

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**АЛИЕВА ГУЛОЙ КАМИЛОВНА**

**3d-МЕТАЛЛАРНИНГ БЕНЗОТРИАЗОЛ ҲОСИЛАЛАРИ БИЛАН  
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА ТАДҚИҚОТИ**

**02.00.01 – Ноорганик кимё**

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

**Тошкент-2021**

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

Алиева Гулой Камиловна  
3d-металларнинг бензотриазол ҳосилалари билан комплекс бирикмалари  
синтези ва тадқиқоти ..... 3

Алиева Гулой Камиловна  
Синтез и исследование комплексных соединений 3d-металлов с производными  
бензотриазола.....21

Alieva Guloy Kamilovna  
Synthesis and study of complex compounds with benzotriazol products of 3d-  
metals..... .39

**Эълон қилинган нашрлар рўйхати**  
Список опубликованных работ  
List of published works..... 43

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ  
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ  
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

---

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

**АЛИЕВА ГУЛОЙ КАМИЛОВНА**

**3d-МЕТАЛЛАРНИНГ БЕНЗОТРИАЗОЛ ҲОСИЛАЛАРИ БИЛАН  
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ ВА ТАДҚИҚОТИ**

**02.00.01 – Ноорганик кимё**

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

**Тошкент-2021**

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.3.PhD/K229 - рақам билан рўйхатга олинган.**

Диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (ik-kituо.nuu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

**Илмий раҳбар:**

**Кадирова Шахноза Абдухалиловна**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Расмий оппонентлар:**

**Рафиқов Адхам Салимович**  
кимё фанлари доктори, профессор

**Ибрагимова Мавлуда Рўзметовна**  
кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD)

**Етакчи ташкилот:**

Тошкент Фармацевтика институти

Диссертация ҳимояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.K.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «25» 09 соат 12:00 даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№ 83 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24).

Диссертация автореферати 2021 йил «8» 09 кунни тарқатилди.

(2021 йил «7» 09 даги 11- рақамли реестр баённомаси).



**З.А. Сманова**  
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

**Д.А. Гафурова**  
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

**Ш.Ш Даминова**  
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., доцент

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

**Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати.** Бугунги кунда оралиқ металлларнинг азот тутган гетероҳалқали лигандлар, жумладан, бензотриазол ҳосилалари билан координацион бирикмаларини ўрганиш замонавий координацион кимёнинг жадал ривожланаётган йуналишларидан бири ҳисобланади ва бундай лигандлар синфига қизиқишнинг юқори бўлиши уларнинг металллар билан комплексларини антидепрессантлар, анальгетиклар ва гипертензив дори воситалари тиббиётда, коррозия ингибитори, қишлоқ хўжалигида биостимулятор сифатида фойдаланиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда бензотриазол ҳосилалари ва 3d-металл тузлари билан бир турли ва аралаш лигандли комплекслар ҳосил бўлишини ўрганиш, уларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари буйича кўплаб изланишлар олиб борилмоқда, бензотриазол ва унинг ҳосилалари ҳалқасида учта азот атомининг мавжудлиги туфайли юқори координациялаш қобилиятига эга. Оралиқ металлларнинг ушбу лигандлар билан комплекс бирикмаларининг тузилишидаги хоссалари турли омилларга, жумладан, металлнинг табиатига ва лиганд ўринбосарининг мавжудлигига боғлиқ, бу эса марказий ионга лиганднинг координацияланиши ва улар билан ҳосил қилган боғ табиати ҳамда физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлашда муҳим аҳамият касб этади.

Республикамызда қишлоқ хўжалигини ривожлантиришда маҳаллий хомашёлар асосида юқори самарали, импорт ўрнини босадиган, арзон, ўсимликларнинг ўсишини стимуляциялаш қобилиятига эга янги турдаги воситаларни яратиш ва уларни амалиётга жорий этиш борасида қатор натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини изчил ривожлантириш, мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, аграр секторнинг экспорт салоҳиятини сезиларли даражада ошириш»<sup>1</sup> га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини оширувчи, уларнинг вегетатив даврини қисқартирувчи ҳамда янги турдаги арзон препаратларни яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сонли «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегияси тўғрисида» Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сонли «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сонли «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлар тўғрисида»ги Қарорлари ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

---

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

**Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги.** Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

**Муаммонинг ўрганилганлик даражаси.** Дунёнинг етакчи илмий марказларида азотли гетероциклик бирикмаларнинг оралик металллар билан комплексларини синтез қилиш, фазовий тузилиши ва биологик фаоллигини аниқлаш бўйича тадқиқот ишлари амалга оширилган. Ушбу йўналишда G. Smith, G. Reck, W. Jahnig, J. Kobylecka, R. Kruszynski, S. Beniak, E. Czubackлар 2,4-дихлорфеноксисирка кислотаси (2,4-Д)нинг моно- ва полиядроли, Sh.-W. Jin, X.-H. Ye, Li Jin, L. Zheng, J.-W. Li, B.-P. Jin, Y.-F. Liu, H.-T. Xia, S.-P. Yang, D.-Q. Wang, R.E.Marshлар томонидан  $\alpha$ -нафтил сирка кислотасининг металлокомплекслари синтез қилиниб, кристалл тузилиши аниқланган. Кембридж кристаллографик маълумотлар (CCDC-2017) базаси таҳлилига кўра, шу вақтга қадар 48 та бензоксазол, 190 та бензотиазол, 57 та 4-хлорфенокси сирка кислота си ҳосилалари шунингдек, 120 та моноэтаноламин, 148 та триэтаноламин ва 60 та диэтаноламин иштирокидаги оралик металлокомплекслари ўрганилган.

МДХ мамлакатларида координацион бирикмалар ва уларнинг амалиётга тадбиқи бўйича Н.Т.Кузнецов, Е.В.Антипов (Россия), А.П.Гуля (Кишинев), В.И.Пехньо (Киев), Г.В. Цинцадзе (Тбилиси) бошчилигидаги олимларнинг илмий гуруҳлари ва мактаблари шуғулланишган. Олимлар томонидан комплекс бирикмаларнинг тузилиши, таркиби, хоссаси ва биологик фаоллиги бўйича бир қанча ишлар таҳлили амалга оширилган. Координацион кимёнинг супрамолекуляр ва полимер комплекс бирикмалар қисми ривожлантирилган.

Ўзбекистонда координацион бирикмаларнинг синтези, тузилиши ва хоссаларини тадқиқоти борасида академик Н.А.Парпиев бошчилигидаги илмий мактаб, профессорлар: Х.Т.Шарипов, Б.Б.Умаров, А.А.Шабилолов, Т.А.Азизов, Т.Х.Тўраев, Ш.Ш.Даминова ва Ш.А.Кадилова раҳбарлигидаги олимлар томонидан тадқиқотлар амалга оширилган. Шу билан бирга адабиёт манбалари таҳлилининг кўрсатишича, оралик металлларнинг азотли гетероциклик лигандлар билан комплекс бирикмаларини таҳлил қилиш бўйича кенг миқёсда тажриба натижалари бўлишига қарамадан, 3d-металларнинг 1,2,3-бензотриазол ҳосилалари билан металл комплекслари етарли даражада ўрганилмаган. Шу сабабли, 1,2,3-бензотриазол ҳосилалари асосида комплекс бирикмалар синтез қилиш, физик-кимёвий ва биологик фаоллигини аниқлаш алоҳида илмий қизиқиш касб этади.

**Диссертация тадқиқотининг бажарилган илмий-тадқиқот муассасасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги.** Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг № Ф.3-2017102499 «3d-Металларнинг бензотриазол ҳосилалари билан координацион бирикмаларининг синтези ва тадқиқоти» мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

**Тадқиқотнинг мақсади** Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn тузларининг 1,2,3-бензотриазол ва моноэтанолламин билан бир турли ва аралаш лигандли комплекс бирикмаларини синтези, таркиби, тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

**Тадқиқотнинг вазифалари:**

1,2,3-бензотриазол, 1-ацетил-1,2,3-бензотриазол, 2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислота ва 2-(2Н-бензотриазол-2-ил)сирка кислотасининг 3d-металлар билан комплекс бирикмаларини синтез қилиш;

3d-металларнинг 2-(1Н-бензотриазол-1-ил) сирка кислотаси ва 2-(2Н-бензотриазол-2-ил) сирка кислотаси моноэтанолламин (МЭА) билан аралаш-лигандли комплекс бирикмаларини синтез қилиш;

янги синтез қилинган бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида исботлаш;

1,2,3-бензотриазол ва унинг ҳосилаларини 3d-металлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмаларининг электрон тузилишини, энергетик ва геометрик параметрларини компьютерда моделлаштиришни замонавий усулларида фойдаланиб квант-кимёвий ҳисоблаш;

янги синтез қилинган комплекс бирикмаларининг биологик фаоллигини аниқлаш бўйича бошланғич скрининг ўтказиш;

**Тадқиқотнинг объекти** 1,2,3-бензотриазол ва унинг ҳосилалари ва уларнинг Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn тузлари билан комплекс бирикмалари ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг предмети** гетероҳалқали лигандлар ва уларнинг 3d-металлар билан комплекс бирикмаларининг таркиби, тузилиши, индивидуаллиги, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини ўрганиш ҳисобланади.

**Тадқиқотнинг усуллари.** Диссертация ишида элемент, энергия-дисперсион, дифференциал-термик, рентгенфазавий (РФА), рентгенструктуравий (РСА) таҳлиллар, ИҚ-, ЯМР-, диффуз қайтарилишнинг электрон спектроскопияси (ДҚЭС), масс-спектрометрия, замонавий квант-кимёвий ҳисоблаш усуллари ва биологик таҳлилдан фойдаланилган.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги** қуйидагилардан иборат:

илк бор Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn тузларининг 1,2,3-бензотриазол ва унинг ҳосилалари билан 40 та янги комплекс бирикмалари синтез қилинган;

ИҚ-, ЯМР-, ДҚЭС, РФА, РСА, масс-спектрометрия, энергия-дисперсион анализлар, замонавий квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари асосида янги синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг индивидуаллиги ҳамда гетероҳалқали лигандларнинг 3d-металлар билан координацияга учраши қонуниятлари аниқланган;

квант-кимёвий усуллар ёрдамида лигандлар ва улар асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларининг геометрик ва энергетик параметрлари, атом зарядларининг тақсимоти ва реакция қобилияти аниқланган;

1,2,3-бензотриазол, 1-ацетил-1,2,3-бензотриазол, 2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислота ва 2-(2Н-бензотриазол-2-ил) сирка кислотасини оралик металлар билан комплексларида металл ионини координацияланишуви азотли гетероҳалқали лиганд табиатига боғлиқлиги исботланган;

илк бор 2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислотасини моноэтаноламин билан Cu(II)нинг аралаш лигандли комплекснинг монокристаллари ўстирилиб, рентгенструктуравий анализ ёрдамида фазовий тузилиши аниқланган;

2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислотаси МЭА иштирок этган муҳитда, металл катиони билан координацион боғ ҳосил қилмасдан, гетероҳалқали лиганд билан туз ҳосил қилиши аниқланган;

**Тадқиқотнинг амалий натижалари** қуйидагилардан иборат:

1,2,3-бензотриазол ва унинг ҳосилаларининг Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn билан қилинган комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг қулай шароитлари аниқланган;

$L^4$ ,  $[Cu(L^3)_2(MЭА)_2]$  таркибли лиганд ҳамда комплекс бирикманинг фазовий тузилишлари ва барча кристаллографик катталиклари аниқланган ҳамда Cambridge Crystallographic Data Center халқаро маълумотлар базасига киритилган;

квант-кимёвий ҳисоблаш, энергия-дисперсион анализ, ИҚ-, ЯМР-, ДҚЭС, РФА, РСА, масс-спектрометрия усуллари билан синтез қилинган янги комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссалари, марказий ион табиати, ацидо- ва гетероҳалқали лигандларнинг координацияланиши аниқланган;

1,2,3-бензотриазол, 1-ацетил-1,2,3-бензотриазол, 2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислота ва 2-(2Н-бензотриазол-2-ил) сирка кислотаси ва МЭАнинг Cu(II) ва Zn(II) билан хелат комплекс бирикмалари буғдой ва бодринг кўчатларини ер усти ва ер ости қисмларининг ўсиши фаоллигини ошириши аниқланган;

комплекс бирикмаларнинг ғўза фитопатогени *Xanthomonas malvacearum* (гоммоз) ва *Fusarium oxysporum*ларга қарши фунгицид ва бактерицид фаоллиги аниқланган.

қишлоқ хўжалиги экинларини ўсишини тезлаштирувчи ва ҳосилдорликни оширувчи  $[CuL^2_2(NO_3)_2]$ ,  $[ZnL^2_2(NO_3)_2]$  ва  $[NiL^2_2(NO_3)_2]$  таркибли самарали стимуляторлар ва  $L^2$  нинг 10% спиртдаги эритмаси металллар коррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши юқори таъсирчанликка эга бўлган ингибиторлар яратилган.

**Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги** квант-кимёвий ҳисоблашлар, элемент, энергия-дисперсион, дифференциал термик, рентгенфазавий, монокристалл рентгенструктуравий таҳлиллари, масс-спектрометрия, ИҚ-, ЯМР-, диффуз қайтарилишнинг электрон спектроскопияси ва биологик таҳлил каби замонавий тадқиқот усуллари билан исботланган.

**Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.** Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти бензотриазол ҳосиласи ва уларнинг комплексларини тадқиқотлари бўйича олинган назарий натижалар, бензотриазол фрагментини тутувчи лигандларнинг оралик металллар билан координацион бирикмалар кристалл кимёга янги натижалар сифатида қўшилади, бу эса тегишли стереокимёвий, биологик хусусиятли бирикмаларнинг йўналтирилган синтезини илмий асос сифатида изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти  $L^4$  ва  $[Cu(L^3)_2(MЭА)_2]$  бирикмаларнинг кристаллографик маълумотлари Кембридж Халқаро

маълумотлар базасига киритилганлиги ҳамда оралик металлларнинг 1,2,3-Бензотриазол ва унинг ҳосилалари билан аралаш-лигандли комплекс бирикмаларини синтез қилиш натижасида микроконцентрацияларда ҳам ўсимликлар ўсишини стимулловчи бирикмалар олинган, шунингдек бензотриазол ҳосиласи металллар коррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши фаоллиги билан изоҳланади.

**Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши.** 1,2,3-Бензотриазол ва унинг ҳосилаларининг 3d-металлар билан комплекслари синтези, тузилиши ва биологик фаоллиги бўйича олинган илмий натижалар асосида:

$L^4$  ва  $[Cu(L^3)_2(MЭA)_2]$  таркибли комплекс бирикмаларнинг рентген тузилиш таҳлили натижалари Кембридж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (The Cambridge Structural Database, <https://www.crystallography.net>), 2-(2Н-бензотриазол-2-ил)сирка кислота учун 907378 CCDC ва  $[Cu(L^3)_2(MЭA)_2]$  CCDC депозит рақами 1891272). Натижада, базага киритилган кимёвий бирикмалар ўхшаш бирикмаларни синтез қилишда, тузилишини тавсифлашда тақдим этилган маълумотлардан фойдаланиш имконини берган;

1-ацетил-1,2,3-бензотриазол ва унинг металлокомплекслари “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖ нинг амалиётга жорий этилган (“Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЧЖнинг 2021 йил 28 апрелдаги 698/СК-04-сон маълумотномаси). Натижада, металл конструкцияси ва қурилмаларида коррозия жараёнига қарши ингибитор сифатида 82-85% қўллаш имконини берган;

синтез қилинган комплекс бирикмалардан Ф7-Т048 рақамли «Янги супрамолекуляр материаллар олиш мақсадида баъзи биологик фаол қуйи молекуляр органик моддаларнинг универсал клатратогенлар ва микроэлементлар билан комплекс ҳосил қилишини, ҳамда уларнинг мембранага нисбатан фаоллигини тадқиқ қилиш» мавзусидаги фундаментал лойиҳада металл-комплекс бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академияси 2019 йил 26 июлдаги 4-1255-2068-сон маълумотномаси). Натижада, янги комплекс бирикмаларни олиш ва фазовий тузилиши ҳамда хоссаларини аниқлаш имконини берган.

**Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 10 та, жумладан 4 та халқаро ва 6 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

**Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги.** Диссертация мавзуси бўйича жами 20 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та илмий мақола, жумладан, 2 та республика ва 3 та хорижий журналларда чоп этилган.

**Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши.** Диссертация таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этади.

## ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

**Кириш** қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва муҳимлиги асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган, унинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, уларнинг ишончлилиги асосланган, тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, амалиётга жорий қилиш истиқболи борасида хулосалар чиқарилган ҳамда чоп этирилган ишлар ва диссертациянинг таркиби тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Бензотриазол ва ҳосилаларининг тузилиши ва хоссалари**» деб номланган биринчи бобида гетероҳалқали лигандлар – 1,2,3-Бензотриазол ҳосилалари ва улар иштирокидаги комплекс бирикмаларнинг синтези, физик-кимёвий хоссалари, биологик фаоллиги ва қўлланиш соҳалари бўйича адабиёт манбалари таҳлил қилинган. 1,2,3-Бензотриазолнинг органик лиганд сифатида комплекс ҳосил қилувчи хоссаларни намоён қилиши ҳамда тиббиёт, аналитик кимё, қишлоқ хўжалиги ва бошқа соҳаларда истиқболли эканлиги кўрсатиб берилган.

Диссертациянинг «**1,2,3-бензотриазол ҳосилалари билан комплекс бирикмаларини синтези**» деб номланган иккинчи бобида диссертация тадқиқоти доирасида фойдаланилган асбоб-ускуналар ва реактивлар тавсифи, бирикмаларни синтез усулларини танлашга ёндошув, 1,2,3-Бензотриазол ҳосилалари иштирокидаги комплекс бирикмаларни олиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва биологик фаоллигини аниқлаш усуллари келтирилган.

Комплекс бирикмаларни йўналтирилган синтезида, қиммат органик эритувчиларни ва маҳсулотни эритувчидан ажратиб олишни талаб қилмайдиган, спиртли эритмаларда олиб бориладиган камхарж усул танланди. Бунинг учун 3d-металларнинг хлоридли, нитратли ва ацетатли тузларининг спирттаги эритмаларига узлуксиз аралаштирилган ҳолда 1,2,3-бензотриазол ҳосилаларининг спирттаги қайноқ эритмасидан Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn тузлари учун 1:2 нисбатда қўшилди. Ҳосил бўлган аралашма қиздирилди, филтраб кристалланиш учун қўйилди. Бир неча кундан кейин кристалл шаклидаги рангли чўкмалар ажратиб олинди ва уларнинг унумлари ҳамда физик-кимёвий характеристикалари аниқланди. Лигандлар сифатида 1,2,3-бензотриазол ( $L^1$ ), 1-ацетил-1,2,3-бензотриазол ( $L^2$ ), 2-(1H-бензотриазол-1-ил)сирка кислота ( $L^3$ ) ва 2-(2H-бензотриазол-2-ил)сирка кислота ( $L^4$ ) қўлланилди.

Диссертациянинг «**Оралик металларнинг 1,2,3-бензотриазол ҳосилалари билан комплекс бирикмаларини физик-кимёвий хоссаларини таҳлили**» деб номланган учинчи бобида органик гетероҳалқали лигандлар ва

---

Муаллиф диссертация ишини бажаришда амалий ёрдам бергани учун Ноорганик кимё кафедраси доценти, к.ф.н. Нуралиева Гўзал Абдухамидовнага чуқур миннатдорчилик билдиради.

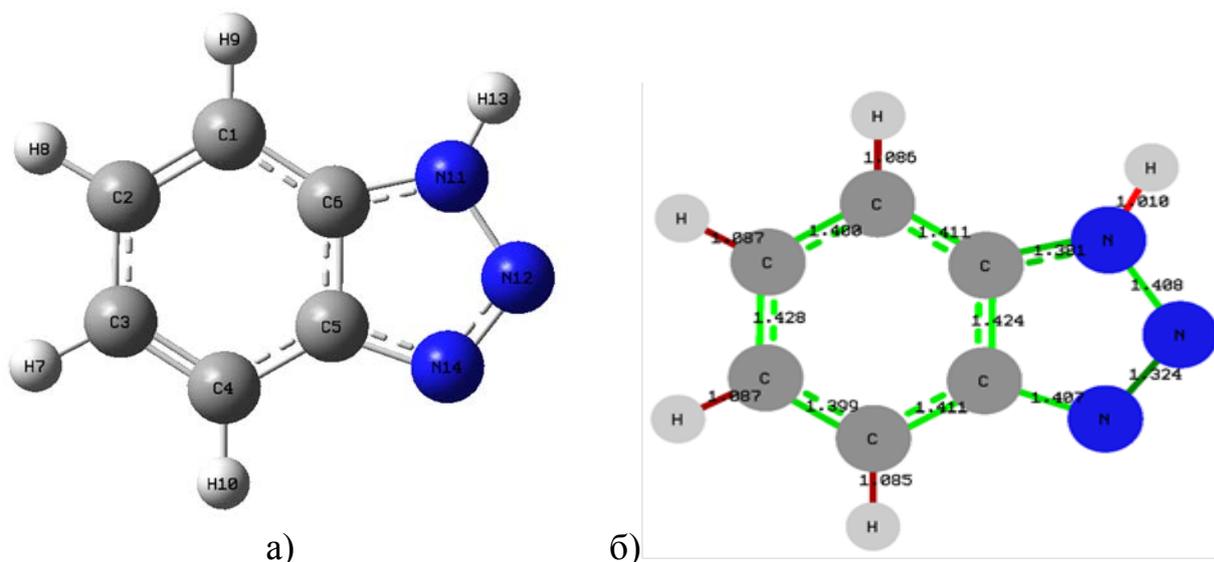
уларнинг 3d-металлар билан комплекс бирикмаларини замонавий тадқиқот усуллари ёрдамида таркиби, тузилиш хусусиятлари ҳамда квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари келтирилган.

DFT методи ёрдамида кўпфункционал лигандларнинг электрон тузилишлари ва уларнинг 3d-металл ионларини координациялаш учун афзал бўлган электрон донор марказлари аниқланди.

1,2,3-бензотриазол (азимидобензол)- гетероҳалқали бирикманинг турли физик-кимёвий хусусиятлари Gaussian 09 дастурий пакети ёрдамида квант-кимёвий таҳлил қилинди. Ҳисоблашлар DFT назарияси доирасида B3LYP усулида амалга оширилди. Модел тизимларни яратиш ва визуализациялаш мақсадида Avogadro, GausView дастурларидан фойданилди.

Назарий тадқиқотларнинг дастлабки босқичида система оптимизациялаб олинди. Кейинги босқичда асосий ҳисоблашлар олиб борилди. 1-расмда 1,2,3-бензотриазолнинг оптимизациялаштирилган электрон тузилиши ва унда Малликен зарядлари тақсимоти тасвирланган. 1а-расмда келтирилган маълумотдан кўришиб турибдики, 1,2,3-бензотриазол молекуласидаги боғлар ўзгаришларга учраган. 1,2,3-бензотриазол гетероҳалқасида электрон булутларининг қайта тақсимотига сабаб, биринчидан гетероҳалқага кирувчи элементларнинг электр манфийлигидаги фарқ бўлса, иккинчидан сигма- ( $\sigma$ ) ва пи- ( $\pi$ ) боғларининг кетма-кет келиши туфайли юзага келган конъюгирланишдир. Конъюгирланишда бензол ҳалқасидаги  $\pi$ -боғлар ҳамда азот атомларидаги тақсимланмаган электрон жуфтлари иштирок этади ҳамда оддий ва қўшбоғларда электрон зичликнинг қайтадан тақсимоти юз беради.

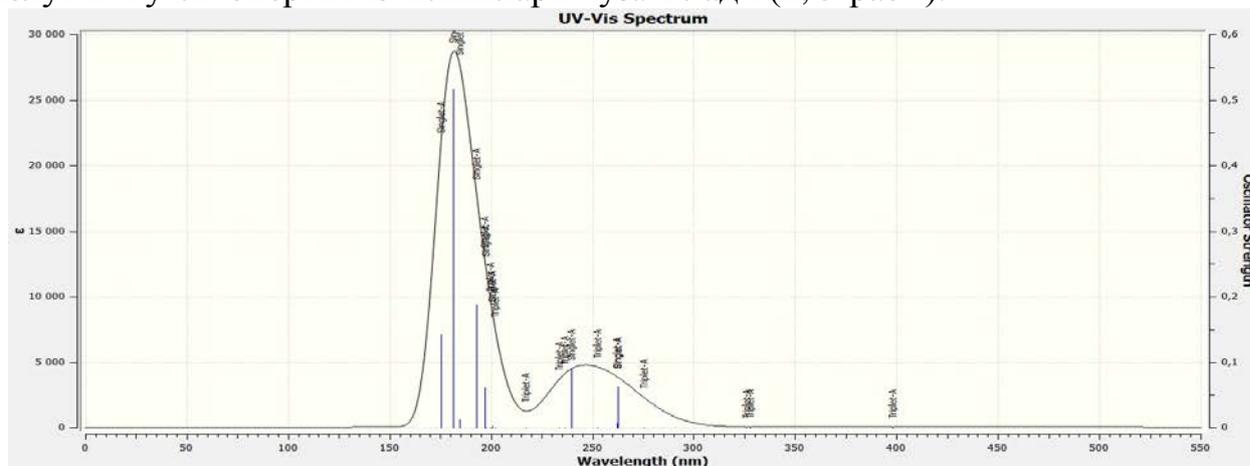
Конъюгирланиш (мезомер эффект) ҳамда водород атомидан электрон булутини тортиши (индукцион эффект) туфайли N11 атомида энг юқори манфий заряд ( $\delta = -0,436$ ) йиғилади (1б-расм).



1-расм. 1,2,3-бензотриазол молекуласида боғ тартиблари (а) ва боғ узунликлари (б).

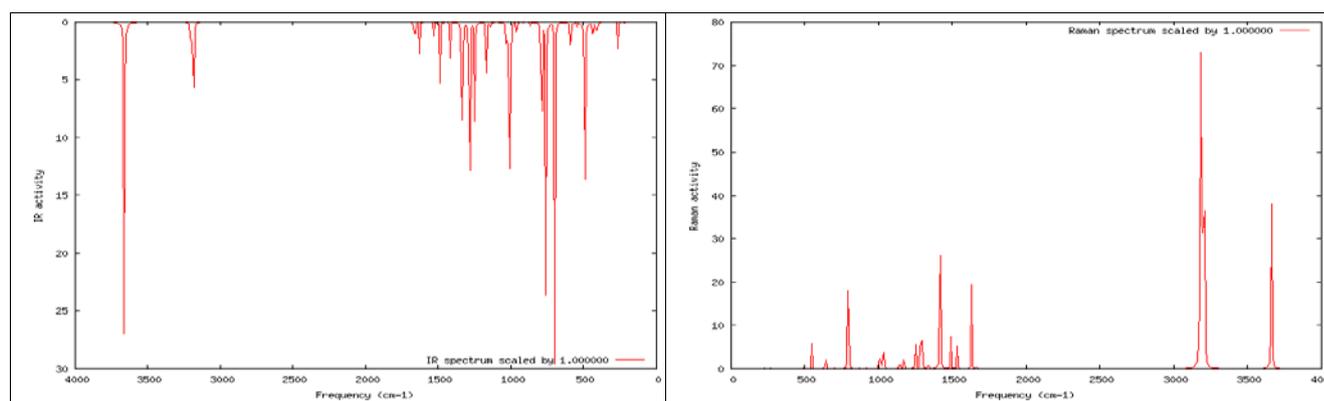
Ҳисоблашларнинг кўрсатишича, 1,2,3-бензотриазол молекуласида эркин ҳолат (HOMO) ва қўзғалган ҳолат (LUMO) орасидаги энергетик фарқ 5,199 eV ни ташкил этади. Шунингдек, унинг ультрабинафша ва кўринадиган нур (UV-VIS)

соҳасида 181,3, 239,5 ва 262,6 нм ларда бензол ва триазол ҳалқаларига мос келувчи кучли энергия ютилишлари кузатилади (2, 3-расм).



2-расм. 1,2,3-бензотриазол молекуласининг УБ-кўринувчи нур (UV-VIS) спектри.

1,2,3-бензотриазол молекуласининг кучсиз кам энергиялари тебранишларига мос келувчи инфрақизил ва Раман-спектрларида қатор ютилишлар кузатилади ва улар тажриба натижаларига мос келади.



а)

б)

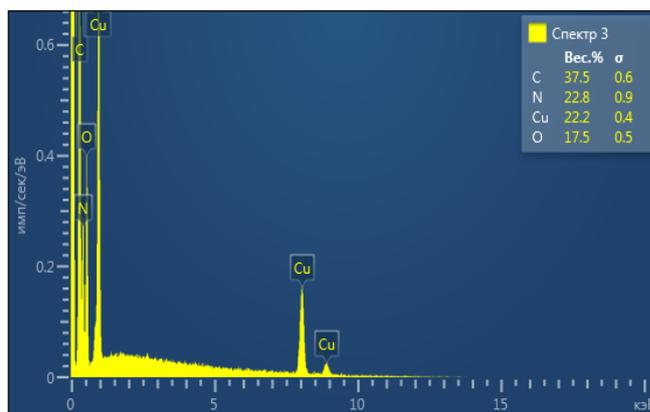
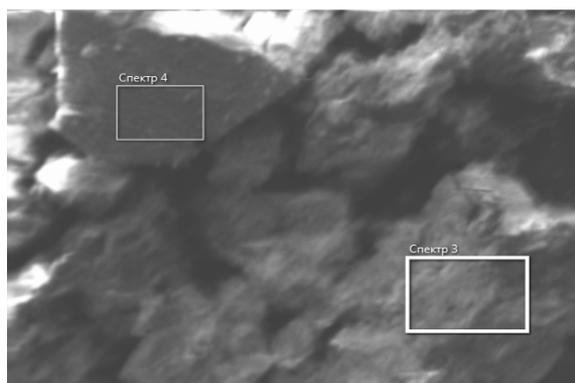
3-расм. 1,2,3-бензотриазол молекуласининг инфрақизил а) ва Раман-спектрлари б).

Рентгенструктуравий анализ ва квант-кимёвий ҳисоблаш маълумотларига асосланган ҳолда геометрик катталиклар таққосланганда, ҳисобланган ва экспериментал маълумотлар бир-бирига мос келиши аниқланди, бу эса ҳисоблаш техникасининг тўғрилиги ва уларнинг комплекс ҳосил қилиш реакцияларида эҳтимолий донор марказларни олдиндан башорат қилишда қўлланилиши мумкинлиги имконини кўрсатди.

Олинган комплекс бирикмалар таркибидаги углерод, азот, олтингугурт ва металлнинг миқдор таҳлили сканерловчи электрон микроскопга (СЭМ) уланган рентген детекторида олинган энерго-дисперсион спектрлари (ЭДС) ёрдамида амалга оширилди. ЭДС натижаларига кўра, органик лигандларни металл ионлари билан комплекс ҳосил бўлиши ва лигандларнинг микро тузилишини

Ўзгариши билан биргалликда, металл ионлари учун характерли бўлган кўп сонли чўккилар қайд этилди (4-расм).

Электронное изображение 3

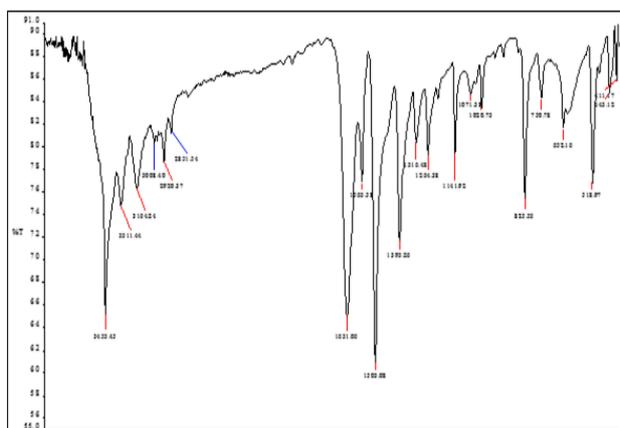


а) б)

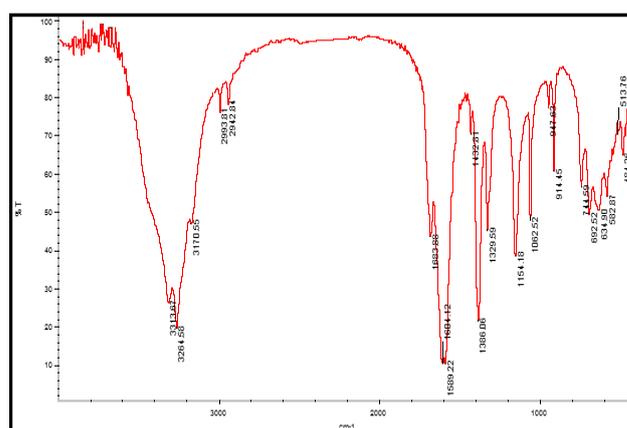
4-расм.  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  комплекс бирикманнинг микроструктураси (а) ва энергия-дисперсион спектри (б).

Лигандларнинг координацион марказларини марказий атомга боғланиш хусусиятини аниқлаш учун 3d-металл тузларининг  $L^{1-4}$  лигандлар билан синтез қилинган комплекс бирикмаларининг ИҚ-спектрлари олинди (5-расм).

