезированных на основе бензоксазолин-2-тион карбоновых кислот

Формула	Выход, %	Темп. пл., °С	Рассчитано, %				Найденный, %		
				С	Н	N	С	Н	N
БСК	-	171	бесцветный	51.67	3.35	6.69	51.68	3.34	6.68
$[Cu(BСК)_4(H_2O)_2]_n$	74	224	светло синий	44.67	3.31	5.79	44.66	3.30	5.80
БПК	-	180	бесцветный	53.81	4.03	6.27	53.82	4.04	6.25
БПК*МЭА	76	186	бесцветный	50.70	5.63	9.85	50.71	5.65	9.83
$[Cu_2(BПК)_4(BПК)_2] \cdot H_2O$	72	239	синий	48.04	3.39	5.61	48.05	3.38	5.62
$[Zn(BПК)_2(TЭA)_2] \cdot 2H_2O$	65	221	бесцветный	45.02	4.76	6.02	45.03	4.75	6.02
$[Ni(TЭA)_2(BПК)_2]$	65	234	светло-зеленый	47.90	5.74	6.97	47.92	5.75	6.95
$[Co(BПК)(TЭA)] \cdot BПК$	72	213	розовый	45.30	5.08	6.09	45.29	5.09	6.11
$[Co(BПК)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$	82	201	коричневый	39.24	4.57	4.57	39.26	4.56	4.58
$[Ni(DЭA)_2(BПК)_2]$	78	223	зеленый	47.09	5.32	7.84	47.07	5.34	7.85
$[Cu_3(BПК)_4(TЭA)_2] \cdot H_2O$	85	216	темно-синий	44.19	4.53	5.94	44.21	4.55	5.96

Таблица 2

Растворимость комплексных соединений, синтезированных на основе бензоксазолин-2-тионкарбоновых кислот, в различных растворителях

№	Формула соединения	Вода	Этанол	Уксусная кислота	DMSO	DMFA	Пиридин
1	БСК	MP	P	MP	MP	HP	MP
2	БПК	MP	P	MP	MP	HP	MP
3	БПК*МЭА	P	P	HP	P	HP	P
4	$[Cu(BСК)_4(H_2O)_2]_n$	MP	MP	HP	P	MP	P
5	$[Cu_2(BПК)_4(BПК)_2] \cdot H_2O$	P	MP	HP	P	MP	P
6	$[Zn(BПК)_2(TЭA)_2] \cdot 2H_2O$	P	MP	HP	P	MP	P
7	$[Ni(TЭA)_2(BПК)_2]$	MP	P	HP	P	MP	P
8	$[Co(BПК)(TЭA)] \cdot BПК$	P	MP	HP	P	MP	P
9	$[Co(BПК)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$	P	MP	HP	P	MP	P
10	$[Ni(DЭA)_2(BПК)_2]$	MP	P	HP	P	MP	P
11	$[Cu_3(BПК)_4(TЭA)_2] \cdot H_2O$	P	MP	HP	P	P	P

Примечание: P-растворимый, MP-малорастворимый, HP-нерастворимый

В третьей главе диссертации под названием «Молекулярная, кристаллическая структура и свойства комплексных соединений α -(N-бензоксазолин-2-тион)уксусной и β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропионовой кислот» рассмотрена структура α -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовых кислот, РТГ-анализ смеси с кобальтом(II)₂, никелем (II)₂, медью (II)₃, цинком (II)₁ и органической соли 1 и ИК-спектроскопический анализ комплексных соединений с лигандами. На основании проведенных анализов доказаны структуры синтезированных комплексов, а также представлены биологическая активность и возможности практического применения синтезированных новых комплексных соединений.

Для изучения ИК-спектральных характеристик синтезированных металлокомплексов были зарегистрированы ИК-спектры лиганда и синтезированных комплексов на ИК-Фурье-спектрофотометре Shimadzu (Япония) в диапазоне 600-4000 см⁻¹. Было обнаружено, что спектр лиганда соответствует спектрам, описанным в литературе, т. е. широкие линии поглощения (ОН) малой интенсивности в диапазоне 3000-3500 см⁻¹, асимметричные линии поглощения С-Н в метильных и метиленовых группах. Радикал пропионовой кислоты в области 2958 см⁻¹, 1627-1699 см⁻¹ в области имеются линии поглощения групп С=О, а в области 1180-1250 см⁻¹ имеются линии поглощения групп С-S (Таблица 3). В ИК-спектре комплексов наблюдаются незначительные изменения линий поглощения, характерных для групп в лиганде (рис. 2). Из литературы известно, что ионы металлов координируются с атомами кислорода карбоксилатной (СОО-) группы в молекуле лиганда (β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты) в монодентатном, бидентатном и мостиковом состояниях.

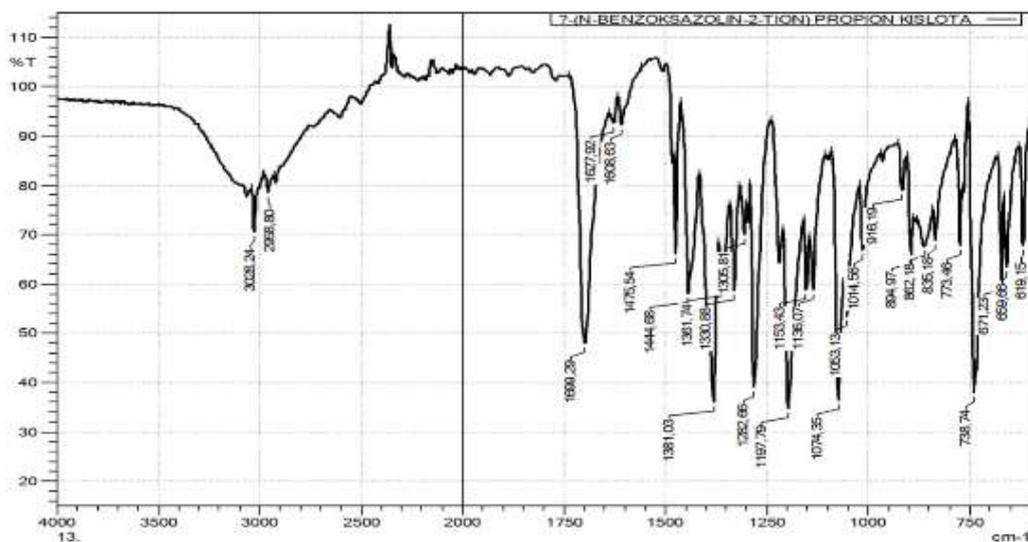


Рисунок 2. ИК-спектры комплексного соединения БПК

Появление в сложном ИК-спектре новых волнообразных линий поглощения в областях 3249, 3428 и 3556 см⁻¹ свидетельствует о наличии кристаллизационной молекулы воды. Установлено, что линия поглощения (1699 см⁻¹), обусловленная валентными колебаниями группы С=О в свободной молекуле лиганда, смещается в спектрах комплексов в область более низких частот. В молекуле комплексных соединений, синтезированных на основе β -(N-

бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты, группа -ОН карбоксильной (COOH) группы координируется с ионом металла, а часть C=O карбоксильной (Группа COOH не участвует в образовании химической связи. В сложном ИК-спектре линии поглощения $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ для карбоксильной группы наблюдались при 1664 и 1330 cm^{-1} соответственно. Разница между ними [$\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1664 - 1330$] $\Delta\nu = 334 \text{ cm}^{-1}$ указывает на то, что лиганд координируется к центральному атому в монодентатном состоянии. (рис. 2, табл. 3).

