



Gulnur KURBANBAEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
Email: gulnurqurbanbaeva26@gmail.com
Gulxumor JUMANIYAZOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti magistranti
Dilnoza RAXMONOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.d
Batir TORAMBETOV,
O'zbekiston Milliy universiteti dotsenti, k.f.n

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, k.f.n M.Ibragimova taqrizi asosida

SYNTHESIS AND STUDY OF THE COMPLEX OF Cu (II) NITRATE WITH 1-ETHYL-2- (ETHYLTHIO) -1H-BENZO[d]IMIDAZOLE

Annotation

For the first time, a complex compound of copper (II) nitrate with the ligand 1-ethyl-2- (ethylthio) -1H-benzo[d]imidazole (L) has been synthesized. The composition, structure, and properties of the synthesized complex compound were studied using modern physicochemical methods, particularly elemental analysis and X-ray structural analysis. As a result of the analyses conducted, it was demonstrated that the complex-forming Cu (II) ion exhibits monodentate coordination through the endocyclic nitrogen atom in the ligand.

Key words: Copper (II) nitrate, ligand, 1-ethyl-2- (ethylthio) -1H-benzo[d]imidazole, complex compound, Hirshfeld surface area.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА НИТРАТА Cu (II) С 1-ЭТИЛ-2- (ЭТИЛТИО) -1H-БЕНЗО[d]ИМИДАЗОЛОМ

Аннотация

Впервые синтезировано комплексное соединение нитрата меди (II) с лигандом 1-этил-2- (этилтио) -1H-бензо[d]имидазола (L). Состав, строение и свойства синтезированного комплексного соединения изучены современными физико-химическими методами, в частности, элементным и рентгеноструктурным анализом. В результате проведенных исследований доказано, что комплексообразующий ион Cu(II) имеет монодентатную координацию через эндоциклический атом азота в лиганде.

Ключевые слова: нитрат меди (II), лиганд, комплексное соединение, 1-этил-2- (этилтио) -1H-бензо[d]имидазол, поверхность Хиршфельда.

Cu(II) NITRATNI 1-ETIL-2-(ETILTIO)-1H-BENZO(d)IMIDAZOL BILAN KOMPLEKSINING SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Mis(II) nitratning 1-etil-2-(etiltio)-1H-benzo(d)imidazol (L) ligandi bilan hosil qilgan kompleks birikmasi ilk bor sintez qilindi. Sintez qilingan kompleksning tarkibi, kristall tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy usullar, jumladan, element analizi hamda rentgen strukturaviy tahlil (X-ray difraksiyasi) yordamida batafsil o'rganildi. O'tkazilgan tahlillar natijasida, kompleks hosil qiluvchi Cu(II) ioni liganddagi endotsiklik azot atomi orqali monodentat koordinatsiyalanganligi isbotlangan.

Kalit so'zlar: mis(II) nitrati, ligand, 1-etil-2-(etiltio)-1H-benzo(d)imidazol, kompleks birikma, Xirshfeld sirt yuzasi.

Kirish. Koordinatsion birikmalar kimyosi zamonaviy kimyoning rivojlanishida markaziy o'rin tutadi. Shu sababli, oraliq metallarning ligandlar bilan yangi kompleks birikmalarini sintez qilish va koordinatsiyalangan ligandlarning reaksiya qobiliyatini tadqiq etish muhim ahamiyat kasb etadi. Bunday izlanishlar kompleks hosil bo'lish qonuniyatlarini aniqlashga, shuningdek, kompleks birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari ularning tarkibi va tuzilishi bilan bog'liqligini o'rganishga zamin yaratadi. Olingan natijalar esa koordinatsion birikmalarining amaliy qo'llanilish sohalarini ilmiy asoslashga xizmat qiladi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Benzimidazol hosilalari o'z tarkibida ikkita azot geteroatomi bo'lgan muhim ligandlar sinfini tashkil etadi. Adabiyot manbalarida [1–5] ta'kidlanishicha, ushbu ligandlarning koordinatsion birikmalari keng qamrovli farmakologik faolliklarga ega bo'lib, jumladan, saratonga qarshi, gipotenziv, virusga qarshi, bakteriyaga qarshi, diabetga qarshi va boshqa ta'sirlarni namoyish etadi. Bu sinf birikmalarining mikroblar infektsiyalar va boshqa biologik kasalliklarni davolashda qo'llanilishi yanada yuqori samarali va ahamiyatli dori vositalarini ishlab chiqish uchun asosiy turtki bo'lmoqda. Benzimidazol hosilalari polifunksional ligandlar sifatida o'zlarining ilmiy va amaliy ahamiyati jihatidan boshqa organik ligandlarga nisbatan katta qiziqish uyg'otadi. Ko'p sonli donor markazlarga ega bo'lishi bu ligandlarning kompleks hosil qilish moyilligini sezilarli darajada oshiradi. Bunday biologik faol kompleks birikmalarining sintezi va batafsil tahlili koordinatsion kimyoning rivojlanishiga muhim hissa qo'shadi.