1,2,3-бензотриазол молекуласидаги N-N, N=N, C-N, NH,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  функционал гуруҳлар ИҚ-спектрда муҳим валент тебранишларни намоён этади. Лиганд ИҚ-спектрида C-N, -N=N-гуруҳининг характерли симметрик ва антисимметрик валент тебранишлари 1380-1480  $\text{cm}^{-1}$  соҳада аниқланди. Иминогуруҳнинг валент тебранишлари 3200-3300  $\text{cm}^{-1}$  соҳада намоён бўлган, -CH гуруҳи учун 2980-3100  $\text{cm}^{-1}$  соҳада қайд этилган.



а)



б)

5-расм. а)  $L^1$  ва б)  $\text{ZnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ИҚ-спектри.

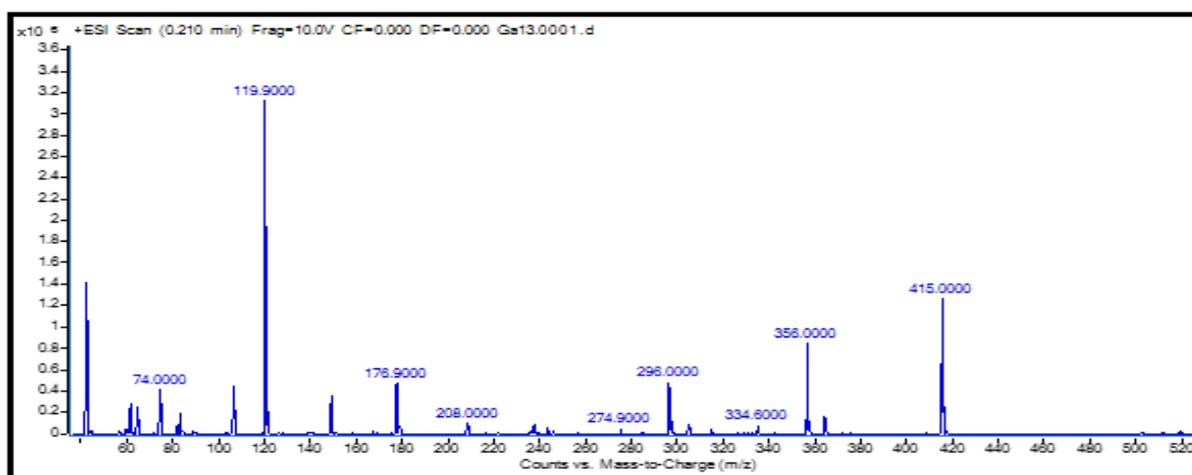
$L^1 - L^4$  ва уларнинг хлоридли, нитратли ва ацетатли металл комплексларининг ИҚ-спектрлари таққосланганда, халқадаги C=N боғининг симметрик валент тебранишлари ва =N-N= боғи валент тебранишининг ютилиш чизиқлари кескин ўзгаришга учраб, комплексларнинг ИҚ-спектрларида лигандга нисбатан кучли частотали соҳа томон  $\sim 20-40 \text{ cm}^{-1}$  га,

шунингдек, паст частотали соҳада  $\sim 30-40 \text{ см}^{-1}$  га силжиганлиги кузатилди. Комплексларнинг спектрларида қисқа тўлқин узунликлари соҳасида N-M валент тебранишларига мос  $412-452 \text{ см}^{-1}$  соҳада ютилиш чизиқлари кузатилди. Бензол ҳалқаси -CH гуруҳига тегишли тебранишлар ўзгаришсиз қолиб,  $2980-3100 \text{ см}^{-1}$  соҳада намоён бўлди. Комплекслардаги иминогуруҳ қисқа тўлқин узунликлари томон силжиб  $3250-3150 \text{ см}^{-1}$  соҳада кузатилди, бу унинг координацияда қатнашмаганлигини кўрсатади.

$L^{1-2}$  лигандлар билан ацидолигандлар комплексларнинг ички сферасида молекуляр ионли комплексларни ҳосил қилиб жойлашади.  $L^{3-4}$  лигандлар билан эса ацидолигандлар боғланишда иштирок этмайди.

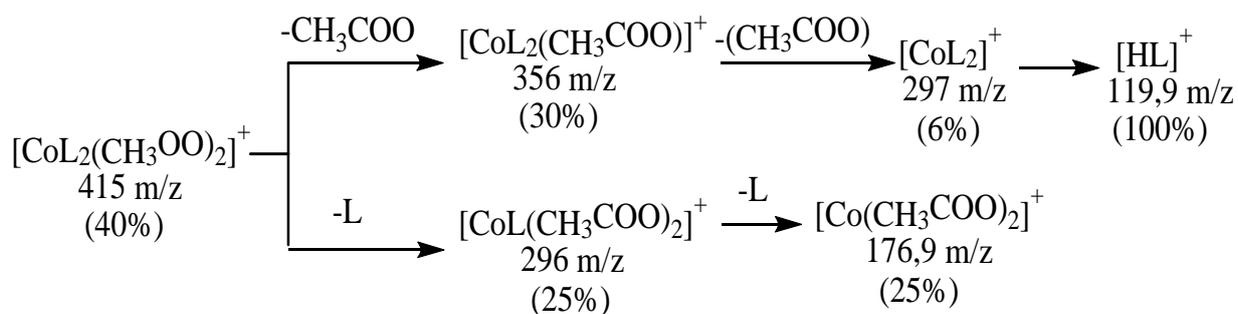
Комплексларнинг нисбий молекуляр массаси ва таркибини миқдорий ўрганиш учун, намуналар масс-спектрометрия усули билан таҳлил қилинди.

$[\text{CoL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  комплекс бирикманинг масс-спектрида молекуляр иондан ҳосил бўлган бўлакли ионларга парчаланиши аниқланди.  $m/z$  415 га тенг бўлган иондан  $m/z$  356, 334, 296, 274, 208, 176, 119, 74 га тенг бўлган ионлар ҳосил бўлди (6-расм). Бу комплекс бирикмага тегишли бўлақларга мос келади.  $\text{CoL}_2^2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  комплекс бирикманинг ESI-MS спектрида олти комплекс ионларнинг қийматлари спектрда кузатилди:  $[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$ ,  $[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ ,  $[\text{CoL}_2]^+$ ,  $[\text{CoL}(\text{CH}_3\text{COO})_2]^+$  ва  $[\text{CoL}]^+$ .



6-расм.  $[\text{CoL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  масс спектри.

Комплекс бирикманинг масс спектрида ( $m/z=415$ ) даги аниқ чўққи молекуляр ионга  $[\text{M}]^{+*}$  тегишлидир.  $\text{HL}^+$  ( $m/z = 119.9$ ) даги чўққиси спектрда энг интенсивдир.  $\text{M}^{+*}$  нинг парчаланиш босқичи комплекс бирикмада битта ацетат ионининг парчаланишига олиб келди, натижада  $m/z = 356$  бўлган барқарор ион ҳосил бўлди. Кейин комплекс бирикма таркибидан битта лиганд молекуласининг парчаланиши кузатилди, бу ҳам  $m/z=296$  бўлган барқарор ионга олиб келди. Бундан ташқари, иккинчи лиганд молекуласининг парчаланиши кузатилиб,  $m/z=176.9$  да кобальт(II) ацетат ҳосил бўлиши кузатилди (1-схема).

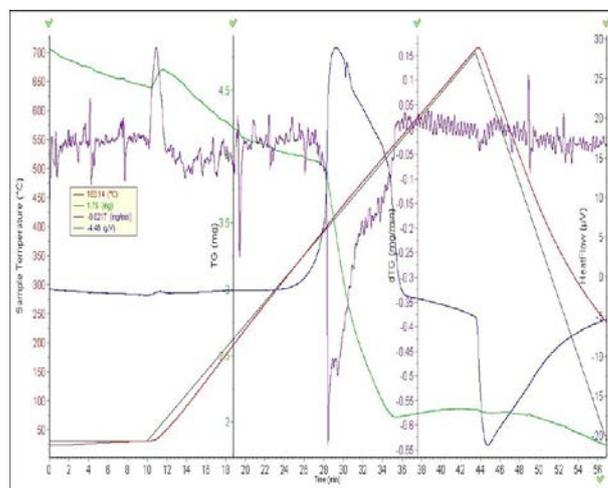
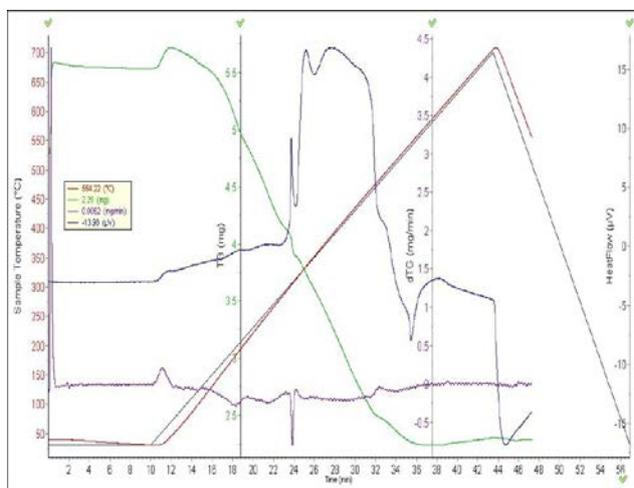


1- схема.  $[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  комплекс бирикманнинг фрагментацияси.

Масс-спектрометрик тадқиқотидан олинган натижаларни комплексларнинг тузилиши ва лигандларнинг координацияланиш турини аниқлаш учун қўллаш мумкин.

Шунингдек, олинган комплекс бирикмаларнинг хусусиятларини аниқлаш мақсадида дифференциал термик таҳлил ўтказилди. Ўрганилаётган бирикмаларнинг дериватограммаларида турли хил жараёнларга мос келадиган эндо- ва экзо- эффектлар кузатилди: кристаллизация сувнинг буғланиши, фазавий ўтиш ва термик оксидланиб парчаланиш жараёнлари кузатилди.

Комплексларнинг дериватограммалари таҳлили барча бирикмалар таркибидаги органик қисмнинг термик парчаланиши  $100^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$  да температура оралиғида тугагини кўрсатди. ДТГА эгри чизиқларида бу жараён олдинги кимёвий боғларнинг узилиши ва янгисини ҳосил бўлишини кўрсатувчи эндо- ва экзо- эффектлар билан изоҳланади (7-расм).



а) б)

7-расм. а)  $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  ва б)  $[\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  дериватограммаси.

$[\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  комплекс бирикманнинг ДТА эгрисида бир қатор эндотермик ва экзотермик эффектлар кузатилди.  $100^\circ\text{C}$  дан юқоридаги эндотермик эффект кристаллизация сувнинг парчаланишига тегишлидир. Ҳароратнинг ортиши натижасида комплекс бирикманнинг парчаланиши интенсив ортиб боради. Натижада нитрат ион, гидразин, азот оксиди ва карбонат ангидрид каби қисмларга парчалана бошлайди. Термолиз маҳсулоти сифатида никель (II) оксиди ҳосил бўлади.

Таҳқиқот натижаларининг таҳлили асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлиги марказий ионнинг ва кислота қолдиғига, табиатига боғлиқлиги ҳамда комплекс бирикмалар таркибида сув молекулалари ташқи сферада жойлашганлиги аниқланди. 1,2,3-Бензотриазол асосида синтез қилинган комплекс бирикмалар кристаллогидрат кўринишда эканлиги ҳулоса қилинди.

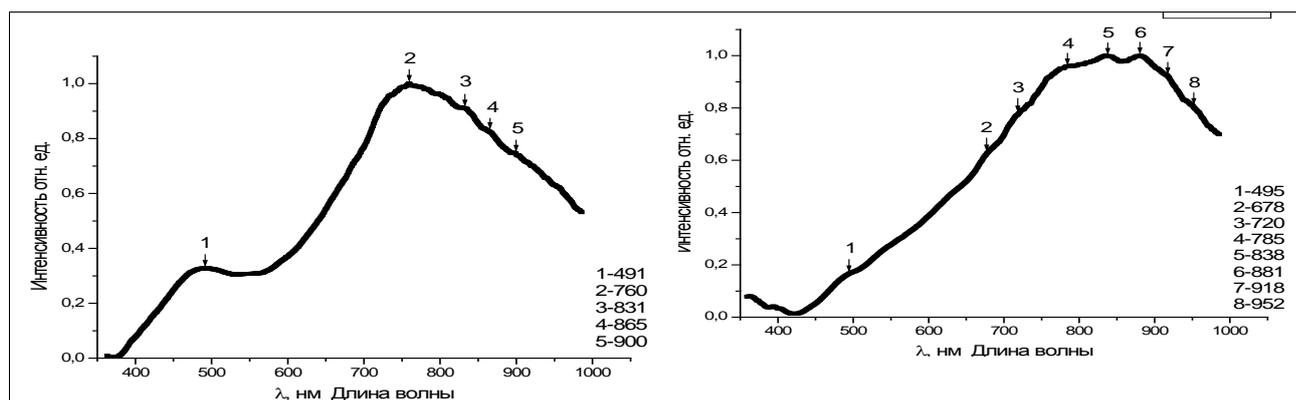
Лиганд табиати ва синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг электрон ўтишларини, шунингдек Co(II), Ni(II) ва Cu(II) ионларининг оксидланиш даражасини ҳамда комплекс бирикмаларнинг фазовий тузилишини аниқлаш учун кукун ҳолидаги комплексларнинг ДҚЭС ўрганилди.

[CoL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] таркибли комплекс бирикманинг ДҚЭС да 13513 см<sup>-1</sup> ва 16130 см<sup>-1</sup> соҳаларда интенсив чизиклар намоён бўлган (8-расм). L<sup>1</sup> билан Co(II) ионининг комплекс бирикмасида <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(F)→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> ва <sup>4</sup>T(P)→<sup>4</sup>A<sub>2</sub> ўтишлар мавжуд бўлиб, бу қийшиқ тетраэдр тузилишига мос келади. 21780 см<sup>-1</sup> соҳадаги чизиклар спин-орбитал таъсирланиши натижасида <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P) бўлинишдан юзага келади. Ҳисоблаб топилган Рак параметрлари комплекс полиэдрнинг тетраэдрик тузилишига мос келади (1-жадвал).

1-жадвал

Асосий ўтишлар ва Рак параметрларини ҳисоблаш натижалари (см<sup>-1</sup>)

Комплекс бирикма	Нуқтали гуруҳ	Асосий ўтишлар			Рак параметрлари	
		v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	Dq	B
[CoL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Td	13513	16130	21780	1478	629
[NiL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Td	13440	14706	20000	1448	508
[CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Td	14598	17762	28089	1621	1013



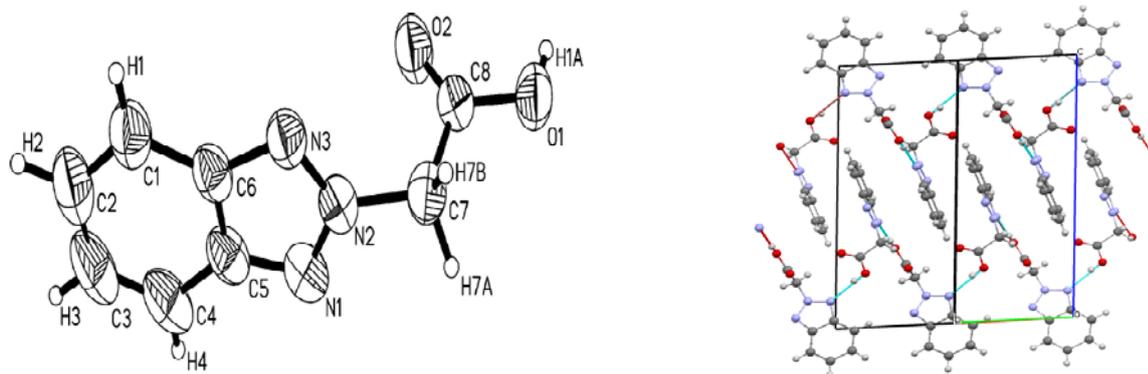
8-расм. [CoL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (а); [CuL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (б) комплексларининг ДҚЭС спектрлари.

[CuL<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] комплекс бирикманинг ДҚЭС таҳлили натижасидан шуни айтиш мумкинки, лигандларнинг кучли майдонда аниқланган ютилиш чизиклари, катта частоталар томонга силжийди. Шунга мос равишда текис тузилиш йўналишида координацион полиэдрнинг сиқилиш даражаси Cu(II)

комплекс бирикмасининг кийшиқ (искаженный) тетраэдр тузилишига мос келади.