Таблица 3

Анализ ИК-спектров синтезированных комплексных соединений, cm^{-1}

Описание вибрации	ОН	C=O	C=S	$\nu(\text{CH}_2, \text{CH}_3)/$ $\delta(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
БПК	3000-3500	1699, 1627	1197	2958, 1475, 1444, 1381, 1361
$[\text{Zn}(\text{БПК})_2(\text{ТЭА})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3300-3600	1664, 1608, 1442, 1330	1197, 1217	2978, 2847, 1487, 1454, 1384, 1352

Наличие парусообразных линий поглощения в области 3300-3600 cm^{-1} в комплексных соединениях, появление новых линий поглощения, характерных для присутствия молекул кристаллизационной воды, а также наблюдение изменений линий поглощения, характерных для существующих групп, указывают на образование комплексного соединения.

Хотя приведенные выше результаты анализа указывают на то, что образовался новый металлокомплекс, когда наша научная группа получила кристалл комплекса и проанализировала его с использованием метода РТТ, было установлено, что синтезировано новое металлокомплексное соединение БПК.

Таблица 4.

Кристаллографические данные синтезированных комплексных соединений

Комплекс	$[\text{Zn}(\text{БПК})_2(\text{ТЭА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2(\text{БПК})_4(\text{БПК})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2(\text{БПК})_2]$	$[\text{Co}(\text{БПК})(\text{ТЭА})] \cdot \text{БПК}$	$[\text{Co}(\text{БПК})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Ni}(\text{ДЭА})_2(\text{БПК})_2]$	$[\text{Cu}_3(\text{БПК})_4(\text{ТЭА})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Формула	$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}_2$ Zn, 2H ₂ O	$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_{18}\text{S}_6$ H ₂ O	$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{NiO}_6$, 2(C ₁₀ H ₈ NO ₃ S)	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{CoN}_2\text{O}_8\text{SC}_{10}\text{H}_8\text{NO}_3\text{S}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{CoN}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$ 2(H ₂ O)	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{NiO}_{10}\text{S}_2$	$\text{C}_{52}\text{H}_{60}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_{18}\text{S}_4$ (H ₂ O)
Молекулярная масса	693.04	1480.53	801.56	688.62	611.49	713.45	1393.95
Сингония	моноклинный	триклинный	триклинный	триклинный	моноклинный	моноклинный	моноклинный
Космическая группа	C2/c	P-1	P-1	P-1	P21/n	I2/a	P21/n
a, Å	32.8268(13)	9.3548(2)	7.1935(12)	7.2317(2)	6.8107(1)	14.2123(4)	8.314(5)
b, Å	7.2186(3)	12.2781(2)	8.1112(13)	14.6274(6)	5.2031(1)	9.6734(4)	29.896(5)
c, Å	25.6062(9)	14.9200(2)	15.967(2)	15.7080(6)	36.4886(8)	23.3662(12)	12.732(5)
α , grad.	90	97.696(1)	101.297(13)	70.231(4)	90	90	90
β , grad.	101.761(4)	99.091(1)	94.401(13)	82.170(3)	90.669(2)	90.821(3)	104.581(5)
γ , grad.	90	105.786(2)	101.921(14)	75.867(3)	90	90	90
V, Å ³	5940.4(4)	1599.88(5)	887.2(2)	1513.73(10)	1292.95(4)	3212.1(2)	3063(2)
Z	8	1	1	2	2	4	2
Dx, g cm ⁻³	1.550	1.555	1.500	1.511	1.571	1.475	1.531

Параметры элементарной ячейки кристалла комплекса $[\text{Ni}(\text{БПК})_2(\text{ДЭА})_2]$ следующие: пространственная группа I2/a, этот комплекс $[\text{Ni}(\text{БПК})_2(\text{ДЭА})_2]$

образован катионом Ni^{2+} с БПК и Молекулы ДЭА являются одноядерными. , представляют собой нейтральный комплекс (таблица 4, рисунок 3). Расстояния между связями Ni–O2, Ni–O5 и Ni–N2 в комплексе составляют 2,0901, 2,080 и 2,106Å соответственно. Соседние молекулы комплекса взаимно ориентированы вдоль кристаллографической оси b $O4 - H4 \cdots O3$, $O5 - H5 \cdots O2$, $C3 - H3 \cdots O3$, $C9 - H9 \cdots O5$ и $C12 - H12 \cdots O2$ соединены водородными связями.

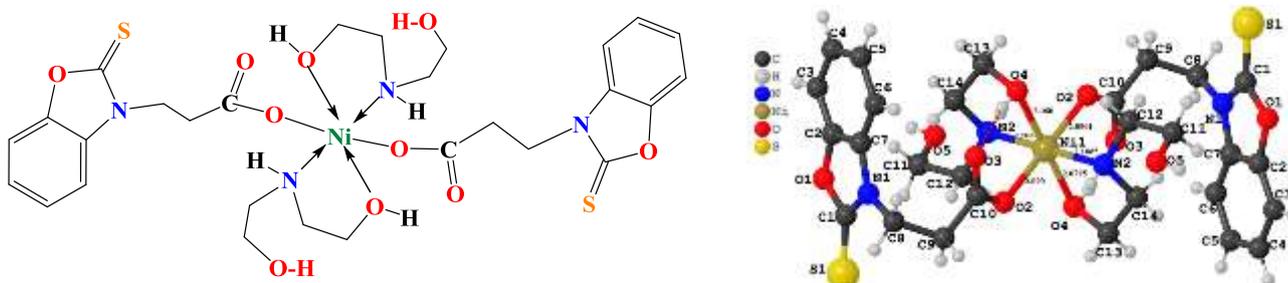
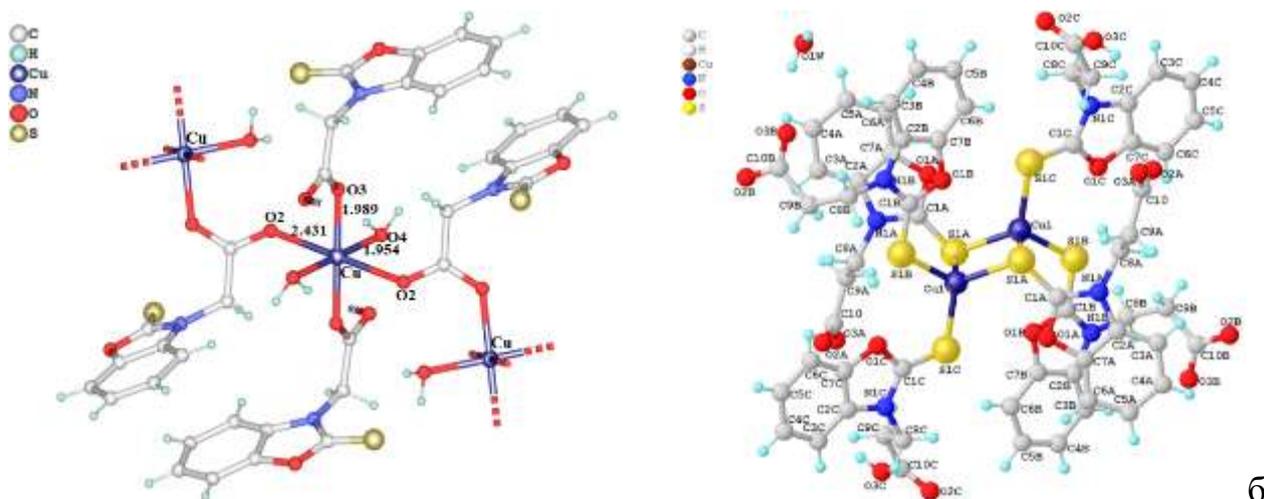


Рисунок 3. Молекулярная структура комплекса, содержащего $Ni(DЭА)_2(BПК)_2$

Атом Ni координирован с кислородом в карбоксильной группе двух лигандов ВОР, а также с атомами кислорода и азота в двух молекулах ДЭА в деформированном октаэдрическом типе $[NiN_2O_4]$. При этом молекулы ВРС участвовали в качестве монодентатных лигандов за счет атома кислорода O_2 и в качестве бидентатных лигандов через атомы O_4 и N_2 в двух молекулах ДЭА.