Benzimidazol asosidagi fiziologik faol birikmalar molekulyar tuzilishida elektrofil va nukleofil reaksiya markazlari, shuningdek, kuchli qutblangan guruhlarini saqlaydi. Ushbu xususiyat ularga yuqori biologik faollikni namoyon etish imkonini beradi. Ular fermentlar yoki boshqa retseptor hujayralar bilan o'zaro ta'sirlashuvda dastlabki reagentlar rolini bajarishi mumkin.

Bu esa, o'z navbatida, aniq tuzilish va xususiyatlarga ega bo'lgan yangi kompleks birikmalarni maqsadli sintez qilish uchun imkoniyat yaratadi.

Tadqiqot metodologiyasi. Ishdan maqsad mis(II) nitratning 1-etil-2-(etiltio)-1H-benzo(d)imidazol (L) ligandi bilan yangi kompleks birikmasini sintez qilish. Olingan yangi kompleks birikmaning tuzilishi va tarkibini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tadqiq etish hisoblanadi. $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksi monokristalining rentgen strukturaviy tahlili (RSA) avtomatik diffraktometrda (CrysAlis Red Oxford Diffraction LTD) da olib borildi. Shuningdek, kompleks kristalidagi molekulararo o'zaro ta'sirlarni vizuallashtirish maqsadida CrystalExplorer 17.5 dasturi yordamida Xirshfeld sirt yuzasi tahlili o'tkazildi.

$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleks birikmasining sintezi suvli-spirтли muhitda amalga oshirildi. Reaksiya uchun mis(II) nitrat va ligand (L - 1-etil-2-(etiltio)-1H-benzo(d)imidazol) moddalarining M:L molyar nisbati 1:2 qilib olindi. Sintez jarayoni quyidagicha olib borildi: 0.0001 mol mis(II) nitratning suvli eritmasiga 0.0002 mol ligandning spirтли eritmasi qo'shildi. Hosil bo'lgan reaksiya aralashmasi 30 daqiqa davomida aralashtirildi, so'ngra kristallanish uchun qoldirildi. Uch kun o'tgach, ko'k rangli kompleks cho'kma hosil bo'ldi. Cho'kma filtrlash orqali ajratib olindi, bir necha marta etanol bilan yuvildi va havoda quritildi. Olingan mahsulotning unumi 95% ni tashkil etdi.

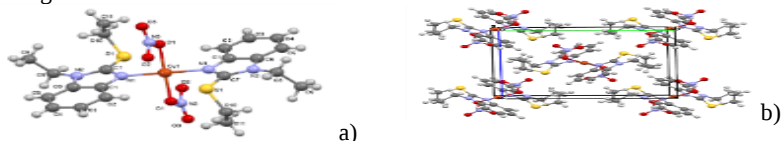
Tahlil va natijalar. Mis(II) nitratning 1-etil-2-(etiltio)-1H-benzo(d)imidazol ligandi bilan hosil qilgan kompleks birikmasining molekulyar va kristall tuzilishi rentgen strukturaviy tahlil (RSA) yordamida isbotlandi. Kompleksning monokristali uchun aniqlangan kristallografik parametrlar jadvalda keltirildi.

Jadval

$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleks birikmasining kristallografik parametrlari

Parametr	Qiymatlar	Parametr	Qiymatlar
Formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CuN}_6\text{O}_6$	Kristall o'lchami, mm	$0.14 \times 0.10 \times 0.08$
Molekulyar massa	600.16	$\mu(\text{CuK}\alpha)$, mm^{-1}	1.02
Singoniya	Monoklinnik	T , °K	297
Fazoviy guruh	$P2_1/c$	θ , °	$2.5-26.1^\circ$
a, Å	9.4725 (3)	Interval h,k,l	$-11 \rightarrow 11$; $-16 \rightarrow 16$; $-14 \rightarrow 14$
b, Å	13.0841 (4)	Refleks	2735
c, Å	11.2362 (3)	R_{int}	0.212
V, Å ³	1337.30 (7)	$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.047, 0.129, 1.06
Z	2	Parametr	172
D_x , g/cm^3	1.490 Mg m^{-3}	R_{int}	0.212
$\Delta\rho_{\text{min/max}}$, eÅ^{-3}	0.50, -0.65		