Лигандларнинг тузилиши РСА ёрдамида таҳлил қилинди. 2-(2Н-бензотриазол-2-ил)сирка кислотасининг янги полиморф шакли,  $C_8H_7N_3O_2$ , фазовий  $C2/c$  ( $Z=8$ ) гуруҳда, моноклиник сингонияда кристалланади. Ушбу нотекис молекуланинг карбоксил гуруҳи синпланар конформацияга эга. Кристалл структура спираллари кристалл ячейканинг  $b$  ўқи бўйлаб узлуксиз давом этадиган  $O^1-H^7 \cdots N^3$  молекулалараро водород боғларига эга. Аммо келтирилган структурада бензотриазол фрагментлари марказга симметрик ҳолда жойлашган бўлиб, қўшни молекулалар билан маълум изчилликда тахланади [центроид-центроид масофа = 3.593 (10) ва 3.381 (10) Å], бошқа полиморфларда эса бундай тахланиш кузатилмайди. 2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислотаси кристалларида, шунингдек,  $C^7-H^6 \cdots O^2$  боғлари ҳам кузатилди.

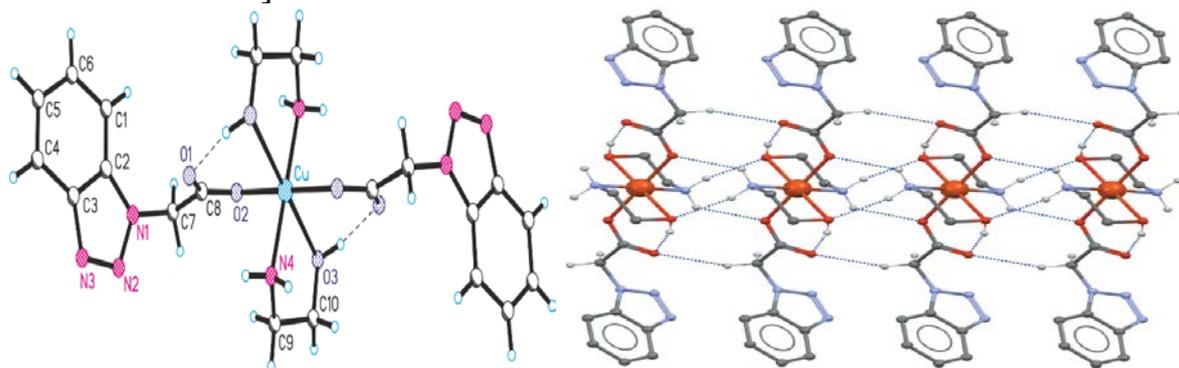
2-(2Н-бензотриазол-2-ил)сирка кислотасининг маълум полиморф шаклида (полиморф I) молекулалари спирал ичида  $b$  ўққа параллел жойлашган кучли  $O^1-H^7 \cdots N^3$  водород боғларига эга [ $D \cdots A = 2.6995$  Å; бурчак  $D-H \cdots A = 168.08^\circ$ ]. 2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислота (II) нинг янги полиморф шаклининг кристаллари  $C2/c$  фазовий гуруҳга мансуб. Асимметрик бирликда нотекис эркин молекулалар карбоксил гуруҳларининг синпланар конформацияси билан жойлашган (9-расм). Карбоксил гуруҳлар 1,2,3-Бензотриазол фрагменти текислигидан  $88.41$  (15)° бурчакка твистсимон четланган ( $C1/C2/C3/C4/C5/C6/N1/N2/N3$ ). Спираллар  $b$  ўққа параллел молекулалараро  $O^1-H^7 \cdots N^3$  водород боғларини ҳосил қилган [ $D \cdots A = 2.7273$  (17) Å;  $D-H \cdots A = 171^\circ$ ], бу жиҳатдан улар полиморф I га ўхшаш.



9-расм. 2-(2Н-бензотриазол-2-ил)сирка кислотасининг кристалл тузилиши.

Бензотриазол фрагментлари қўшни молекулаларга нисбатан симметрия марказида жойлашади ва  $\pi-\pi$  таъсирга эга бўлган ҳолда тахланади [центроид-центроид (1.5 -  $x$ , 0.5 -  $y$ , - $z$ ) масофа = 3.593 (10) Å,  $C6 \cdots C6$  (1.5 -  $x$ , 0.5 -  $y$ , - $z$ ) масофа 3.381 (10) Å] ва [ $C6 \cdots C2$  (1 -  $x$ , 1 -  $y$ , - $z$ ) масофа 3.361 (10) Å]. Маълум I полиморфда тахланадиган таъсирлар кузатилмаган. 2-(2Н-бензотриазол-2-ил)сирка кислотасининг кристалл тузилиши қўшимча  $C-H \cdots O$  таъсирлар ҳисобига барқарорлашган [ $C2 \cdots O2 = 3.365$  (3) Å; бурчак  $C2-H2 \cdots O2 = 148^\circ$ ,

$C7 \cdots O1 = 3.387 (3) \text{ \AA}$ ; бурчак  $C7-H7A \cdots O1 = 154^\circ$ ,  $C7 \cdots O2 = 3.268 (3) \text{ \AA}$ ; бурчак  $C7-H7B \cdots O2 = 150^\circ$ ].



10-расм.  $[Cu(L^3)_2(MЭА)_2]$  комплекс бирикманинг тузилиши.

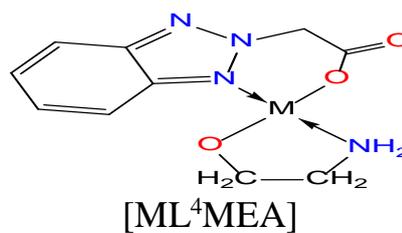
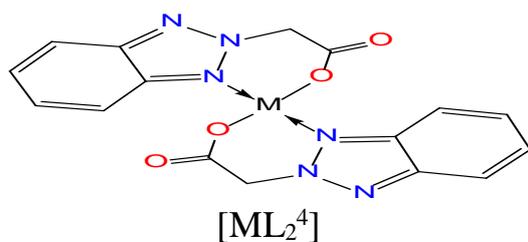
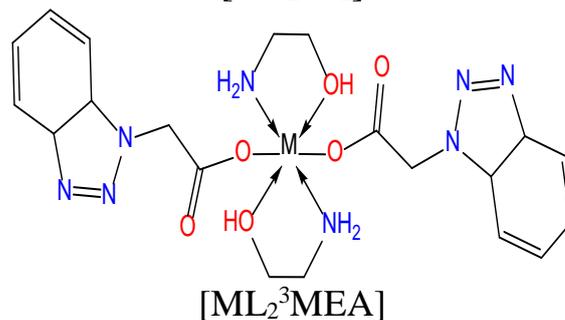
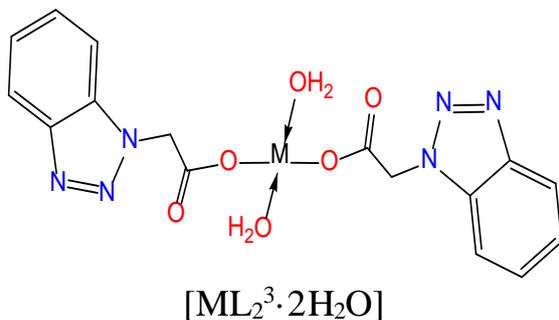
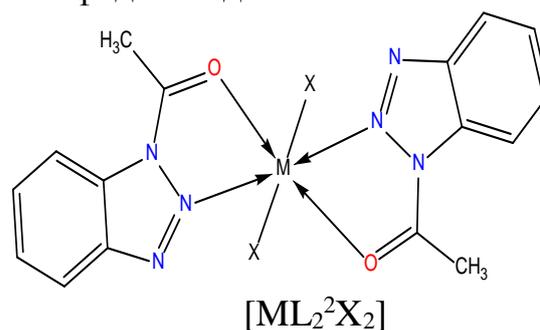
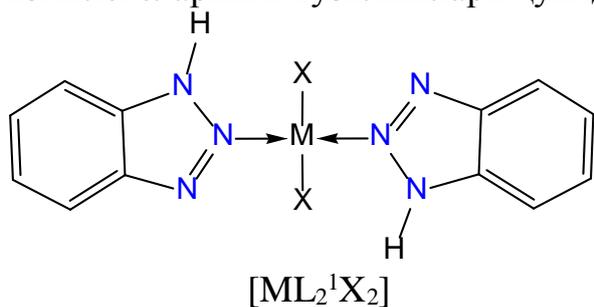
2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислотаси ( $L^3$ ;  $C_8H_7N_3O_2$ ) ва моноэтаноламиннинг (МЭА;  $C_2H_7NO$ ) Cu (II) билан  $[Cu(C_8H_6N_3O_2)_2(C_2H_7NO)_2]$  комплекс бирикмасининг монокристаллари олинди (2-жадвал). Унинг асимметрик бирлигида битта  $L^3$  аниони  $Cu^{2+}$  катионига карбоксил O атоми билан координацияланган, битта МЭА лиганди металл катионига иккита атом (O ва N) билан хелат ҳосил қилиб боғланган. Экваториал Cu-O3 ва Cu-N4 боғ узунликлари мос равишда 2.029 (1) ва 1.980 (2)  $\text{\AA}$ , аксиал Cu-O2 боғ узунликлари эса сезиларли даражада катта [2.492 (2)  $\text{\AA}$ ], бу Ян–Теллер четланиш типига мансуб. МЭА лиганди гидроксил гуруҳи ва карбоксил гуруҳининг координацияда қатнашмаган O1 атоми орасида ичкимолекуляр водород боғлари юзага келган. Молекулалараро водород боғлари МЭА лиганди amino гуруҳи ва карбоксил гуруҳи орасида вужудга келиб, саккиз аъзоли ҳалқа ҳосил қилган  $R^2_2(8)$ . Молекулалараро триазол ҳалқаси ва МЭАнинг метилен гуруҳлари орасидаги C6(B)-H $\cdots$ π боғлари орқали ўзаро боғланиб, уч ўлчамли супрамолекуляр каркасни ҳосил қилган.

Ички молекуляр водород боғлари узлукли чизиклар шаклида кўрсатилган. Эллипсоидларнинг силжиши 25% эҳтимоллик билан тасвирланган. Cu-O3 боғ узунлиги 2.492 (2)  $\text{\AA}$ , Ян-Теллер четланиши типиде тасвирланган.

МЭА лиганд нейтрал табиатли бўлиб, бидентант N ва O-донор атомлари орқали координацияга учрайди ва  $CuNC_2O$  беш аъзоли твист конформациядаги хелат ҳалқасини ҳосил қилади; O3-C10-C9-N4 торсион бурчак 60.3 (3)°. Бензотриазолнинг текис ҳалқа тизими (N1–N3/C1–C6: четланиш = 0.0064  $\text{\AA}$ ) метил гуруҳи C7 атоми билан копланар [текисликдан четланиш 0.158 (2)  $\text{\AA}$ ], карбоксил гуруҳ эса бу текисликка нисбатан деярли перпендикуляр ҳолатда жойлашган [88.0 (2)°] (10-расм).

Карбоксил гуруҳининг C8-O(1,2) масофаси орасидаги фарк ( $B=0.036 \text{ \AA}$ )ни ташкил этади ва монодентант координацияга учраганлигини билдиради, узун C-O масофа координацияда O2 атомини ҳам қамраб олади. Молекуляр структура МЭА лигандининг OH гуруҳи ва координацияланмаган карбоксилнинг O атоми орасидаги ичкимолекуляр O3-N3 $\cdots$ O1 водород боғ ҳисобига барқарорлашади.

Физик-кимёвий тадқиқотлар асосида лигандлар иштирокида металл комплексларнинг тузилишлари қуйидагича ифодаланади:



Комплекс бирикмаларнинг агрокимёвий самарадорлиги тадқиқоти олиб борилди.  $[CuL_2^2(NO_3)_2]$ ,  $[ZnL_2^2(NO_3)_2]$  ва  $[NiL_2^2(NO_3)_2]$  комплекс бирикмалар “SAYDULLA ZAMIN” фермер хўжалигида пахта, бодринг ва буғдой майдонларида стимулятор сифатида ишлатилди.

Изланишлар натижасида  $[CuL_2^2(NO_3)_2]$ ,  $[ZnL_2^2(NO_3)_2]$  ва  $[NiL_2^2(NO_3)_2]$  синтез қилинган бирикмалар буғдой ва бодринг навларида энг яхши ўсишни таъминловчи фаоллик кўрсатди. Буғдой уруғини  $[CuL_2^2(NO_3)_2]$  билан 0,001% концентрацияда илдиз узунлиги 7,62 см ни ташкил қилди ва назорат қилиш вариантыдан юқори, ҳосилнинг унумдорлиги эса 64.6 ц/га ортганлиги кузатилган.

$[ZnL_2^2(NO_3)_2]$  модданинг 0,001% ва 0.0001% концентрацияси билан уруғлар илдизларнинг узунлиги мос равишда 10,26 см ва 10,72 см ни ташкил қилди ва назоратдан 14,2% ва 19,3% га ошди, узунлиги 5,12 см ва 5.54 см ва назоратдан 8.4% ва 17.3% га юқори эканлиги кўрсатилган.  $[NiL_2^2(NO_3)_2]$  уруғларни 0,001% концентрацияли модда билан ишлов беришда, илдиз узунлиги (7,51 см) назоратдан 19,3% (6,11 см) га нисбатан 23,1% га ошди. 0.0001% концентрацияли уруғ униб бўлгандан сўнг, илдизлар ва новдалар узунлиги мос равишда 7,83 см ва 5,94 см ни ташкил қилди ва назоратдан 24,4% ва 19,7% га юқори бўлганлиги кузатилди. Олиб борилган тадқиқотлар натижасида синтез қилинган комплекс бирикмалар пахта, бодринг ва буғдой экинларининг ўсиш даврида юқори эффектга ва стимуляторлик хоссасига эга

эканлиги аниқланди. *Fusarium oxysporum*га нисбатан фунгицид фаолликни  $[ZnL_2^2X_2]$  ва  $[CuL_2^1X_2]$  бирикмалар намоён этганлиги аниқланди.

$L^2$  ва унинг металлокомплекслари “Муборак газни қайта ишлаш заводи” МЖЧ нинг “Техник назорат бўлими” қошидаги лабораторияда синовдан ўтказилди. Металл конструкцияси ва қурилмаларида коррозия жараёнга қарши ингибитор сифатида қўлланилди.  $L^2$  нинг 10% спиртдаги эритмаси металллар коррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши юқори таъсирчанликни намоён этганлиги аниқланган.

### ХУЛОСА

1. Илк бор 1-ацетил-1,2,3-бензотриазол ва 1,2,3-бензотриазол ҳосилаларини  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$  ва  $Co(II)$  тузлари билан 40 та янги комплекс бирикмалар синтез қилинди, 1,2,3-бензотриазол ҳосилалари асосидаги комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари физик-кимёвий усулларида: элемент, энергия-дисперсион, дифференциал-термик, рентгенфазавий, рентген-структуравий таҳлиллари, ИҚ-, ЯМР-, ДҚЭС, масс-спектрометрия усуллари ёрдамида моноядроли комплекслар ҳосил бўлиши билан изоҳланди.

2.  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  лигандларнинг ва комплекс бирикмаларнинг электрон тузилиши Gaussian 09 дастурий пакети ёрдамида квант-кимёвий таҳлил DFT назарияси доирасида B3LYP усулида модел тизимларни яратиш ва визуализациялаш мақсадида Avogadro, GausView дастурларида амалга оширилган,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  лигандларнинг электрон тузилиши ва кимёвий фаоллиги таҳлил асосида кўрсатилди.

3. Комплексларнинг тетраэдрик тузилишини таклиф қилишда диффуз қайтарилишнинг электрон спектрлари таҳлил қилинди ва спектрокимёвий параметрлар ҳисобланди. Ҳисобланган Рак параметрлари қийматларининг  $Co < Ni < Cu$  каторида ошиб бориши, комплексларда икки зарядли ионлардаги d-электронлар сонининг ортиб боришига боғлиқ равишда Ирвинг-Вильямс катори қонуниятларига мос келиши кўрсатилди.

4. Синтез қилинган моддаларнинг термик барқарорлиги ДТА усулида ўрганилди ва синтез қилинган комплекс бирикмаларни термик барқарорлиги аниқланди ҳамда  $Co(II) > Ni(II) > Cu(II) > Zn$  каторида камайиб бориши кўрсатилди.

5. Илк бор РСА ёрдамида 2-(1Н-бензотриазол-1-ил)сирка кислота,  $[CuL^3_2(MЭА)_2]$ нинг молекуляр, кристалл тузилиши аниқланди ва олинган бирикмаларнинг структур маълумотлари Cambridge Crystallographic Data Center халқаро базасига киритилди.

6.  $L^3$   $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$  ва  $Co(II)$  билан  $[M(L^3)_2(H_2O)_2]$  таркибли комплекс бирикмалар ҳамда  $L^3$  ва МЭА билан  $[M(L^3)_2(MЭА)_2]$  таркибли аралаш-лигандли хелат бирикмаларида металл атомларини бир хил турда координацияланиши ва тузилишлари изоструктур эканлиги кузатилди.