б



г

в

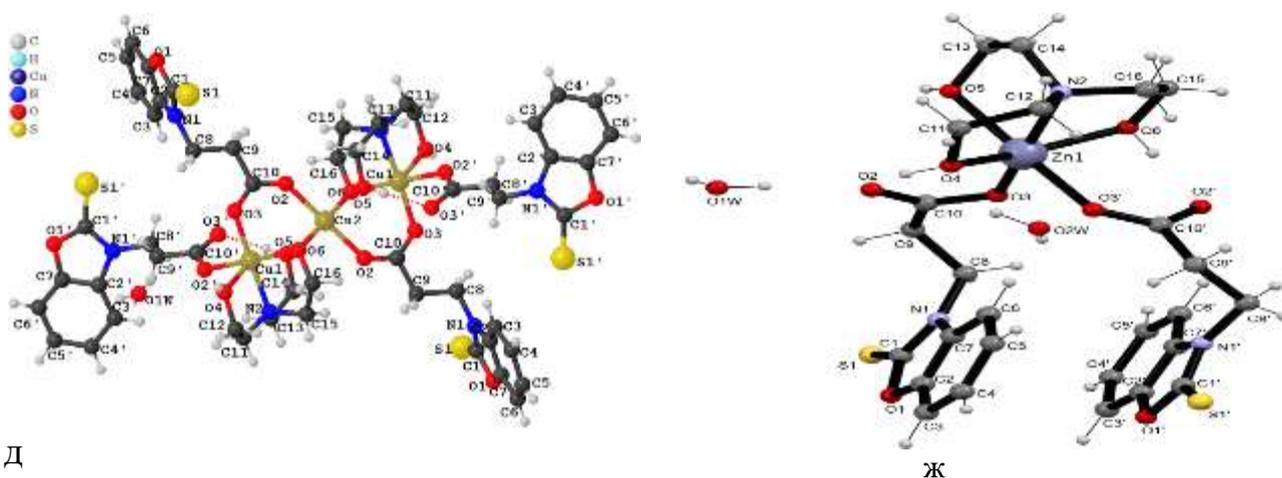


Рис.-4. Молекулярная структура синтезированных комплексных соединений.
 а) $[Cu(BСК)_4(H_2O)_2]_n$, б) $[Cu_2(БПК)_4(БПК)_2] \cdot H_2O$, в) $[Co(БПК)_2(H_2O)_4] \cdot H_2O$,
 г) $[Ni(ТЭА)_2(БПК)_2]$, д) $[Cu_3(БПК)_4(ТЭА)_2] \cdot H_2O$, ж) $[Zn(БПК)_2ТЭА] \cdot 2H_2O$

На рисунке 4а выше в комплексе полимерного типа, образованном БСК с катионом Cu(II), координационное число центрального атома Cu равно 6 и он гибридизован в состоянии sp^3d^2 (рисунок 4а). Эффект Яна-Теллера наблюдался в ионе Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$, т.е. тетраэдрическое сжатие (связи Cu-O3, Cu-O4 составляют 1,989, 1,954 Å соответственно) и октаэдрическое удлинение (Cu-O2 2,431 Å), поэтому Связь Cu-O. Наблюдается резкое различие в их длинах (рисунок 5).

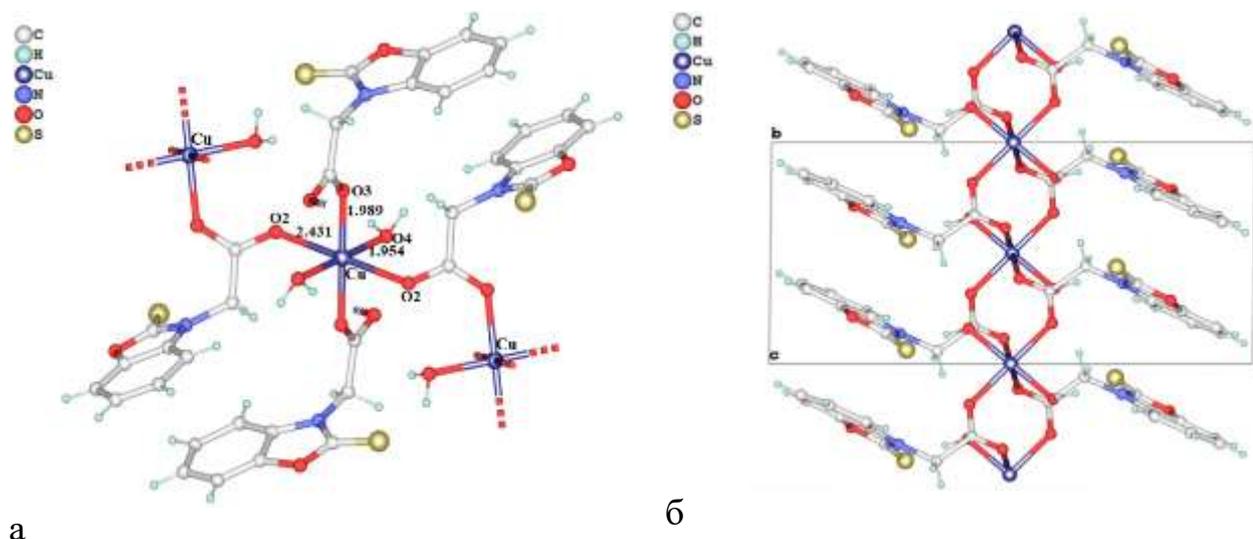


Рисунок 5. Молекулярная и кристаллическая структура металлокомплекса, содержащего $[Cu(BСК)_4(H_2O)_2]_n$

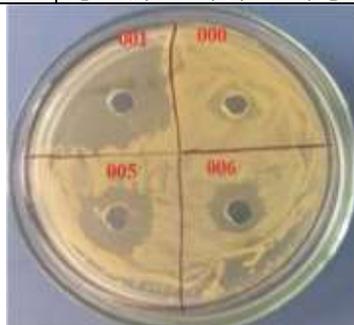
Биологическая активность синтезированных комплексных соединений. Антимикробную активность полученных комплексов изучали в сравнении с исходным лигандом (БПК) на грамположительных бактериях *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* и грамотрицательных бактериях тест-штаммов *Escherichia coli*. Все образцы, взятые для исследования (концентрация образца 0,03 мкмоль), показали различную активность в отношении тестовых штаммов:

зона задержки роста для *Staphylococcus aureus* составила от 15 мм до 30 мм, для *Bacillus subtilis* от 18 до 28 мм, для *Escherichia coli* Бактерицидная активность наблюдалась в диапазоне от 21 до 29 мм (таблица 5). Установлено, что соответствующие ему металлокомплексы проявляют более высокую активность, чем индивидуальный БПК. Максимальная бактерицидная активность наблюдалась в образцах $[\text{Cu}_2(\text{БПК})_4(\text{БПК})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (005) и $[\text{Cu}_3(\text{БПК})_4(\text{ТЭА})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (006) при концентрациях (0,03 мкМ) (рост зона ингибирования 29-30 мм) (рисунок 6).

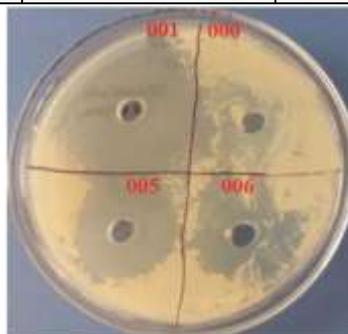
Таблица 5.