Kompleks asimmetrik birligida ikkita L anioni Cu^{2+} kationiga imidazol halqasidagi azot atomlari bilan monodentat bog'langan. Hosil bo'lgan kompleks birikmada tetragonal siqilish hisobiga Yan-Teller effekti kuzatilgan. Kompleks birikma tarkibidagi markaziy atom tekis kvadrat holatda ikkita ligandning imidazol halqasidagi azot atomlari bilan koordinatsion bog' va ikkita nitrat atsidoligandidagi kislorod atomlari bilan ion bog' hosil qilgan. Markaziy atomning koordinatsion soni to'rtga teng bo'lib, dsp^2 holatda gibridlangan.



1-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksning kristall tuzilishi (a) va c o'qi bo'ylab taxlanishi

Ligandning imidazol halqasidagi etil guruhida vodorod va nitrat guruhining koordinatsiyada qatnashmagan kislorod atomlari orasida ichki molekulyar vodorod bog'lari yuzaga kelgan (1-rasm).

Biz yangi olingan $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ tarkibli kompleks birikmaga Xirshfeld sirt yuzasi tahlil qildik. Bundan maqsad molekulararo o'zaro ta'sirlarning namoyon bo'lishini aniqlash edi. Tadqiqot natijalari, 2-rasmda keltirilgan. Bunda, d_{norm} maydoni eng yaqin yadroga bo'lgan tashqi (d_e) va ichki (d_i) masofalarni hisoblash orqali aniqlangan. Kompleksning Xirshfeld yuzadagi hajmi 660.21 Å^3 ni, sirt yuzasi esa 507.17 Å^2 ni tashkil etadi. Xirshfeld sirt yuzasida ta'sir hissasi past bo'lgan nuqtalar ko'k rangda, ta'sir hissasi yuqori bo'lgan nuqtalar esa qizil rangda aks ettirilgan [5, 6].

$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleks molekulasining Xirshfeld sirt yuzasi yuqori aniqlikdagi uch o'lchamli d_{norm} yuzalarini xaritalash usuli orqali o'rganildi. Bunda ranglar shkalasi -0.6524 (eng yaqin ta'sir, qizil rang) dan 1.3982 (eng uzoq ta'sir, ko'k rang) gacha belgilandi.

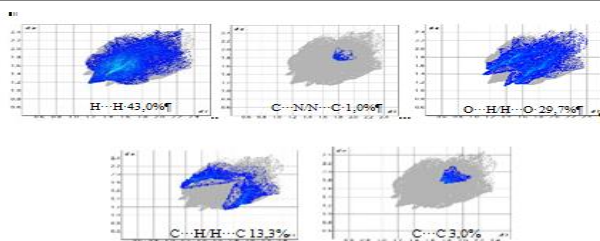


2-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksining (a) d_{norm} bo'yicha Xirshfeld yuzasi va (b) barcha o'zaro ta'sirlarning foiz hissalarini ko'rsatuvchi ikki o'lchovli barmoq izlari maydonlari

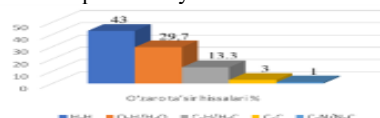
Sintez qilingan $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleks birikmadagi atomlarning o'zaro ta'sir masofalari va ularning Xirshfeld yuzasining nisbiy hissasi miqdoriy jihatdan tahlil qilindi. Ikki o'lchovli "barmoq izi" natijalariga ko'ra, quyidagi juft atomlar orasidagi o'zaro ta'sirlar Xirshfeld sirt maydoniga eng katta hissa qo'shishi aniqlandi:

- $\text{H}\cdots\text{H}$ ta'sirlashuvlari: 43.0%;
- $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ ta'sirlashuvlari: 29.7%;
- $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ ta'sirlashuvlari: 13.3%;