7.  $L^2$  ва  $[NiL^2_2Cl_2]$ ,  $[NiL^2_2(CH_3COO)_2]$ ,  $[CoL^1_2(NO_3)_2]$  бирикмалар бугдой ва бодринг кўчатларида биостимулятор,  $L^2$  нинг 10% спиртдаги эритмаси эса металллар коррозиясини келтириб чиқарувчи микроорганизмларга қарши ингибитор сифатида тавсия этилди.

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

**АЛИЕВА ГУЛОЙ КАМИЛОВНА**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОТРИАЗОЛА С 3d-МЕТАЛЛАМИ**

02.00.01– Неорганическая химия

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

**Ташкент – 2021**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.3.PhD/K229.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

**Научный руководитель:** Кадирова Шахноза Абдухалиловна  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Рафиков Адхам Салимович  
доктор химических наук, профессор

Ибрагимова Мавлуда Рузметовна  
доктор философии (PhD) по химическим наукам

**Ведущая организация:** Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «15» 09 2021 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 83). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.)

Автореферат диссертации разослан «8» 09 2021 г.

(протокол рассылки № 11 от «7» 09 2021 г).



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

**Д.А. Гафурова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению ученых степеней, д.х.н.

*Sh. Sh. Daminovna*  
**Ш.Ш.Даминовна**  
Председатель научного семинара  
при научном совете по присуждению  
ученых степеней, д.х.н., доцент

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

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** На сегодняшний день исследование координационных соединений переходных металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, включая производные бензотриазола, является одним из наиболее быстро развивающихся направлений современной координационной химии и высокий интерес к такому классу лигандов делает важным использование их комплексов с металлами в качестве антидепрессантов, анальгетиков и гипертонических средств в медицине, ингибиторов коррозии, биостимуляторов в сельском хозяйстве.

В мире ведется большое количество исследований по образованию гомогенных и смешанно-лигандных комплексов с производными бензотриазола и солями 3d-металлов, их составу, структуре и свойствам, бензотриазол и его производные обладают высокой координационной способностью благодаря наличию в кольце трех атомов азота. Свойства промежуточных металлов в структуре комплексных соединений с этими лигандами зависят от различных факторов, в том числе от природы металла и наличия заместителя лиганда, которые играют важную роль в определении координации центрального ионного лиганда и природы образующейся с ними связи, а также физико-химических и биологических свойств.

В республике в развитии сельского хозяйства достигается ряд результатов в создании и внедрении новых видов высокоэффективных, импортозамещающих, недорогих средств, стимулирующих рост растений на основе местного сырья. В Стратегии действий<sup>2</sup> 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 этом направлении имеет важное значение, в том числе, повысить урожайность сельскохозяйственных культур, сократить их вегетационный период и создать новые виды недорогих препаратов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» и Постановлении Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года № ПП-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», от 3 апреля 2019 года № ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности», а также других нормативных актах, принятых в данной сфере.

---

<sup>2</sup> Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

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

**Степень изученности проблемы.** В ведущих мировых исследовательских центрах проводились исследования по синтезу комплексов азотсодержащих гетероциклических соединений с переходными металлами, определению их пространственной структуры и биологической активности. В этом направлении были синтезированы и определены кристаллические структуры металлокомплексов моно- и полиадрол 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) G. Smith, G. Reck, W. Jahnig, J. Kobylecka, R. Kruszynski, S. Beniak, E. Czuback и  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты Sh.-W. Jin, X.-H. Ye, Li Jin, L. Zheng, J.-W. Li, B.-P. Jin, Y.-F. Liu, H.-T. Xia, S.-P. Yang, D.-Q. Wang, R.E.Marsh. Согласно анализу Кембриджской структурной базы данных (CCDC-2017), на данный момент изучены металлокомплексы с участием производных бензоксазола (48), бензотиазола (190), производных 4-хлорфеноксиуксусной кислоты (57), а также интермедиатов моноэтаноламина (120), триэтаноламинов (148) и диэтаноламинов (60).

В странах СНГ координационными соединениями и их применением на практике занимались научные группы и школы ученых под руководством Н.Т.Кузнецова, Е.В.Антипова (Россия), А.П.Гуля (Кишинев), В.И.Пехньо (Киев), Г.В. Цинцадзе (Тбилиси). Учеными проанализирован ряд исследований структуры, состава, свойств и биологической активности сложных соединений. Разработана часть надмолекулярных и полимерных комплексных соединений координационной химии.

В Узбекистане исследования по синтезу, строению и свойствам координационных соединений проводятся учеными школы Н.А.Парпиева под руководством профессоров Х.Т.Шарипова, Б.Б.Умарова, А.А.Шабилолова, Т.А.Азизова, Х.Т.Тураева, Ш.Ш.Даминовой и Ш.А.Кадыровой. Однако, как показывает анализ литературы, несмотря на масштабные экспериментальные результаты по анализу комплексных соединений переходных металлов с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, металлокомплексы 3d-металлов с производными 1,2,3-Бензотриазола изучены недостаточно. Поэтому синтез комплексных соединений на основе производных 1,2,3-Бензотриазола, определение их физико-химических свойств и биологической активности представляет особый научный интерес.

**Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного заведения.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ Национального университета Узбекистана по фундаментальному проекту №Ф.3-2017102499 «Синтез и исследование координационных соединений 3d-металлов с производными бензотриазола».

**Целью исследования** является синтез, исследование строения и свойств комплексных соединений гомогенных и смешанно-лигандных комплексных

соединений солей Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с 1,2,3-бензотриазолом и моноэтаноламином.

**Задачи исследования:**

синтез комплексных соединений 1,2,3-бензотриазола, 1-ацетил-1,2,3-бензотриазола, 2-(1H-бензотриазол-1-ил)уксусной кислоты и 2-(2H-бензотриазол-2-ил) уксусной кислоты с 3d-металлами;

синтез смешанно-лигандных комплексных соединений 3d-металлов с моноэтаноламином (МЭА) и 2-(1H-бензотриазол-1-ил) уксусной кислотой и 2-(2H-бензотриазол-2-ил) уксусной кислотой;

идентификация состава, структуры и свойств синтезированных новых соединений физико-химическими методами исследования;

квантово-химический расчет электронной структуры, энергии и геометрических параметров комплексных соединений 1,2,3-бензотриазола и его производных с 3d-металлами современными методами компьютерного моделирования;

установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами новых комплексных соединений;

проведение предварительного скрининга для определения биологической активности синтезированных новых комплексных соединений.

**Объектами исследования** являются 1,2,3-бензотриазол и его производные, МЭА, а также их комплексные соединения с солями Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn.

**Предметом исследований** является изучение состава, структуры, индивидуальности, физико-химических и биологических свойств гетероциклических лигандов и их комплексных соединений с 3d-металлами.

**Методы исследования.** В диссертационной работе использованы элементный, энерго-дисперсионный, дифференциально-термический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализ, ИК-, ЯМР-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), масс-спектрометрия, современные квантово-химические вычисления и биологический анализ.

**Научная новизна исследований** заключается в следующем:

впервые синтезированы 40 новых комплексных соединений солей Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с 1,2,3-бензотриазолом и его производными;

на основе ИК-, ЯМР-спектроскопии, ЭСДО, РФА, РСА, масс-спектрометрии, энерго-дисперсионного анализа, современных квантово-химических расчетов установлены закономерности индивидуальности синтезированных новых комплексных соединений и координации 3d-металлов с гетероциклическими лигандами и МЭА;

квантово-химическими расчетами определены геометрические и энергетические параметры, распределение атомных зарядов и реакционная способность лигандов и синтезированных соединений;

доказано, что координация ионов металлов в комплексах 1,2,3-бензотриазола, 1-ацетил-1,2,3-бензотриазола, 2-(1H-бензотриазол-1-ил) уксусной кислоты и 2-(2H-бензотриазол-2-ил) уксусной кислоты с

переходными металлами зависит от природы азотсодержащего гетероциклического лиганда;

впервые выращены монокристаллы смешанно-лигандного комплекса 2-(1H-бензотриазол-1-ил)уксусной кислоты с МЭА и Cu(II), пространственная структура которого установлена методом рентгеноструктурного анализа;

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений 1,2,3-бензотриазола и его производных с Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn;

доказаны пространственные строения и все кристаллографические показатели лиганда L<sup>3</sup> и комплексного соединения состава, [Cu(L<sup>3</sup>)<sub>2</sub>(МЭА)<sub>2</sub>] и в международную кристаллографическую базу данных Cambridge Crystallographic Data Center;

определены физико-химические свойства синтезированных новых комплексных соединений, природа центрального иона, координация кислотных и гетероциклических лигандов, а также биологическая активность;

методами квантово-химических расчетов, энергодисперсионного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения, РСА, масс-спектрометрии исследованы свойства и реакционная способность комплексных соединений;

установлено, что 2-(1H-бензотриазол-1-ил)уксусная кислота в присутствии МЭА неспособна образовывать координационную связь с катионом металла, т.е. гетероцикл выступает в качестве солеобразователя;

изучена биологическая активность комплексных соединений на наличие фунгицидной и бактерицидной активности на фитопатогены *Xanthomonas malvacearum* (гоммоз) и *Fusarium oxysporum*.

разработаны стимуляторы [CuL<sup>2</sup><sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [ZnL<sup>2</sup><sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] и [NiL<sup>2</sup><sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] для ускорения созревания и повышения урожайности сельскохозяйственных культур, 10%-ный спиртовой раствор L<sup>2</sup> показал высокую чувствительность к микроорганизмам, вызывающим коррозию металла.

**Достоверность результатов исследования** доказана такими современными исследовательскими методами как элементный, энергодисперсионный, рентгенофазовый, дифференциально-термический, масс-спектрометрический, электронная, ИК-, ЯМР-спектроскопия, биологический анализ и квантово-химические расчеты. Все выводы сделаны на основе экспериментальных результатов.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что теоретические результаты, полученные при изучении гетероциклических лигандов и их комплексов, содержащих бензотриазольный фрагмент добавляются как новые результаты в кристаллохимию. Результаты исследования подтверждают и дополняют законы взаимозависимости структуры и свойств комплексных соединений, что дает научную основу для направленного синтеза соединений соответствующих стереохимических и биологических свойств.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что в результате синтеза смешанно-лигандных комплексных соединений переходных металлов с 1,2,3-бензотриазолом и его производными получены соединения, стимулирующие рост растений даже в микроконцентрациях, а также выявлено, что производное бензотриазола проявляет активность против микроорганизмов, вызывающих коррозию металлов.

**Внедрение результатов исследования.** На основании научных результатов, полученных по синтезу, строению и биологической активности комплексов 1,2,3-бензотриазола и его производных с 3d-металлами:

определены кристаллические структуры двух полученных новых химических соединений и включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (Cambridge Structural Database, <https://www.crystallography.net>), получены номера CCDC депозита для 2-(2H-бензотриазол-2-ил) уксусной кислоты 907378 и для  $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{MЭА})_2]$  – 1891272). В результате включения химических соединений в базу данных позволило использовать предоставленную информацию при синтезе и описании структуры аналогичных соединений;

1-Ацетил-1,2,3-бензотриазол и его металлокомплексы были испытаны в лаборатории "Отдела технического контроля" "Мубарекский газоперерабатывающий завод" и внедрены в практику (Справка АО "Узбекнефтегаз" "Мубарекский газоперерабатывающий завод" ООО 698/СК-04 от 28 апреля 2021 года). В результате, при применении в качестве ингибитора против коррозионных процессов в металлических конструкциях и устройствах защитный эффект по сравнению с существующими отечественными и зарубежными ингибиторами позволило достичь эффективности защитного действия на 82-85% ;

Синтезированные комплексные соединения были использованы в фундаментальном проекте Ф7-Т048 "Исследование комплексообразования некоторых биологически активных низкомолекулярных органических веществ с универсальными клатратогенами и микроэлементами с целью получения новых супрамолекулярных материалов, а также их мембранной активности для синтеза металлокомплексных соединений, определения их структуры и свойств". (Справка 4-1255-2068, Академии Наук Республики Узбекистан от 26 июля 2019 года), что позволило получить новые сложные соединения и определить их пространственную структуру и свойства.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были доложены и обсуждены на 8 научно-практических конференциях, в том числе на 4 международных и 4 республиканских.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 2 в республиканских и 3 международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации под названием «**Структура и свойства бензотриазола и его производных**» анализирована литература по синтезу, физико-химическим свойствам, биологической активности и применению гетероциклических лигандов - производных 1,2,3-бензотриазола и их комплексов. Показано, что 1,2,3-бензотриазол и его производные проявляют комплексообразующие свойства в качестве органических лигандов и перспективны в медицине, аналитической химии, сельском хозяйстве и других областях.

Во второй главе диссертации под названием «**Синтез комплексных соединений с производными 1,2,3-бензотриазола**» приведены характеристики использованных приборов и реактивов, подход к методам синтеза соединений, получение комплексных соединений с производными 1,2,3-бензотриазола, их физико-химические свойства и методы определения биологической активности.

При синтезе целевых комплексов выбран недорогой и удобный метод синтеза из спиртовых растворов, не требующий дорогостоящих органических растворителей и отделения растворителей от продуктов реакций. Для этого к горячему спиртовому раствору 1,2,3-бензотриазола при непрерывном перемешивании добавляли спиртовые растворы хлоридных, нитратных и ацетатных солей 3d-металлов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) в соотношении 1:2. Образованную смесь нагревают, затем фильтруют в горячем виде и оставляют для кристаллизации. Через несколько суток выпадает осадок в виде цветных кристаллов соответствующих комплексов, которые отделяют и для них определяют выходы и физико-химические константы. В качестве лигандов использованы 1,2,3-бензотриазол ( $L^1$ ), 1-ацетил-1,2,3-бензотриазол ( $L^2$ ), 2-(1H-бензотриазол-1-ил) уксусная кислота ( $L^3$ ) и 2-(2H-бензотриазол-2-ил) уксусная кислота ( $L^4$ ).

---

Автор выражает огромную благодарность доцент кафедры неорганической химии, кандидат химических наук Нуралиева Гузаль Абдухамидовне.

В третьей главе диссертации под названием «Анализ физико-химических свойств комплексных соединений переходных металлов с производными 1,2,3-бензотриазола» представлены результаты квантово-химических расчетов структурных особенностей, состава органических гетероциклических лигандов и их комплексных соединений с 3d-металлами с использованием современных методов исследования.

С применением метода DFT определены электронные строения полифункциональных лигандов и их предпочтительные электронодонорные центры для координации ионов 3d-металлов.

Квантово-химическим методом с использованием пакета программ Gaussian 09 проанализированы различные физико-химические свойства гетероциклического соединения 1,2,3-бензотриазола (азимидобензола). Расчеты выполнены методом B3LYP в рамках теории DFT. Для создания и визуализации модельных систем использовали программы Avogadro и GausView.

На начальном этапе теоретических исследований система была оптимизирована. На следующем этапе были выполнены основные расчеты. На рис.1. приведены оптимизированная электронная структура 1,2,3-бензотриазола и распределение зарядов Малликена. Из данных, представленных на рис.1(а), можно видеть, что связи в молекуле 1,2,3-бензотриазола претерпели изменения. Причиной перераспределения электронных облаков в 1,2,3-Бензотриазольном гетероцикле является, во-первых, различие в электроотрицательности элементов, входящих в гетероцикл, а во-вторых, сопряжение, вызванное последовательным связыванием сигма-( $\sigma$ ) и пи ( $\pi$ ) связей. В конъюгировании участвуют  $\pi$ -связи в бензольном кольце и нераспределенные электронные пары в атомах азота и наблюдается перераспределение электронной плотности в простых и двойных связях.

За счет конъюгирования (мезомерный эффект) и притяжения электронного облака от атома водорода (индукционный эффект) наибольший отрицательный заряд ( $\delta = -0,436$ ) концентрируется на атоме N11. Данные, представленные на рисунке 1 (б), подтверждают вышеупомянутые соображения.