Антимикробная активность комплексных соединений

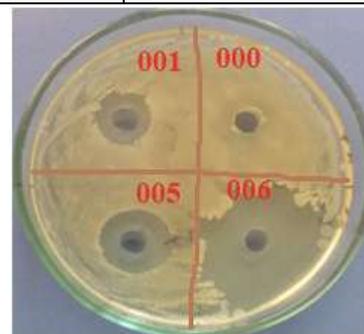
№		Антагонистическая активность d(зона задержки роста), мм		
		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
000	БПК	18.0	21.0	15.0
001	$[\text{Zn}(\text{БПК})_2(\text{ТЭА})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22.0	26.0	23.0
002	$[\text{Ni}(\text{ТЭА})_2(\text{БПК})_2]$	24.0	25.0	27.0
003	$[\text{Co}(\text{БПК})(\text{ТЭА})]$ БПК	25.0	26.0	28.0
004	$[\text{Ni}(\text{ДЭА})_2(\text{БПК})_2]$	23.0	24.5	26.5
005	$[\text{Cu}_2(\text{БПК})_4(\text{БПК})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	28.0	27.0	30.0
006	$[\text{Cu}_3(\text{БПК})_4(\text{ТЭА})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.0	29.0	29.5



Bacillus subtilis



Escherichia coli



Staphylococcus aureus

В четвертой главе диссертации под названием «Современные квантово-химические расчеты β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты и ее комплексов» рассмотрена структура β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты. Комплексы исследованы с помощью квантово-химического анализа. Электронная структура изучена методом DFT с использованием пакета программ ORCA 5.03, а центры донора и акцептора электронов определены на основе теоретических параметров. Кроме того, были рассчитаны энергии межмолекулярного взаимодействия и проведен анализ поверхности по Хиршфельду.

Начальная геометрия соединений БПК и $[\text{БПК}]^- \cdot [\text{МЭА}]^+$ была получена из данных RTT (файлы CIF), а входные файлы для одноточечных расчетов были подготовлены с использованием программы Avogadro. Кроме того, такой же расчет был выполнен для ВОРК, чтобы сравнить его энергию МО с энергиями МО $[\text{ВОРК}]^- \cdot [\text{МЭА}]^+$. Расчет площади поверхности ЭСП для исследуемых комплексов проводился с помощью программы MultiWFN, а

визуализация результатов осуществлялась с помощью программного пакета VMD.

Теоретически БПК имеет несколько реакционных центров. Реакции электрофильного замещения могут происходить в бензольном кольце. Благодаря карбоксильной группе он может претерпевать химические изменения, характерные для карбоновых кислот. Кроме того, в координации с ионами металлов могут участвовать атомы O и S, а также группа –COOH.

Анализ распределения зарядов в атомах показал, что отрицательные заряды локализованы на атоме S и атомах O БПК (рисунок 7).

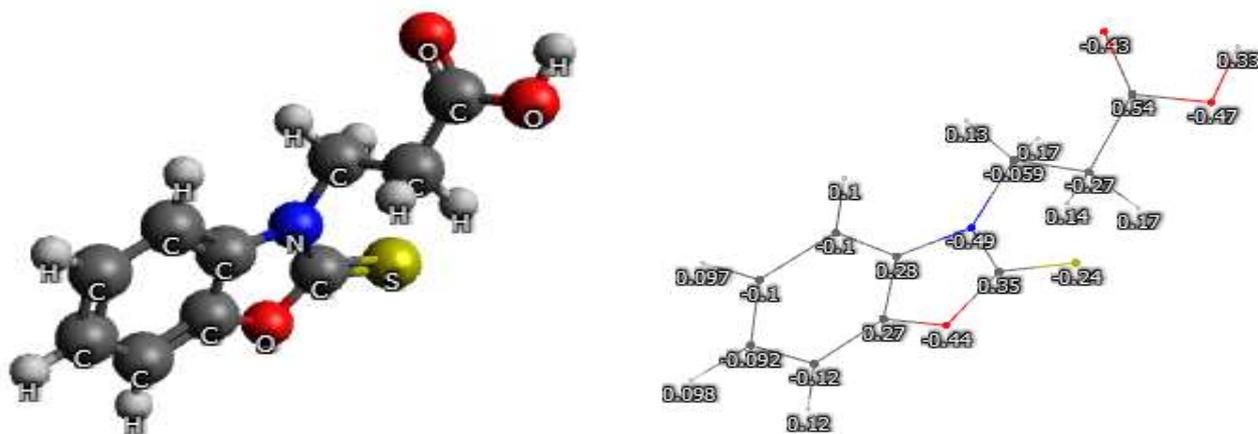


Рисунок 7. Пространственная структура БПК и распределение заряда в его атомах

Известно, что UBMO и QVMO играют важную роль в химических реакциях и в проявлении биологической активности соединений. Анализ расчетов показал, что электронные плотности в этих МО локализованы в бензоксазолин-2-тионовой части БПК (рисунок 8).

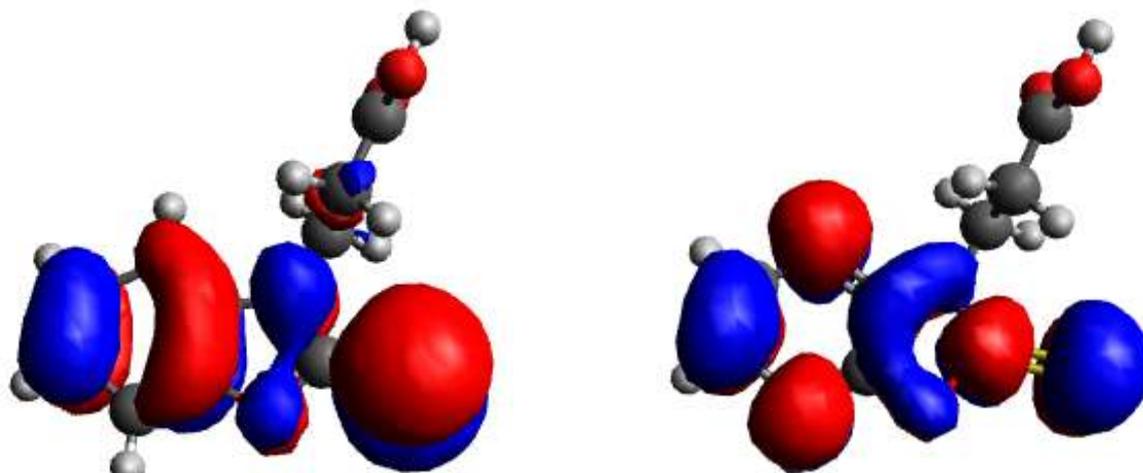


Рисунок 8. Распределения электронной плотности в верхней полосе (слева) и нижних пустых (справа) молекулярных орбиталях БПК.

Анализ уровня электростатического потенциала широко применяется для определения электронной структуры соединений, в основном электронодонорных и электроноакцепторных центров. На основании этого были проанализированы максимальные и минимальные уровни БПК ESP. Расчеты показали, что для молекулы БПК существует 11 максимумов и 5

минимумов. Наибольший максимум (53,21 ккал/моль) локализован вокруг атома Н группы –COOH, а наименьший минимум (-33,51 ккал/моль) локализован около атомов О и S фрагмента ВТ. Следующий максимум (27,50 ккал/моль) указывает на то, что группа –N-CH₂ локализована вокруг атомов Н, а минимум (-27,15 ккал/моль) указывает на то, что группа С=О локализована вокруг атома О (рисунок 9).