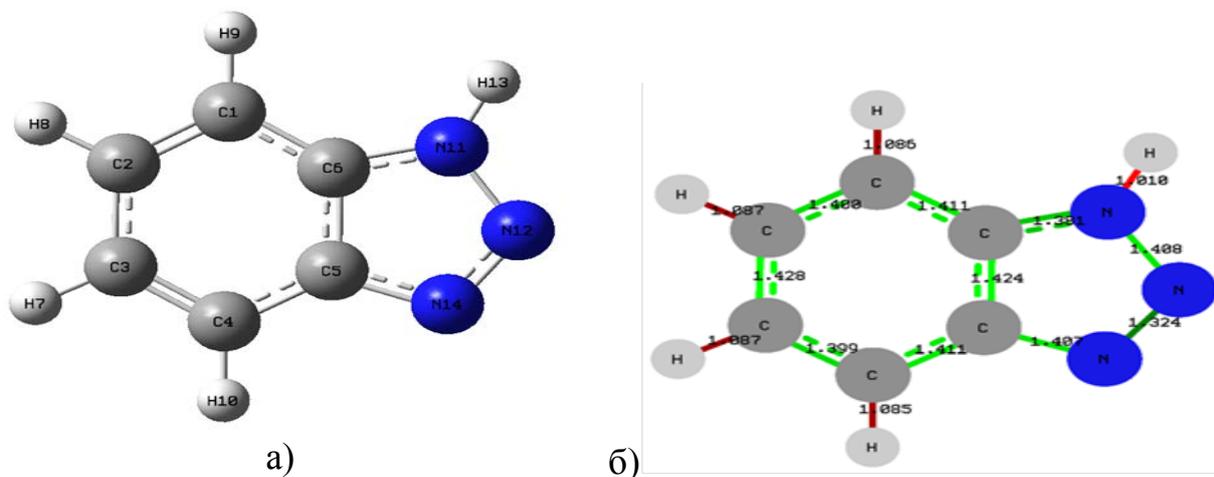


Рис. 1. Порядок (а) и длина (б) связей в молекуле 1,2,3-бензотриазола

Расчеты показывают, что разница энергий между основным состоянием (HOMO) и возбужденным состоянием (LUMO) в молекуле 1,2,3-бензотриазола составляет 5199 эВ. Также в области ультрафиолетового и видимого света (UV-VIS) наблюдается сильные поглощения энергии, соответствующие бензольным и триазольным кольцам при 181,3, 239,5 и 262,6 нм (рис. 2.3).

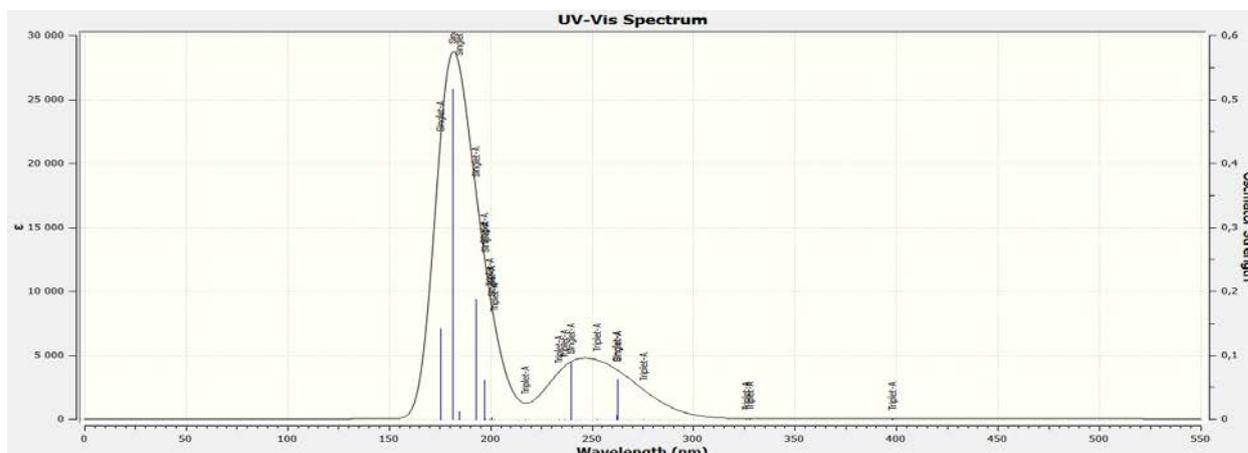


Рис. 2. УФ-видимый (UV-VIS) спектр молекулы 1,2,3-бензотриазола

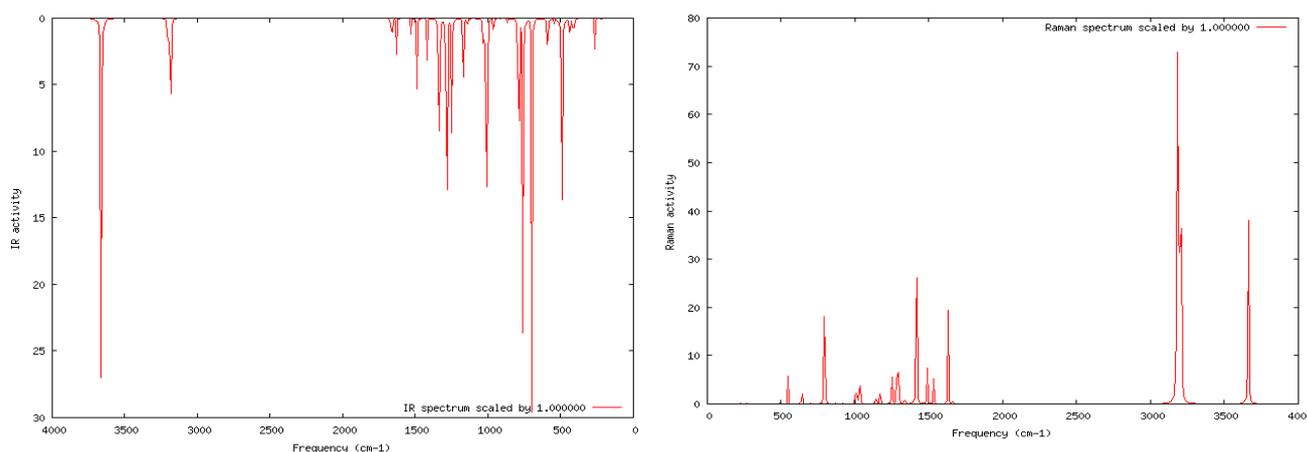
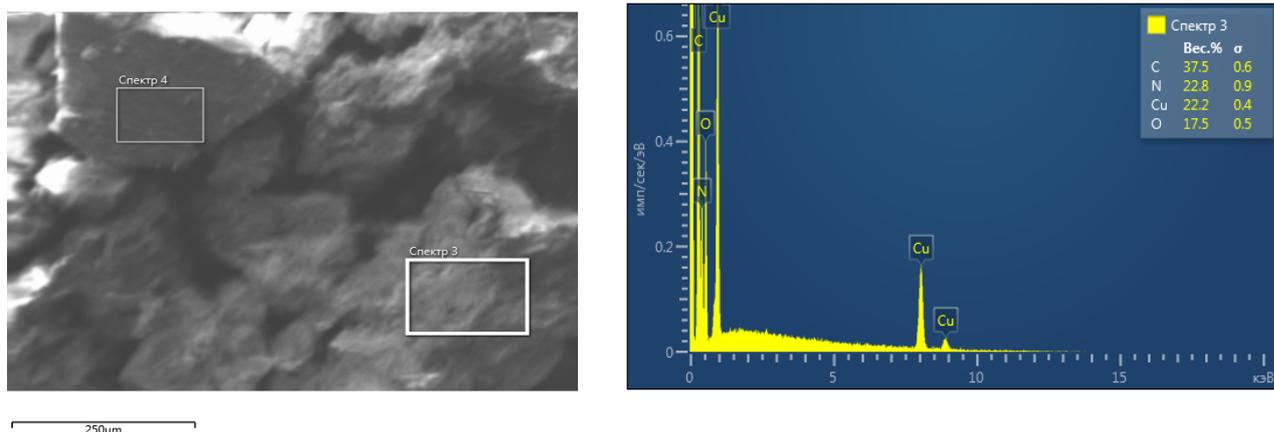


Рис. 3. Инфракрасный и Раман-спектры молекулы 1,2,3-бензотриазола

В инфракрасных и Раман-спектрах наблюдается ряд поглощений, соответствующих слабым низкоэнергетическим колебаниям молекулы 1,2,3-бензотриазола, и они согласуются с экспериментальными результатами.

При сравнении геометрических величин на основе данных рентгеновской дифракции и квантово-химических расчетов выявлено, что расчетные и экспериментальные данные согласуются, которое указывает на достоверность расчетных методов и их применимость для прогнозирования потенциальных донорных центров в реакциях образования сложных комплексов.

Количественный анализ углерода, азота, серы и металла, входящих в состав комплексных соединений, проведен с помощью энерго-дисперсионных спектров (ЭДС), снятых на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), оснащенный рентгеновском детектором. Наряду с образованием комплексов органических лигандов с ионами металлов и изменения микроструктуры лигандов, на ЭДС отмечено большое количество пиков, характерных для ионов металлов (рис. 4).



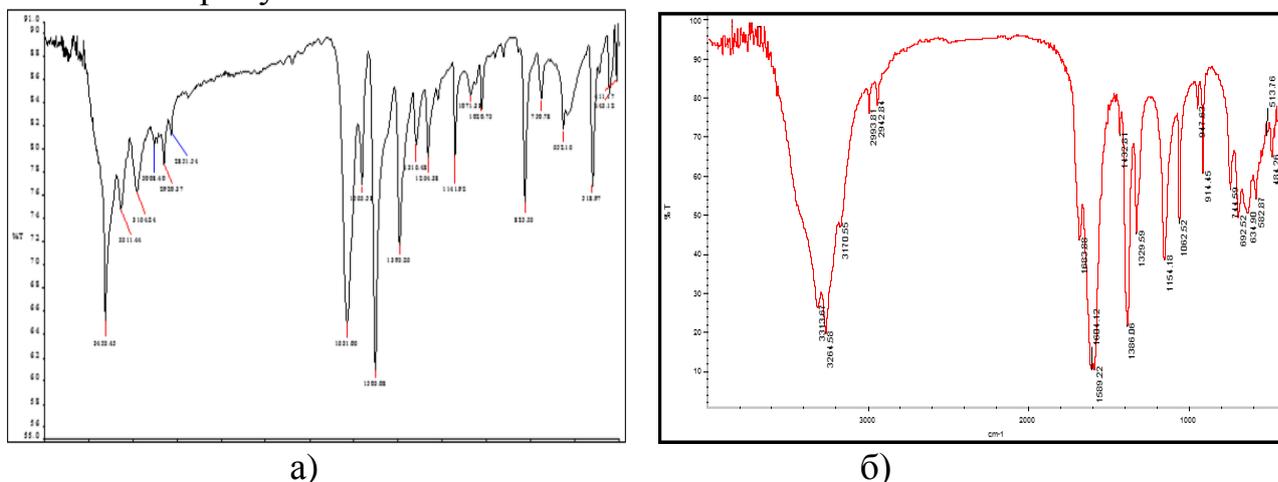
а) б)

Рис.4. Микроструктура (а) и энерго-дисперсионный спектр (б) комплексного соединения  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Для выяснения характера связывания координационных центров лигандов к центральному атому были получены ИК-спектры комплексных соединений солей 3d-металлов с синтезированными лигандами  $L^{1-4}$  (рис. 5).

Функциональные группы N-N, N=N, C-N, NH, CH<sub>2</sub>, CH в молекуле 1,2,3-бензотриазола показывают значительные валентные колебания в ИК-спектре. Характерные симметричные и антисимметричные валентные колебания S-N, -N=N- группы в ИК-спектре лиганда обнаружены в области 1380–1480 см<sup>-1</sup>. Колебания валентности иминогруппы наблюдались в области 3200–3300 см<sup>-1</sup>, тогда как для -CN группы они регистрировались в области 2980–3100 см<sup>-1</sup>.

При сравнении ИК-спектров  $L^1-L^4$  и их хлоридных, нитратных и ацетатных комплексов металлов выявлено, что симметричные валентные колебания C=N связи в кольце и линии поглощения валентных колебаний =N-N= связи сильно изменяются. По сравнению с лигандом в ИК-спектрах комплексов наблюдаются смещения на ~20-40 см<sup>-1</sup> в сторону более сильных частот и на 30-40 см<sup>-1</sup> в сторону низких частот.



а)

б)

Рис. 5. ИК-спектры  $L^1$  (а) и  $\text{ZnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (б).

В спектрах комплексов в коротковолновой области наблюдаются линии поглощения в области 412–452 см<sup>-1</sup>, соответствующие N-M валентным

колебаниям. Колебания бензольного кольца, принадлежащего группе -СН, остаются неизменными и проявляются в области 2980-3100 см<sup>-1</sup>. Иминогруппа в комплексах смещена в сторону коротких волн и обнаружена в области 3250–3150 см<sup>-1</sup>, что указывает на то, что она не участвует в координации.

Лиганды L<sup>1-2</sup> и ацидолиганды расположены во внутренней сфере комплексов, образуя молекулярно-ионные комплексы. Однако в комплексах с лигандами L<sup>3-4</sup> ацидолиганды не участвуют в связывании.

Для количественного исследования относительной молекулярной массы и состава комплексов образцы анализировали методом масс-спектрометрии.

В масс-спектре комплексного соединения [CoL<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] обнаружено, что молекулярный ион разрушается на фрагментарные ионы. Из молекулярного иона с m/z 415, образовались ионы с m/z 356, 334, 296, 274, 208, 176, 119, 74, которые соответствуют фрагментам, входящим в состав комплекса (рис. 6).

В ESI-MS спектре комплексного соединения CoL<sub>2</sub><sup>2</sup>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> обнаружены сигналы шести комплексных ионов: [CoL<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [CoL<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)]<sup>+</sup>, [CoL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [CoL(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [CoL]<sup>+</sup>.

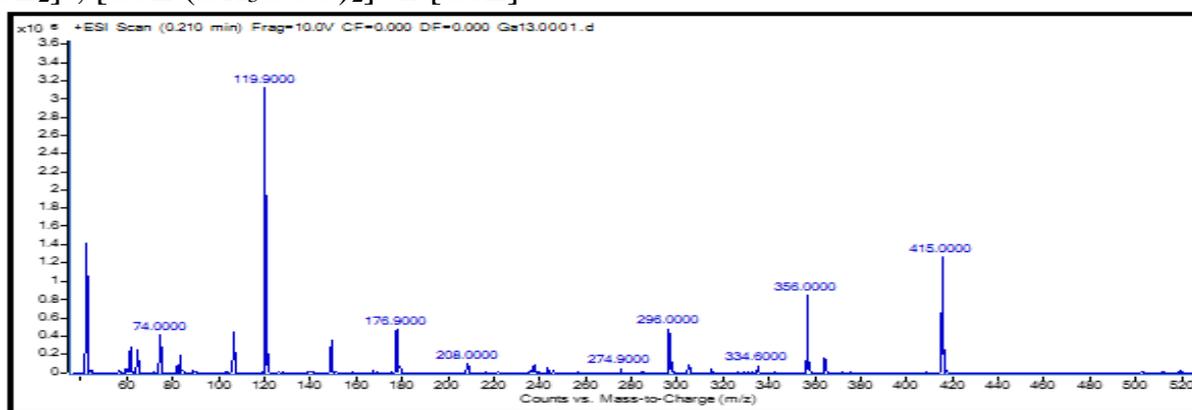


Рис.6. Масс-спектр [CoL<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>].

Явный пик (m/z=415) в масс-спектре комплексного соединения принадлежит молекулярному иону [M]<sup>+</sup>. Наиболее интенсивным в спектре является пик при HL<sup>+</sup> (m/z =119.9). Стадия разложения M<sup>+</sup> привела к разложению одного ацетат-иона в комплексном соединении, что стала причиной образования стабильного иона с m/z = 356. Затем наблюдали разложение одной молекулы лиганда в составе комплексного соединения, которое также приводило к образованию стабильного иона с m/z = 296. Кроме того, наблюдали разложение второй молекулы лиганда и образование ацетата кобальта (II) при m/z = 176.9 (схема 1).

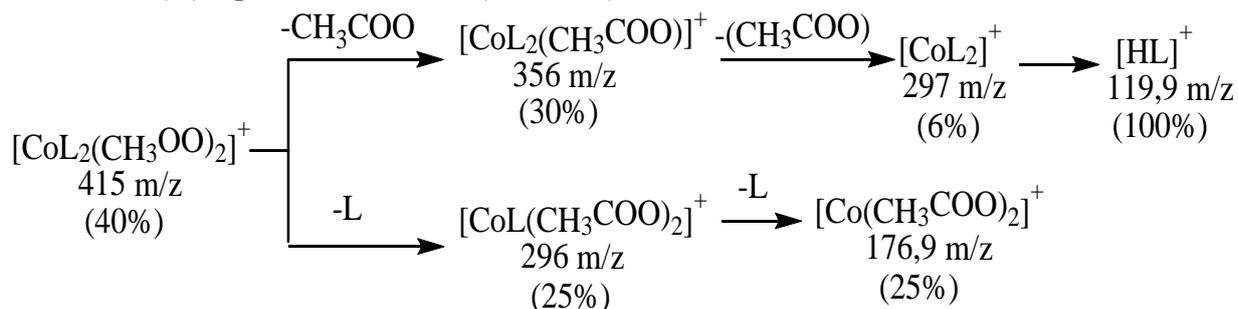


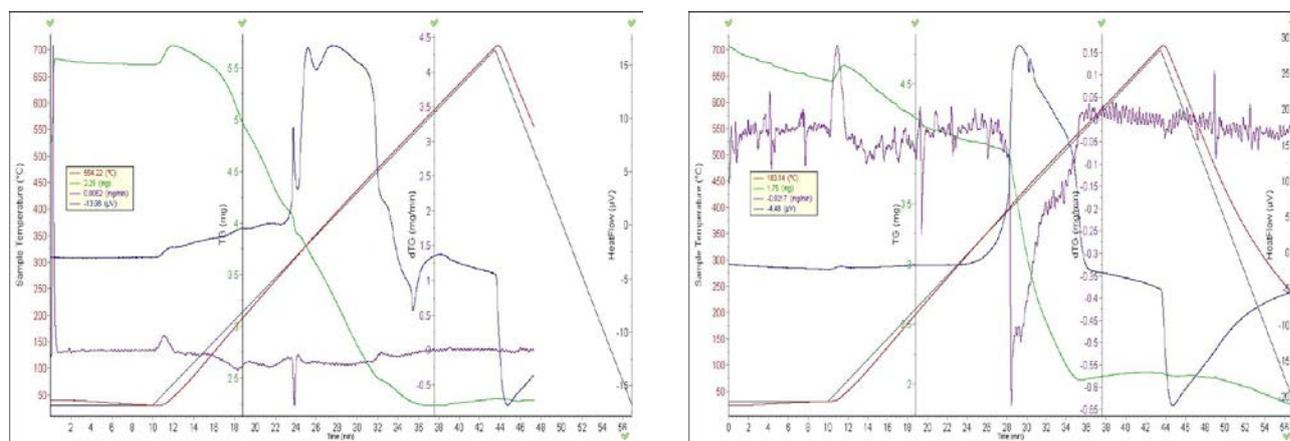
Схема 1. Фрагментация комплексного иона [CoL<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>].

Результаты масс-спектрометрических исследований могут быть использованы для определения состава комплексов и типа координации лигандов.

Также был проведен дифференциально-термический анализ для определения свойств полученных комплексных соединений. На дериватограммах исследуемых соединений наблюдались эндо- и экзо-эффекты, соответствующие различным процессам: испарение кристаллизационной воды, фазовый переход и процессы термического окисления-разложения.

Анализ дериватограмм комплексов показал, что термическое разложение органической части во всех соединениях завершается в интервале температур от 100°C до 700°C. На кривых ДТГ этот процесс объясняется эндо- и экзо-эффектами, которые указывают на разрыв прежних химических связей и образование новых (рис. 7).

На кривой ДТА комплексного соединения  $[\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдался ряд эндотермических эффектов и экзотермических эффектов. Эндотермический эффект выше 100°C обусловлен разложением кристаллизационной воды. С повышением температуры разложение комплексного соединения интенсивно усиливается. В результате он начинает распадаться на такие фрагменты, как нитрат-ион, гидразин, оксид азота и диоксид углерода. В качестве продукта термоллиза образуется оксид никеля (II).



а) б)

Рис.7. Дериватограммы  $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$  (а) и  $[\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$  (б).

На основании анализа результатов исследования установлено, что термическая стабильность синтезированных комплексных соединений зависит от природы центрального иона и кислотного остатка, а также от расположения молекул воды во внешней сфере. Сделан вывод, что комплексные соединения, синтезированные на основе 1,2,3-бензотриазола, находятся в форме кристаллогидрата.

Для определения природы лиганда и электронных переходов синтезированных комплексных соединений, а также степени окисления ионов  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$  и пространственной структуры комплексных соединений изучены ЭСДО порошкообразных комплексов. В ЭСДО комплексного

соединения состава  $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$  в областях  $13513 \text{ см}^{-1}$  и  $16130 \text{ см}^{-1}$  наблюдались интенсивные линии (рис. 8). В комплексном соединении  $\text{L}^1$  с ионом  $\text{Co}(\text{II})$  имеются переходы  ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2$  и  ${}^4\text{T}(\text{P}) \rightarrow {}^4\text{A}_2$ , что соответствуют искаженной тетраэдрической структуре. Линии в области  $21780 \text{ см}^{-1}$  связаны с расщеплением  ${}^4\text{T}_1(\text{P})$  в результате спин-орбитального взаимодействия. Рассчитанные параметры Рака соответствуют тетраэдрической структуре комплексного полиэдра (табл. 1).

Таблица 1

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

Комплексное соединение	Точечная группа	Основные переходы			Параметры Рака	
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	Dq	B
$[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$	Td	13513	16130	21780	1478	629
$[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$	Td	13440	14706	20000	1448	508
$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$	Td	14598	17762	28089	1621	1013

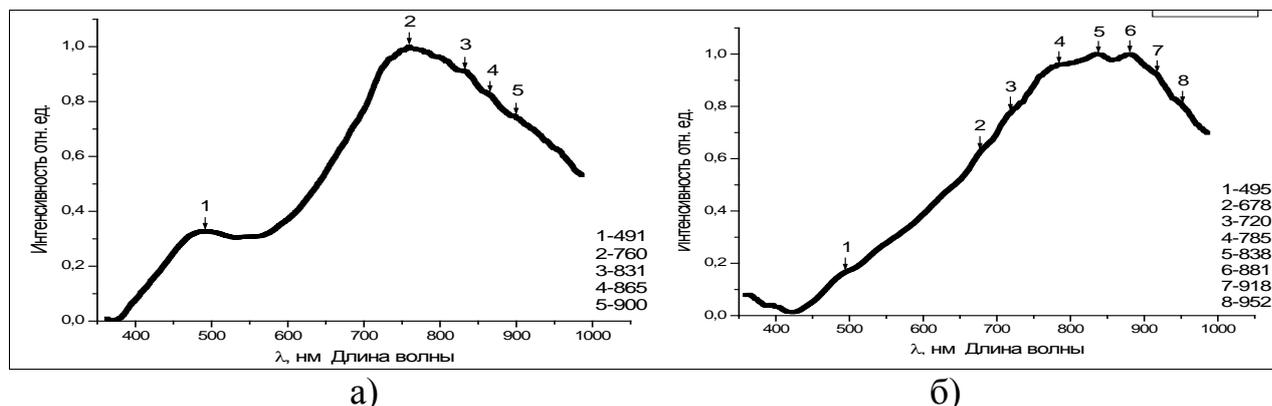


Рис.8. ЭСДО спектры комплексов  $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$  (а) и  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$  (б).

Из анализа ЭСДО комплексного соединения  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$  можно сделать вывод, что линии поглощения лигандов, обнаруженные в сильном поле, смещаются в сторону высоких частот. Соответственно, степень сжатия координационного полиэдра в направлении плоской структуры соответствует искаженной тетраэдрической структуре комплексного соединения  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Строение лигандов анализировали с помощью РСА. Новая полиморфная форма 2-(2Н-бензотриазол-2-ил) уксусной кислоты,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ , кристаллизуется в пространственной группе  $\text{C}2/\text{c}$  ( $Z=8$ ) в моноклинной сингонии. Карбоксильная группа этой неравномерной молекулы имеет синпланарную конформацию. Спирали кристаллической структуры имеют непрерывно продолжающиеся вдоль оси  $b$  водородные  $\text{O}^1\text{-H}^7 \cdots \text{N}^3$  связи. Однако в данной структуре бензотриазольные фрагменты расположены симметрично к центру и упакованы в определенной последовательности с соседними молекулами [центроид-центроидное расстояние =  $3,593(10)$  и  $3,381(10) \text{ \AA}$ ], в то время как в других полиморфах такая упаковка не наблюдается. В кристаллах 2-(1Н-бензотриазол-1-ил) уксусной кислоты также обнаружены  $\text{C}^7\text{-H}^6 \cdots \text{O}^2$  связи.

В определенной полиморфной форме (полиморфный I) 2-(2Н-бензотриазол-2-ил) уксусной кислоты молекулы имеют сильные водородные  $O^1-H^7 \cdots N^3$  связи, расположенные в молекулярной спирали параллельно оси *b* [ $D \cdots A = 2,6995 \text{ \AA}$ ; угол  $D-H \cdots A = 168,08^\circ$ ]. Кристаллы новой полиморфной формы 2-(1Н-бензотриазол-1-ил) уксусной кислоты (II) принадлежат пространственной группе *C2/c*. В асимметричном звене неровные свободные молекулы располагаются синпланарной конформацией карбоксильных групп (рис. 9). Карбоксильные группы твист-искажены под углом  $88,41 (15)^\circ$  к плоскости 1,2,3-бензотриазольного фрагмента (C1/C2/C3/C4/C5/C6/N1/N2/N3). Спирали образуют внутримолекулярные водородные связи  $O^1-H^7 \cdots N^3$ , параллельные оси *b* [ $D \cdots A = 2.7273 (17) \text{ \AA}$ ;  $D-H \cdots A = 171^\circ$ ], в этом они похожи на полиморфный I.

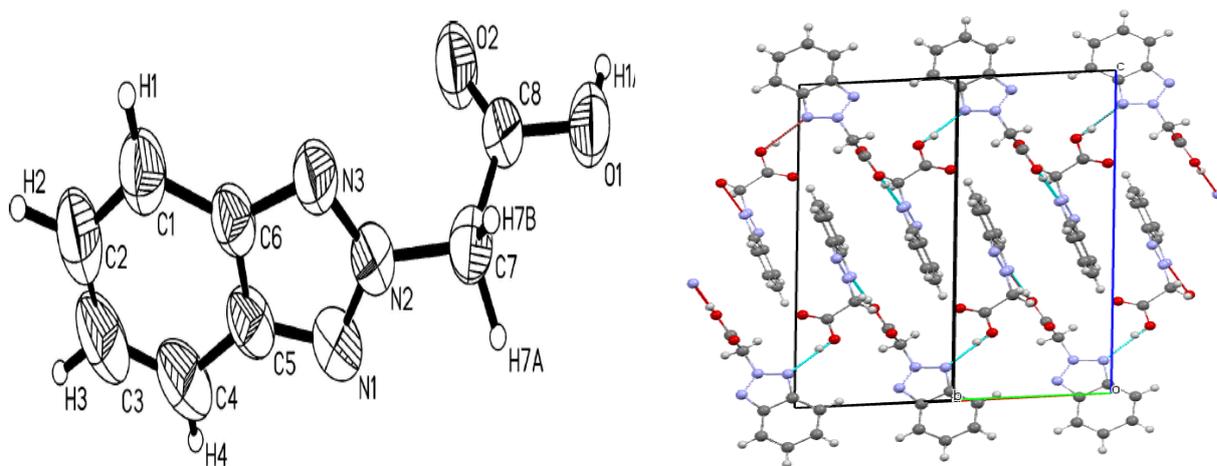


Рис.9. Кристаллическая структура 2-(2Н-бензотриазол-2-ил) уксусной кислоты.

Фрагменты бензотриазола расположены в центре симметрии относительно соседних молекул и упакуются посредством  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия [центроид-центроид (1,5 - *x*, 0,5 - *y*, -*z*) расстояние =  $3,593 (10) \text{ \AA}$ ,  $C6 \cdots C6$  (1,5 - *x*, 0,5 - *y*, -*z*) расстояние =  $3,381 (10) \text{ \AA}$ ] и [ $C6 \cdots C2$  (1 - *x*, 1 - *y*, -*z*) расстояние =  $3,361 (10) \text{ \AA}$ ]. В определенном полиморфе I никаких эффектов упаковки не наблюдалось. Кристаллическая структура 2-(2Н-бензотриазол-2-ил) уксусной кислоты стабилизирована за счет дополнительных  $C-H \cdots O$  взаимодействий [ $C2 \cdots O2 = 3,365 (3) \text{ \AA}$ ; угол  $C2-H2 \cdots O2 = 148^\circ$ ,  $C7 \cdots O1 = 3,387 (3) \text{ \AA}$ ; угол  $C7-H7A \cdots O1 = 154^\circ$ ,  $C7 \cdots O2 = 3,268 (3) \text{ \AA}$ ; угол  $C7-H7B \cdots O2 = 150^\circ$ ].

Получены монокристаллы комплексного соединения 2-(1Н-бензотриазол-1-ил) уксусной кислоты (НБТСК;  $C_8H_7N_3O_2$ ) и моноэтаноламина (МЕА;  $C_2H_7NO$ ) с  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (табл. 1). В его асимметричном звене один анион БТУК координирует катион  $Cu^{2+}$  через атом О карбоксильной группы, а один лиганд МЕА хелатно связан с катионом металла двумя гетероатомами (О и N). Экваториальные длины связей Cu-O и Cu-N составляют  $2,029 (1)$  и  $1,980 (2) \text{ \AA}$  соответственно, а длины аксиальных Cu-O связей значительно больше [ $2,492 (2) \text{ \AA}$ ], что соответствует типу отклонения Ян-Теллера. Внутримолекулярные водородные связи образуются между гидроксильной группой лиганда МЭА и атомом О карбоксильной группы, который не участвует в координации.

Межмолекулярные водородные связи, образующиеся между карбоксильной группой аминогруппы лиганда МЭА, образуют восьмичленное кольцо  $R^2_2(8)$ . Молекулы взаимодействуют через  $C6(B)-H \cdots \pi$  связей между триазольным кольцом и метиленовыми группами МЕА с образованием трехмерного супрамолекулярного каркаса.

Внутренние молекулярные водородные связи показаны пунктирными линиями. Смещение эллипсоидов описывается с вероятностью 25%. Длина  $Cu-O3$  связи составляет 2,492 (2) Å, что соответствует типу отклонения Яна-Теллера.

Лиганд МЕА имеет нейтральную природу, подвергается координации через бидентантные донорные атомы N и O и образует хелатное кольцо в пятичленной твист-конформации  $CuNC2O$ ; торсионный угол  $O3-C10-C9-N4$  60,3 (3)°.

Плоская система бензотриазольного кольца ( $N1-N3/C1-C6$ : отклонение = 0,0064 Å) компланарна с атомом метильной группы C7 [отклонение от плоскости 0,158 (2) Å], в то время как карбоксильная группа находится почти в перпендикулярном положении относительно этой плоскости [88,0 (2)°] (рис. 10).

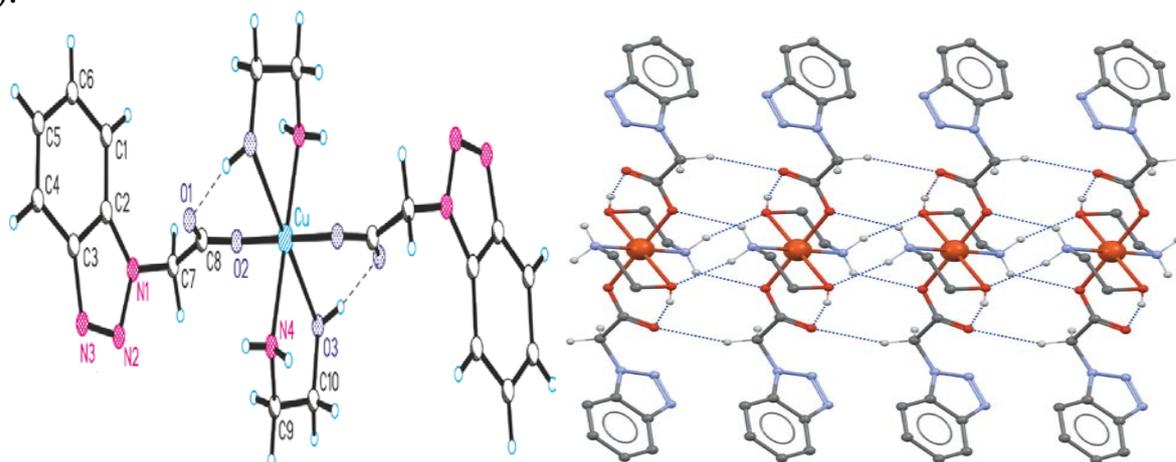
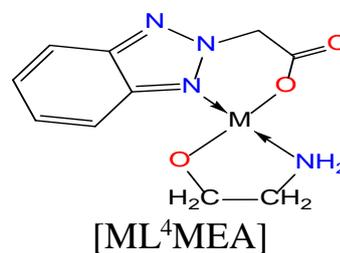
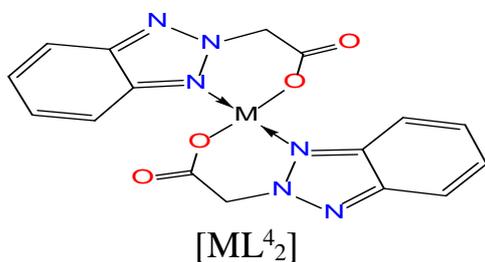
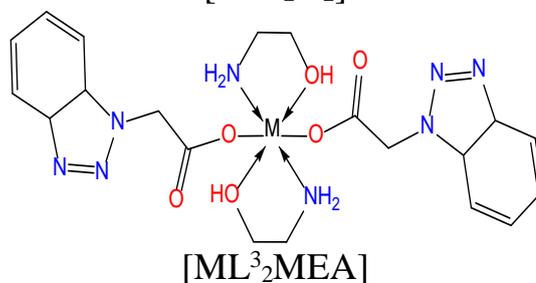
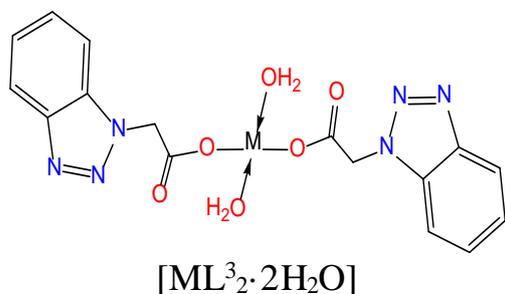
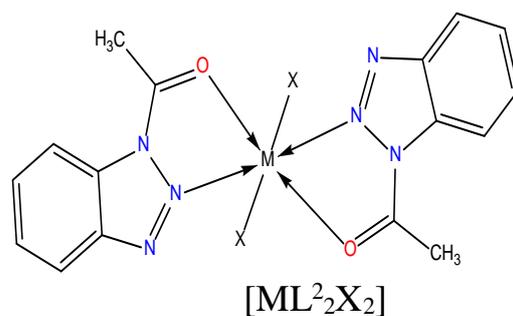
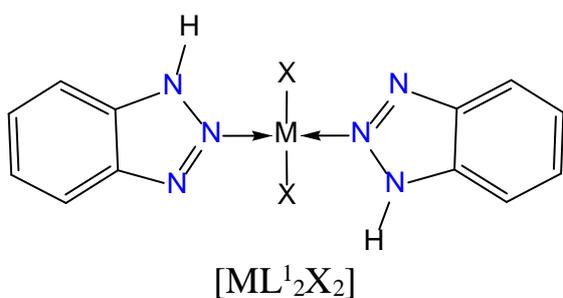


Рис.10. Структура комплексного соединения  $[Cu(L^3)_2(МЭА)_2]$ .