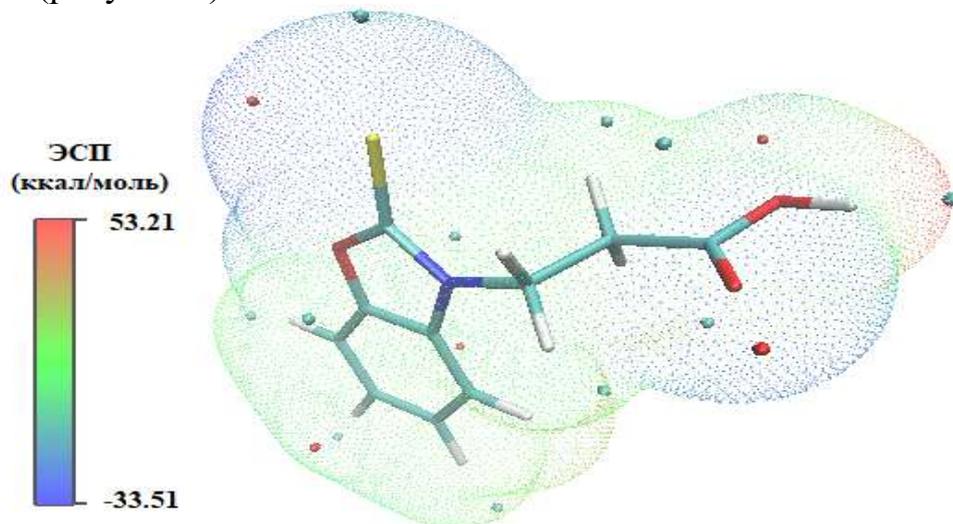


Рисунок 9. Определены максимальные и минимальные уровни ЭСП для молекулы БПК.

Изучение электронной структуры органической соли, полученной реакцией β-(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты и моноэтаноламина с использованием метода B3LYP/6-31G(d,p). Расчеты показали, что уровень комплекса UBMO резко возрос, а уровень QBMO резко снизился, и в результате разница между UBMO и QBMO резко сократилась (рисунок 10).

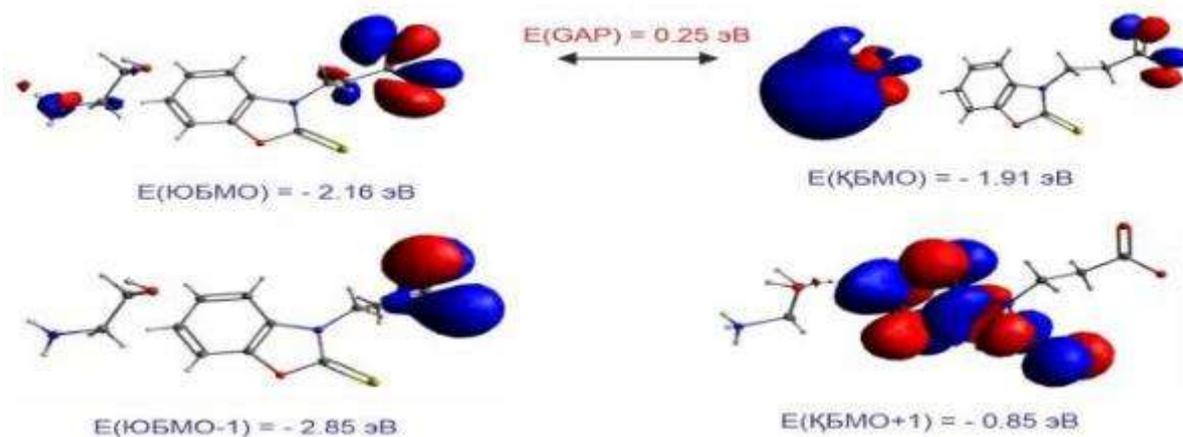


Рисунок 10. Распределение электронов на граничных молекулярных орбиталях комплекса [БПК]·[МЭА]⁺

Для получения количественной информации о богатых электронами и бедных электронами частях комплекса был проведен анализ уровня электростатического потенциала (ЭСП). Было отмечено, что максимумы (красная область) и минимумы (синяя область) уровня ЭСП были расположены в частях МЭА (вблизи протонов атома азота) и ВРС (вблизи атомов S и COO-) комплекса соответственно. Согласно анализу ЭСП, электронная плотность

(минимум ЭСП) аниона COO- расположена ближе к атомам кислорода, чем к атому S (рисунок 11).

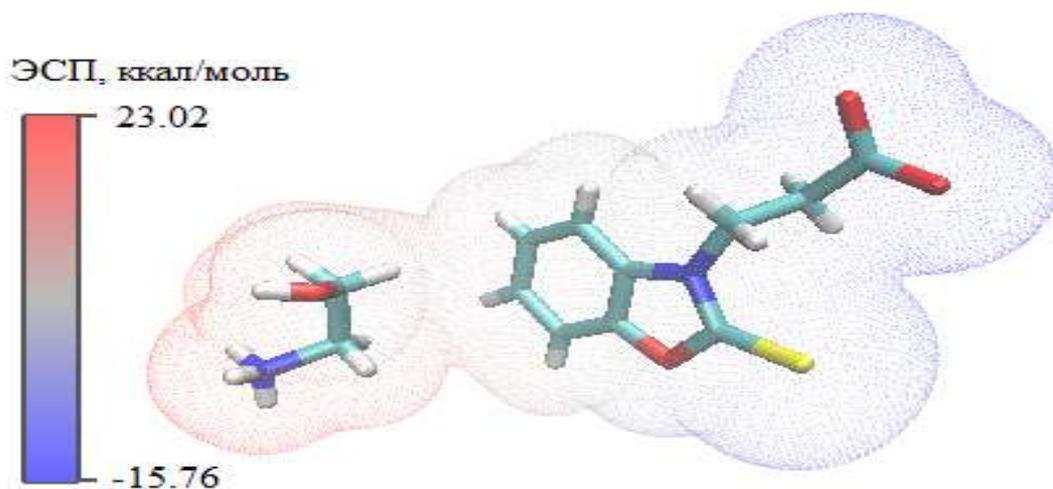


Рисунок 11. Максимумы и минимумы сложного уровня ESP

Межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия, присутствующие в сложной молекуле, были отображены в виде графиков NCI и RDG (градиент пониженной плотности) (рисунок 12).

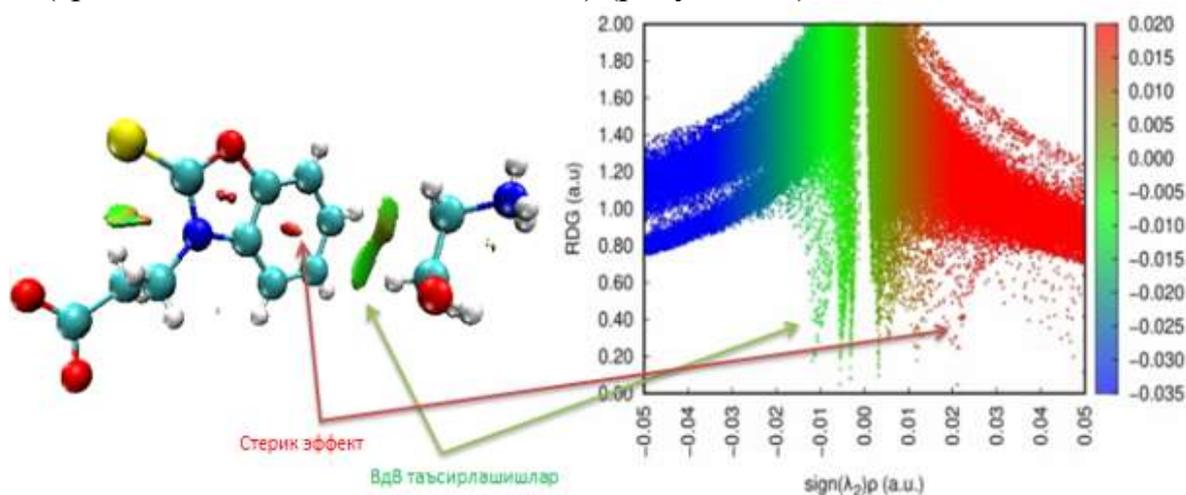


Рисунок 12. Графическое изображение взаимодействий в сложной молекуле в NCI (слева) и RDG (справа)

Было показано, что в этом состоянии комплекса водородные связи отсутствуют. Было показано, что значение VdV в межмолекулярных взаимодействиях велико.