Разница между расстояниями  $C8-O(1,2)$  карбоксильной группы составляет ( $B = 0,036$  Å) и указывает на то, что монодентант координирован, большее расстояние  $C-O$  также включает атом  $O2$  в координации. Молекулярная структура стабилизируется внутримолекулярной водородной  $O3-H3 \cdots O1$  связью между группой  $OH$  лиганда МЕА и атомом  $O$  некоординированного карбоксила.

На основании современных физико-химических исследований структуры комплексов металлов в присутствии лигандов характеризуются следующим образом:



Проведено исследование агрохимической эффективности комплексных соединений. Комплексные соединения  $[CuL^2_2(NO_3)_2]$ ,  $[ZnL^2_2(NO_3)_2]$  и  $[NiL^2_2(NO_3)_2]$  использовались в качестве стимуляторов на хлопковых, огуречных и пшеничных полях фермерского хозяйства «SAYDULLA ZAMIN».

В результате исследований синтезированные соединения  $CuL^2_2(NO_3)_2$ ,  $[ZnL^2_2(NO_3)_2]$  и  $[NiL^2_2(NO_3)_2]$  показали активность, обеспечивающую лучший рост сортов пшеницы и огурца. При концентрации  $[CuL^2_2(NO_3)_2]$  0,001% длина корня семян пшеницы была на 7,62 см больше, чем у контрольного варианта, а урожайность увеличилась на 64,6 ц/га.

При обработке семян комплексным соединением  $[ZnL^2_2(NO_3)_2]$  с концентрацией 0,001% и 0,0001% длина корней семян составила 10,26 и 10,72 см соответственно и превышала контроль на 14,2% и 19,3% соответственно и длина составила 5,12 и 5,54 см, что на 8,4% и 17,3% выше контроля соответственно. При обработке семян  $[NiL^2_2(NO_3)_2]$  с концентрацией 0,001% длина корня (7,51 см) была на 23,1% больше, чем у контроля на 19,3% (6,11 см). После прорастания семян при концентрации 0,0001% длина корней и ветвей составляла 7,83 см и 5,94 см, соответственно, и наблюдалась на 24,4% и 19,7% выше, чем в контроле, соответственно. Наблюдалось, что после прорастания семян при концентрации 0,0001% длина корней и ветвей составляла 7,83 см и 5,94 см, соответственно, что на 24,4% и 19,7% выше, чем в контроле, соответственно. Исследования показали, что синтезированные комплексные соединения обладают высоким эффектом и стимулирующими свойствами при росте посевов хлопка, огурца и пшеницы. Установлено, что соединения

$[ZnL_2^2X_2]$  и  $[CuL_2^1X_2]$  проявляют высокую фунгицидную активность в отношении *Fusarium oxysporum*.

$L^2$  и его металлокомплексы испытаны в лаборатории «Отдела технического контроля» ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода». Использованы в качестве ингибитора коррозии в металлических конструкциях и устройствах. 10% спиртовой раствор  $L^2$  показал высокую чувствительность к микроорганизмам, вызывающим коррозию металла.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезированы 1-ацетил-1,2,3-бензотриазол и 40 новых комплексных соединений на основе 1-ацетил-1,2,3-бензотриазола и его производных с солями Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Co(II). Состав, структура и свойства синтезированных лигандов и комплексных соединений исследованы физико-химическими методами: элементный, энерго-дисперсионный, дифференциально-термический, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализ, ИК-, ЯМР-, электронная спектроскопия диффузного отражения, масс-спектрометрия.

2. Показаны электронное строение и химическая активность лигандов  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  путем создания и визуализацией модельных систем с помощью Avogadro и GausView и проведением квантово-химических расчетов электронных структур лигандов  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$  и их комплексных соединений методом B3LYP в рамках теории DFT с использованием пакета программ Gaussian 09.

3. В предположении тетраэдрического строения комплексов проведена интерпретация электронных спектров диффузного отражения и рассчитаны спектрохимические параметры. Показано, что рассчитанные параметры Рака увеличиваются в ряду  $Co < Ni < Cu$ , соответствующая закономерностями ряда Ирвинга-Вильямса, которая связана с увеличением числа d-электронов в дихзарядных ионах комплексов.

4. Термическая стабильность синтезированных соединений исследована методом ДТА и определена термическая стабильность синтезированных комплексных соединений. Показано, что термическая стабильность снижается в ряду  $Co(II) > Ni(II) > Cu(II) > Zn$ .

5. Впервые с помощью PCA определены молекулярная и кристаллическая структуры 2-(1H-бензотриазол-1-ил) уксусной кислоты,  $[CuL^3_2(MЭА)_2]$  и структурные данные полученных соединений включены в международную базу данных Cambridge Crystallographic Data Center.

6. Выявлено, что комплексные соединения  $L^3$  с Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Co(II) состава  $[M(L^3)_2(H_2O)_2]$  и смешанно-лигандные хелатные соединения  $L^3$  с МЭА состава  $[M(L^3)_2(MЭА)_2]$ , координируют атомы металлов одного и того же типа в хелатных соединениях со смешанными лигандами и их кристаллические структуры изоструктурны.

7. Соединения  $L^2$  и  $[NiL^2_2Cl_2]$ ,  $[NiL^2_2(CH_3COO)_2]$ ,  $[CoL^1_2(NO_3)_2]$  рекомендованы в качестве биостимулятора для проростков пшеницы и огурца, а также 10% спиртовой раствор  $L^2$  в качестве ингибитора против микроорганизмов, вызывающих коррозию металлов.

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

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**ALIEVA GULOY**

**SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS WITH  
BENZOTRIAZOL PRODUCTS OF 3d-METALS**

**02.00.01 – Inorganic chemistry**

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

**Tashkent-2021**



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

**The aim of the research work** is the synthesis, study the structure and properties of complex compounds of homogeneous and mixed-ligand complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) salts with 1,2,3-benzotriazole and monoethanolamine.

**The objects of research work** are 1,2,3-benzotriazole and its derivatives, as well as their complex compounds with the salts of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II).

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

for the first time, 40 new complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) salts with 1,2,3-benzotriazole and its derivatives were synthesized;

based on IR, PMR, and electron diffuse reflectance spectroscopy, X-ray diffraction analysis, gas chromatography-mass spectrometry, energy dispersive analysis, modern quantum-chemical calculations, the regularities of the individuality of synthesized new complex compounds, and the coordination of 3d-metals with heterocyclic ligands have been established;

the geometrical and energy parameters, atomic charge distribution, and reactivity of ligands and synthesized compounds were determined by quantum-chemical calculations;

It has been proven that the coordination of metal ions in the complexes of 1,2,3-benzotriazole, 1-acetyl-1,2,3-benzotriazole, 2-(1H-benzotriazole-1-yl) acetic acid, and 2-(2H-benzotriazole-2-yl) acetic acid with transition metals depends on the nature of the nitrogen-containing heterocyclic ligand;

for the first time, the single crystals of a mixed ligand complex of 2-(1H-benzotriazole-1-yl) acetic acid with monoethanolamine and Cu(II) were grown, the spatial structure of which was established by X-ray structural analysis;

It was found that 2-(1H-benzotriazole-1-yl) acetic acid in the presence of monoethanolamine is unable to form a coordination bond with the metal cation, i.e. the heterocycle is localized in the outer sphere of the complex;

It has been studied the biological activity of complex compounds for the presence of fungicidal and bactericidal activity against phytopathogens *Xanthomonas malvacearum* (gommosis) and *Fusarium oxysporum*.

### **Implementation of the research results.**

Based on obtained scientific results on the synthesis, structure, and biological activity of complexes of 1,2,3-benzotriazole and its derivatives with 3d-metals:

the crystal structures of two obtained new chemical compounds were determined and included in the Cambridge Structural Database, <https://www.crystallography.net>; CCDC deposit numbers were obtained for 2-(2H-benzotriazole-2-yl) acetic acid 907378 and for  $[\text{CuL}^3_2(\text{M}\text{E}\text{A})_2]$  - 1891272. As a result, the inclusion of chemical compounds in the database made it possible to use the information provided in the synthesis and description of the structure of similar compounds;

the data on the spatial structure of new complexes of 2-(1H-benzotriazole-1-yl) acetic acid with transition metals were used to analyze the crystal and molecular structure of samples in more than 10 foreign scientific journals with a high impact factor (JIF). As a result, it became possible to describe the spatial structure of complexes of 2-(1H-benzotriazole-1-yl) acetic acid with 3d-metals and to determine intermolecular interactions;

the crystallographic data collected during the growth of crystals of 2-(1H-benzotriazole-1-yl) acetic acid complexes and the study of their spatial and molecular

structure were carried out in the framework of the research project  $\Phi.3-2017102499$  "Synthesis and study of coordination compounds of 3d-metals with derivatives of benzotriazole".

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

**ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLICATIONS**

**I бўлим (I часть; part I)**

1. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А. Синтез и исследование комплексных соединений некоторых 3d-металлов с 1,2,3-бензотриазолом // Вестник УзМУ. - 2012. - №3/1. - С.140-145. (02.00.00; № 12).

2. Alieva G., Ashurov J., Mukhamedov N and Parpiev N. A new polymorph of 2-(2H-benzotriazol-2-yl) acetic acid // Acta Cryst. - 2012. - P. 1-6. <https://doi.org/10.1107/s1600536812036768>. (№3, Scopus, IF = 0,347).

3. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Торамбетов Б.С., Гафурова Л.Н., Бувраев Э.Р. Синтез и исследование комплексных соединений некоторых 3d-металлов с 1,2,3-бензотриазолом // СамДУ Илмий ахборотнома, аниқ ва табиий фанлар серияси, - 2018. - №3. - С. 93-97. (02.00.00; №9).

4. Alieva G.K., Ashurov J.M., Kadirova Sh.A., Ibragimov B.T and Zakhidov K.A. Structure of trans-bis(monoethanolamine) bis(2-(1H-benzotriazol-1-yl) acetic acid) copper(II) // Acta Cryst. -2018. -P. -1-6. <https://doi.org/10.1107/s2056989019000744>. (№3, Scopus, IF = 0,347).

5. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Садуллаева Г.Б. Синтез и изучение комплексных соединений d-металлов 1-ацетил-1,2,3-бензтриазолом // Химические науки. Неорганическая химия. Universum: химия и биология. Россия, - 2020. -№3(69). (02.00.00; №2).

**II бўлим (II часть; part II)**

6. Alieva G.K., Kadirova Sh.A., Nuralieva G.A., Ashurov J. M. Synthesis and Study of Complex Compounds with Benzotriazole Products of 3d-Metals // International Journal of Materials and Chemistry. -2021. -11(1). - P. 1-9. <http://doi:10.5923/j.ijmc.20211101.01>

7. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Алиева М.Т., Парпиев Н.А. Синтез и ПМР спектроскопическое изучение комплекса ацетата Zn(II) с 1,2,3-бензотриазолом // Кимё факультети профессор-ўқитувчилари ва ёш олимларнинг илмий-амалий конференцияси, Ташкент, 14-15май, - 2007.- С.10-11.

8. Алиева Г.К., Алиева М.Т., Парпиев Н.А. Синтез и изучение строения комплексного соединения d-металлов 1,2,3-бензотриазолом // «Биология ва кимёнинг долзарб муаммолари» ёш олимларнинг илмий-амалий конференцияси материаллари, Тошкент, -2008. - С.228-230.

9. Алиева Г.К., Парпиев Н.А., Алиева М.Т., Кадирова Ш.А. Квантово-химический расчёт реакционной способности лиганда 1,2,3-бензтриазола // «Фармацияда таълим, фан ва ишлаб чиқаришнинг долзарб масалалари», илмий-амалий анжуман материаллари, Тошкент, -2009. - С.183-184.

10. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Гапурова Л.Н., Рахмонова Д.С., Парпиев Н.А. Квантово-химический расчёт реакционной способности лиганда 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола // Республика ёш кимёгарлар конференцияси материаллари, Наманган, 26-27 апрель, - 2019. -С.161-164.

11. Алиева Г.К., Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А. Термолиз комплексных соединений Zn(II) и Cu(II) на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола // Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различным физико-химическими методами. Сборник трудов. Республиканской научно-практической конференции, 20-21 мая, - 2011. - С.166-167.

12. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А. Исследование координационных соединений некоторых 3d-металлов с 1-ацетил-1,2,3-бензотриазолом // Уфа Международный центр инновационных исследований «Омега сайнс» -2016. - С.9-10.

13. G.K. Alieva, J.M. Ashurov, H.B. Abdireymov, B.T. Ibragimov // Heteroligand copper(II) complexes with 2-(1H-benzotriazol-1-yl)acetic acid and monoethanolamine: syntheses and crystal structures // 12<sup>th</sup> International symposium on the chemistry of natural compounds. September 7-8, 2017 Tashkent, Uzbekistan, P.328.

14. Алиева Г.К., Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А., Рахмонова Д.С. Изучение комплексных соединений переходных металлов с 1,2,3-бензтриазолом // Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни” мавзусидаги Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Самарқанд, 24-25 май, -2018. - С.7-8.

15. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Гапурова Л.Н., Пулатова Г. Синтез и ПМР спектроскопическое изучение комплекса ацетата Zn(II) с 1,2,3-бензтриазолом // Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истиқболлари, Республика илмий-амалий анжумани. Тошкент, 11 май, -2018. - С.41-42.

16. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Гапурова Л.Н., Парпиев Н.А. Квантово-химический расчёт реакционной способности лиганда 1,2,3-бензтриазола // Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Гулистон, 25-26 май, -2018. - С.50-51.

17. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Гапурова Л.Н. Синтез и исследование комплексных соединений некоторых 3d-металлов с 1,2,3-бензтриазолом // Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Қарши, 27 апрель, -2019. -С.249-253.

18.Алиева Г.К., Гапурова Л.Н., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Парпиев Н.А. Термолиз комплексных соединений Ni(II) и Co(II) на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола // Республика илмий-амалий анжумани материаллари, Қарши, 27 апрель,-2019.-С.254-257.

19. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С., Ибрагимов А.Б. Термолиз комплексных соединений 3d-металлов на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола // Кимё факультети “Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари” мавзусидаги илмий-амалий анжумани материаллари, Тошкент, 26 май, -2020. -С.46-48.

20. Алиева Г.К., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А. Синтез координационных соединений 3d-металлов на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола // "Қорақалпоғистон республикасида кимё ва кимёвий технология соҳалари ривожининг долзарб масалалари" мавзусидаги республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами, Нукус, 24 март, -2021.- С.213-215.

Автореферат «ЎзМУ хабарлари» журнали  
тахририятида таҳрирдан ўтказилди.  
(28.08.2021 й.)

Босишга рухсат этилди: 07.09.2021 йил.  
Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади 100 нусха.  
Буюртма №\_\_.