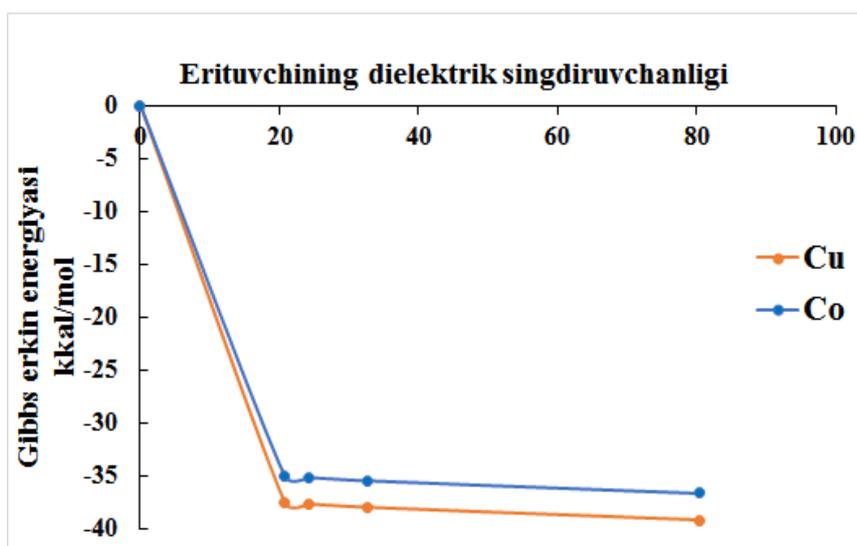


Рисунок 13. β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовая кислота, анион β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты и органическое соединение, полученное реакцией β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты и моноэтаноламин. Изменение свободной энергии Гиббса в процессе сольватации солей. $G(\text{газ})=0$.

β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовая кислота, анион β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты и органическое соединение, полученное реакцией β -(N-бензоксазолин-2-тион)пропионовой кислоты и моноэтаноламин для определения изменения квантово-химических параметров солей под воздействием растворителей по сравнению с газовой фазой был использован метод SRSM в программе ORCA 6.0 для растворителей с различной диэлектрической проницаемостью, в частности, ацетона (20,7), этанол (24,3), метанол (32,63) и рассчитано изменение энергии Гиббса ΔG в процессе сольватации в водных средах (80,4) (рисунок 13).

Энергии межмолекулярного взаимодействия в кристалле комплекса $[\text{Co}(\text{БПК})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{H}_2\text{O}$ были рассчитаны с использованием программы Mercury 2023.1.0. Энергии взаимодействия молекул, расположенных на расстояниях 6,81 Å, 8,57 Å, 8,08 Å, 8,12 Å, 8,57 Å, составляют -96,4 кДж/моль, -22,0 кДж/моль, -18,0 кДж/моль, -15,6 кДж/моль, -13,3 кДж/моль (рисунок 14).

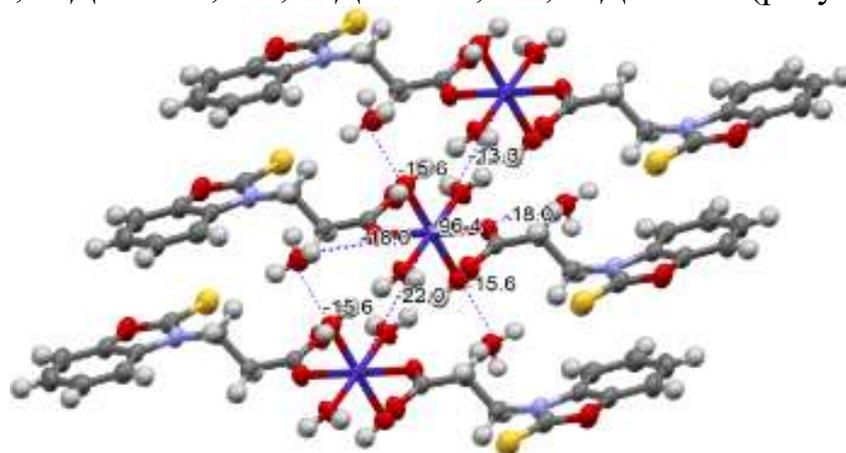


Рисунок 14. Энергии межмолекулярного взаимодействия молекул в комплексе $[\text{Co}(\text{БПК})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{H}_2\text{O}$, определенные методом силового поля UNI, кДж/моль

Разнообразие энергий удара; Это можно объяснить плотностью комплекса, составом молекулы и расстоянием взаимодействия различных

функциональных групп. Общая энергия взаимодействия составила -284,9 кДж/моль.

Для характеристики характера межмолекулярных взаимодействий в кристаллической решетке комплекса был проведен анализ поверхности Хиршфельда с использованием программы Crystal Explorer 21.5. С помощью анализа поверхности Хиршфельда можно определить площадь поверхности, размер, расстояния и много другой информации о взаимодействии одной молекулы с другими молекулами в кристаллической ячейке, а также дополнительные функции, загруженные в программу.

Анализ двумерных графиков полей отпечатков пальцев, полученных с использованием функций d_e и d_i , показывающих вклад отдельных взаимодействий в формирование кристаллической упаковки образующихся комплексных соединений, показал, что основная часть взаимодействий обусловлена Н... Было обнаружено, что наибольший вклад вносят связи Н и Н...О/О...Н. (Рисунок 15).

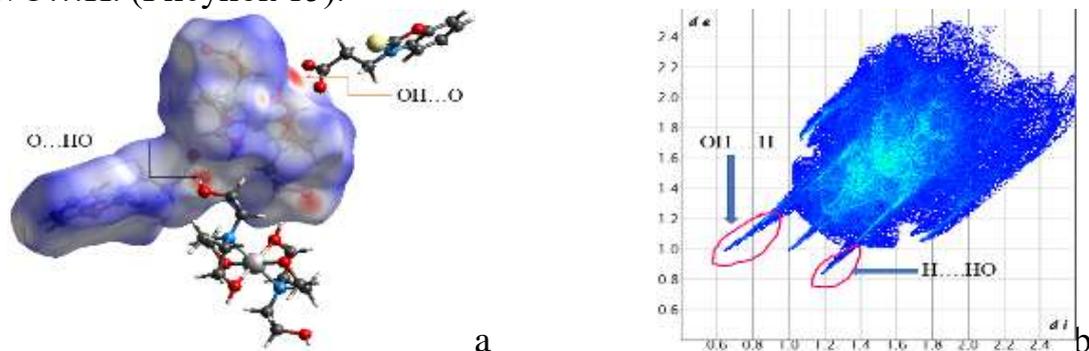


Рисунок 15. Сильные межмолекулярные водородные связи на поверхностях Хиршфельда комплекса [Ni(ТЭА)2](БПК)2 (а), двумерный отпечаток Хиршфельда график сильных концов водородной связи (б)

Для характеристики характера межмолекулярных взаимодействий был проведен анализ поверхности по Хиршфельду (рисунок 14). Анализ поверхности Хиршфельда выявил Н...Н (57,0%), Н...О/О...Н (20,4%), Н...S/S...Н (9,7%), Н...C/C...Н (7,1%), С...С (1,6%), О...C/C...О (1,4%), О...C/C...О (1,3 %), N...C/C...N (0,6 %), S...C/C...S (0,5 %), Н...N/N...Н (0,4 %) взаимодействия вносят значительный вклад в формирование кристаллической упаковки.

На рисунке 15 отображение [Ni(ТЭА)2](БПК)2 в d_{norm} составляет -0,7514 а.е. 1,4196 а.е. рассчитывается в диапазоне. Выраженные взаимодействия водородных связей легко идентифицируются по темно-красным пятнам на поверхности Хиршфельда. На рисунке 14 темно-красные пятна соответствуют сильным взаимодействиям водорода О-Н...О, тогда как светло-красные пятна соответствуют сильным взаимодействиям О(ТЭА)-Н...О(БПК). Это происходит из-за влияния. Основная часть межмолекулярных водородных связей приходится на связи между О...НО и ОН...О (рисунок 15, б).

Заключение

1. Впервые выращены монокристаллы 8 новых разнолигандных комплексных соединений БСК и БПК с катионами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Состав, молекулярная и кристаллическая структуры полученных комплексных соединений определялись с помощью метода РТД. Также данные рентгеноструктурного анализа всех комплексных соединений были занесены в Кембриджскую базу кристаллографических данных и получили депозитарные номера №2374923, №2374922, №2374921, №2420797, №2420796, №2420795, №2420794, №2420793.

2. Состав, структура и свойства комплексов БСК и БПК определялись с помощью рентгеновской дифракции, элементного анализа и ИК-спектроскопии. С помощью программы Olex2 было определено, что $[\text{Cu}(\text{БСК})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ образует октаэдрические, $[\text{Cu}_2(\text{ВПК})_4(\text{ВПК})_2]$ битетраэдрические, а $[\text{Co}(\text{ВПК})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{DEA})_2(\text{ВПК})_2]$, $[\text{Zn}(\text{ВПК})_2\text{TEA}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует октаэдрические, $[\text{Ni}(\text{TEA})_2](\text{ВПК})_2$, $[\text{Co}(\text{ВПК})(\text{TEA})] \cdot \text{ВПК}$ образует искаженные октаэдрические, а $[\text{Cu}_3(\text{ВПК})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ образует триоктаэдрические комплексные соединения.

3. С помощью программы Mercury определено, что ион меди (II) образует гибридизованный комплекс sp^3d^2 с координационным числом шесть за счет стереохимических и электронных эффектов, а также удлинения связей металл-кислород в $[\text{Cu}(\text{БСК})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ и $[\text{Cu}_3(\text{ВПК})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ за счет эффекта Яна-Теллера.

4. С помощью программы ORCA 6.0 рассчитаны диэлектрические проницаемости соединений ВРС, ВРС- аниона и $[\text{ВРС}]^- \cdot [\text{МЕА}]^+$ с учетом влияния растворителей и изменения термодинамических параметров (ΔH , ΔG и $T\Delta S$) в процессе сольватации.

5. В результате квантово-химических расчетов свойств смешаннолигандных комплексов, образованных катионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) с БПК, с помощью программного пакета Crystal Explorer 21.5 установлено, что в межмолекулярных взаимодействиях, по данным поверхностного анализа Хиршфельда, большую долю составляют взаимодействия между атомами Н...Н, Н...О/О...Н, Н...S/S...Н и Н...С/С...Н.

6. Изучены константы устойчивости полученных комплексных соединений в растворах. Установлено, что константы устойчивости комплексных соединений в растворах увеличиваются в ряду $[\text{Co}(\text{ВПК})(\text{TEA})] \cdot \text{ВПК} < \text{Zn}(\text{ВПК})_2\text{TEA} \cdot 2\text{H}_2\text{O} < [\text{Cu}_3(\text{ВПК})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ подчиняясь ряду Ирвинга–Вильямса.

**THE SCIENTIFIC COUNCIL AT TERMEZ STATE UNIVERSITY,
AWARDING ACADEMIC DEGREES, NUMBER
DSC.03/31.01.2023.K/T.78.01.**

**TERMEZ STATE UNIVERSITY OF ENGINEERING AND
AGROTECHNOLOGY**

AMANOV BAKHODIR SHARIFOVICH

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX
COMPOUNDS OF BENZOXAZOLINE-2-THION CARBONIC ACIDS**

**02.00.01 - Inorganic Chemistry
02.00.04 - Physical Chemistry**

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

Termez-2025

The topic of the Doctor of Philosophy (PhD) dissertation is registered with the Higher Attestation Commission under the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of Uzbekistan under the number B2024.1.PhD/K715.

The dissertation has been prepared at the Termez state university of engineering and agrotechnology.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online www.termu.uz and on the website of «ZiyoNet» information-educational portal www.ziyounet.uz.

Supervisors:

Turayev Khayit Khudaynazarovich
Doctor of chemical sciences, professor
Ashurov Jamshid Mengnorovich
Doctor of chemical sciences, professor

Official opponents:

Ruzimuradov Olim Narbekovich,
Doctor of chemical sciences, professor
Rakhmonova Dilnoza Salamovna,
Doctor of chemical sciences, associate professor

Official opponents:

Karshi state university

The defense of the thesis will take place - 26 - 09 2025 at 15⁰⁰ hours at a meeting of the One-time Scientific Council based on Scientific Council No. DSc.03/31.01.2023.K/T.78.01 at Termez State University at the address: 190111, Surkhundarya region, Termez, st. Barkamol Avlod, 43. Tel.: (+99876) 221-74-55, fax: (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz.

The dissertation is registered at the Informational Resource Center of Termez State University for № 285, which can be found at the IRC (Address: 190111, Termez, 43 Barkamol Avlod St., tel.: (+99876) 221-74-55; (+99876) 221-71-17, e-mail: termizdu@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on « 10 » 04 2025 year

Protocol at the register № 7 10 04 2025 year



I.A. Umbarov
Chairman of the academic council, which awards academic degrees, doctor of chemical sciences, professor

Sh.A. Kasimov
Chairman of the academic council, which awards academic degrees, doctor of chemical sciences, professor

G. J. Mukumova
Chairman of the scientific seminar under scientific council for awarding the scientific degrees, doctor of chemical sciences, associate professor

INTRODUCTION

(Annotation of the dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD))

The purpose of the research: to synthesize complex compounds of α -(N-benzoxazoline-2-thione) acetic acid and β -(N-benzoxazoline-2-thione) propionic acids with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ions, to determine their composition, crystal structure, physicochemical properties and biological activity.

The objects of the study were α -(N-benzoxazoline-2-thione) acetic acid and β -(N-benzoxazoline-2-thione) propionic acids, amino alcohols, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metal salts and their mixed-ligand complexes, Staphylococcus aureus, Escherichia coli and Bacillus subtilis strains.

The scientific novelty of the dissertation research is as follows:

For the first time, 8 new complex compounds of α -(N-benzoxazoline-2-thione) acetic acid and β -(N-benzoxazoline-2-thione) propionic acids with Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) metal cations were synthesized;

The composition, structure, physicochemical properties of the synthesized new complex compounds and the coordination patterns of metal ions with ligand donor atoms were determined using elemental, RTD, and IR spectroscopy methods;

It was determined that due to the stereochemical and electronic effects in the complexes containing $[\text{Cu}(\text{BSK})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ and $[\text{Cu}_3(\text{BPK})_4(\text{TEA})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the Jahn-Teller effect, the formation of polymer and trinuclear complexes with sp^3d^2 hybridization, with the coordination number of the central atom in the octahedral structure equal to six, was determined;

In Hirshfeld surface analysis, the effects of $\text{H} \cdots \text{H}$, $\text{O} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{O}$, $\text{H} \cdots \text{S}/\text{S} \cdots \text{H}$ and $\text{H} \cdots \text{C}/\text{C} \cdots \text{H}$ were observed more often, and the intermolecular interaction energies were determined.

Implementation of the research results. Based on the scientific results obtained on the synthesis, composition, crystal structure, individuality, physicochemical and biological activity of the complexes of α -(N-benzoxazoline-2-thione)acetic acid and β -(N-benzoxazoline-2-thione)propionic acids with biometals:

The results of X-ray structural analysis of the synthesized complex compounds were included in the Cambridge Crystallographic Database (The Cambridge Structural Database, <https://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrievihg.html> CCDC deposit number №2374923, №2374922, №2374921, №2420797, №2420796, №2420795, №2420794, №2420793). As a result, the chemical compounds included in the database made it possible to use the information provided in the synthesis and structural characterization of similar compounds;

A 0.05% solution of a mixed ligand complex compound of benzoxazoline-2-thione propionic acid containing Cu(II) ion was put into practice in the preparation of disinfectants at the Uzbek-Indian joint venture “NOVA FARM” LLC (Reference No. 34 of “NOVA FARM” LLC dated August 9, 2024). As a result, it was possible to obtain highly effective disinfectants.

The volume and structure of the dissertation. The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references, and appendices. The volume of the dissertation is 118 pages.

E'lon qilingan ishlar ro'yxati
Список опубликованных работ
List of publications

I bo'lim (I часть; part I)

1. Amanov B.Sh., Ashurov J.M., Eshimbetov A.G., Zakhidov K.A., Ibragimov B.T. Hirshfeld surface analysis and dft study of electronic structure of β -(N-benzoxazoline-2-thion) // International Journal of Theoretical and Applied Sciences. – 2021. –I.:12. –V.: 104. –p.1012-1016. dx.doi.org/10.15863/TAS. №23. SJIF, 2021 IF-6.1

2. Аманов Б.Ш. β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропион кислота электрон тузилишини DFT усулида ўрганиш //Oriental renaissance: Innovative, educational, natural and social sciences. – 2022. – Т. 2. – №. 12. – С. 1063-1067. №23. SJIF, 2022 IF-5.9

3. Amanov B.Sh., Rasulov A.A., Yeshimbetov A.G., Ashurov J.M., Turayev X.X. β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislota va monoetanolamin asosida olingan yangi organik tuz sintezi hamda uning nazariy tahlillari // NamMTI ilmiy-texnik jurnali. -2023-yil Maxsus son 1. 124-129-b. OAK Rayosatining 2021-yil 31-martdagi 295/6-son qarori.

4. Amanov B.Sh., Ashurov J.M., Rasulov A.A, Turayev X.X. β -(N-benzoksazolin-2-tion) propion kislota va Ni (II) ioni asosida yangi kompleks sintezi hamda uning IQ-spektral va nazariy tahlillari // NamDU ilmiy axborotnomasi. – 2024.-№1. 85-91-b. (02.00.00; №18)

5. Amanov B.Sh., Ashurov J.M., Rasulov A.A., Alimnazarov B.Kh., Sharifova L.B. Synthesis of a new complex based on benzoxazine-2-thione propionic acid and Co (II) ion and its IR-spectral and theoretical analysis. Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine. -2024. –V.3. -I.1. doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss1.2024.252. OAK Rayosatining 2022-yil 28-fevraldagi 312/5-son qarori.

II bo'lim (II часть; part II)

6. Amanov B.Sh., Ashurov J.M., Alimnazarov B.Kh., Zakhidov K.A., Ibragimov B.T. Hirshfeld surface analysis of heteroligand Zinc(II) complex with β -(N-benzoxazoline-2-thion) propion acid and triethanoleamine. «Табий фанларнинг долзарб масалалари» мавзусидаги II-халқаро илмий-назарий анжуман материаллари тўплами. 19 май, 2021 й. 40-42-б.

7. Аманов Б.Ш., Ж.М.Ашуров, А.Г.Ешимбетов, М.И.Олимова, Б.Т.Ибрагимов β -(N-бензоксазолин-2-тион) пропион кислота электрон тузилишини DFT усулида ўрганиш. “Bioorganik kimyoning dolzarb muammolari” mavzusidagi xalqaro miqyosdagi ilmiy va ilmiy-texnik anjumani materiallari. Farg'ona, 2021-yil 23-noyabr. -236-240-b.

8. Amanov B.Sh., Ashurov J.M., Zakhidov K.A., Ibragimov B.T. Hirshfeld surface analysis of β -(N-benzoxazoline-2-thion) propionic acid. «Kimyo, oziq-ovqat hamda kimyoviy texnologiya mahsulotlarini qayta ishlashdagi dolzarb muammolarni

yechishda innovatsion texnologiyalarning ahamiyati» mavzusidagi xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya. 2021 yil 23-24 noyabr. 137-138-b.

9. Amanov B.Sh., Ashurov J.M. Co (II) ionining benzoksazolin-2-tion propion kislotasi bilan yangi kompleks sintezi. “Muhandislik fanlarini o‘qitishning dolzarb muammolari va yechimlari” Respublika ilmiy-texnik anjuman materiallari 4-5-noyabr 2022-yil. 592-594-b.

10. Аманов Б.Ш., Ешимбетов А.Г., Ашуров Ж.М. β-(N-бензоксазолин-2-тион) пропион кислотасы ва моноэтанолламин таъсирлашиши натижасыда олинган органик туз электрон тузулиши ВЗЛҮР/6-31G(D,P) усулида ўрганиш. “Fan, ta’lim va ishlab chiqarish integratsiyasi asosida muhandislik-texnologiya sohasini rivojlantirish istiqbollari” mavzusidagi xalqaro anjuman 2022-yil 30-noyabr. 148-149-b.

11. Amanov B.Sh., Ashurov J.M., Olimova M., Zakhidov K.A., Ibragimov B. Hirshfeld surface analysis of Nickel(II) complex with β-(N-benzoxazoline- 2-thion) propion acid and triethanoleamine. “Paxta tozalash, to‘qimachilik va yengil sanoat sohasining texnologiyasini takomillashtirish” mavzusidagi xalqaro ilmiy-texnik anjuman/ 2023-yil 20-21-oktabr. 125-126-b.

12. Amanov B.Sh., Sharifova L.B., Alimnazarov B.X., Ashurov J.M. Benzoksazolin-2-tion propion kislotasi va Co (II) ionini asosida olingan kompleks birikma sintezi va IQ-spektral tahlili. Материалы республиканской научно-практической конференции достижения и перспективы супрамолекулярной химии. 15 мая 2024 года 101-103-б.

13. Amanov B.Sh., Rasulov A.A., Alimnazarov B.X., Ashurov J.M. Benzoksazolin-2-tion propion kislotasi va Co (II) ionini asosida olingan kompleks birikmaning hirshfeld sirt tahlili. Материалы республиканской научно-практической конференции достижения и перспективы супрамолекулярной химии. 15 мая 2024 года 103-105-б.

Avtoreferatning o‘zbek, rus va ingliz (rezyume) tillaridagi nusxalari
“Surxondaryo ilm va fan” jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.

Bosishga ruxsat etildi: 08.04.2025-yil.
Ofset bosma qog‘ozi. Qog‘oz bichimi 60×84 ¹/₁₆.
“Times New Roman” garniturasini. Ofset bosma usuli.
Shartli b.t. 3,5. Adadi 80 nusxa. Buyurtma № 19.

Termiz davlat universiteti nashr-matbaa markazida chop etildi.
Manzil: Termiz shahri, Barkamol avlod ko‘chasi, 43-uy.