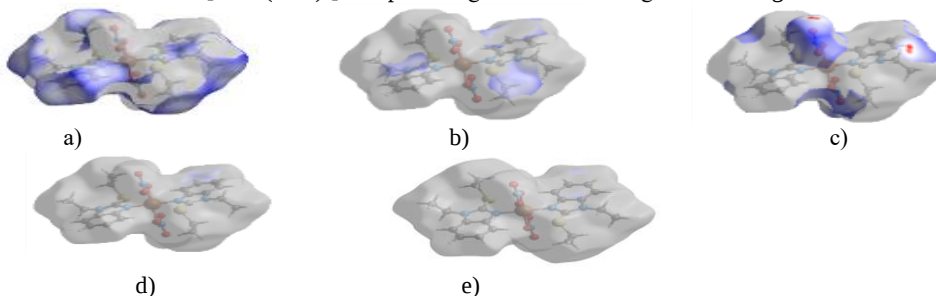
Umumiy yuzaning eng katta ulushi $\text{H}\cdots\text{H}$ ta'sirlashuvlari tomonidan band qilingan bo'lib, ular asosan benzol halqasi va etil guruhidagi vodorod atomlarining o'zaro ta'siri natijasida yuzaga keladi. $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ ta'sirlashuvlarining hissalarini barmoq izi xaritasida qirrali qanotlar shaklida aks etadi. Qayd etilishicha, $\text{C}\cdots\text{C}$ (3.0%) va $\text{C}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{C}$ (1.0%) kabi boshqa ta'sirlarning hissasi nisbatan kamroq ulushni tashkil etadi (3,4-rasmlar).



3-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksidagi o‘zaro ta’sirlarning alohida turlarini ko‘rsatuvchi ikki o‘lchovli barmoq izlari maydonlari



4-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksidagi atomlar orasidagi ta'sirlarning hissalari

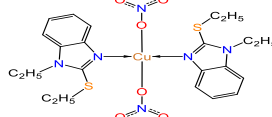


5-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksining $\text{H}\cdots\text{H}$ (a), $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ (b), $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ (c), $\text{C}\cdots\text{C}$ (d), va $\text{C}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{C}$ (e) ta'sirlashuvlarga mos keladigan d_{norm} yuzalarning ko'rinishlari

Xulosa qilib aytganda, $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksidagi o'zaro ta'sirlarning alohida turlarini aks ettiruvchi ikki o'lchovli barmoq izlari va ularning miqdoriy hisslari turli xil ta'sirlashuvlarga mos keladigan d_{norm} yuzalari orqali ham taqdim etilishi mumkin (5-rasm). Bu yondashuv Xirshfeld sirt yuzasi tahlili orqali molekulararo o'zaro ta'sirlarning xususiyatlarini tezkor va to'liq tushunishni ta'minlovchi samarali usul hisoblanadi [6,7].

Xulosa va takliflar. Sintez qilingan $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleks birikmaning rentgen strukturaviy analiz yordamida molekulyar va kristall tuzilishi o'rganilganda, 2 ta ligand 1-etil-2-(etiltio)-1H-benzo(d)imidazol halqasidagi endotsiklik azot hamda 2 ta nitrat anionidagi kislorod atomlari orqali monodentat koordinatsiyalanganligi isbotlandi. Kompleks birikmaning poliedri tekis kvadrat tuzilishga ega bo'lib, dsp^2 gibridlanishga ega ekanligi ko'rsatildi.

Element va rentgen strukturaviy analizlar yordamida kompleks birikmaning tuzilishi metall : ligand 1:2 nisbatda birikkanligi xulosa qilindi va tuzilishi quyidagicha taklif qilindi:



ADABIYOTLAR

1. Singh Negi D., Kumar G., Singh M., Singh N. Antibacterial activity of benzimidazole derivatives: a mini review // Research & Reviews: Journal of Chemistry.–2017.–V.6 (3).–P.18–28
2. Kankate R., Pangare A., Kakad R., Gide P., Nathe V. Synthesis and biological evaluation of benzimidazolyl biphenyl derivatives as antihypertensive agents // International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology.–2016.–V.2.–P.111–119.
3. Singh L.R., Avula S.R., Raj S., Srivastava A., Palnati G.R., Tripathi C.K.M., Pasupuleti M., Sashidhara K.V. Benzimidazole hybrids as a potent antimicrobial agent: synthesis and biological elevation//The Journal of Antibiotics.–2017.–V.70(9).–P.954–961.
4. Nair S., Beevi J., Merlin N., Emmanuel B., Dharan S., Remya C. Insilico design, synthesis and in vitro antidiabetic and anti-inflammatory activities of 1,3,4-thiadiazole substituted 2-methylbenzimidazole derivatives // Research & Reviews: Journal of Pharmaceutical Research and Clinical Practice.–2016.–V.6.–P. 27–36.
5. Hussain A., AlAjmi M.F., Rehman M.T., Amir S., Husain F.M., Alsalmeh A., Khan R.A. Copper(II) Complexes as potential anticancer and Nonsteroidal anti-inflammatory agents: In vitro and in vivo studies // Scientific Reports. – 2019. – V. 9(1). – P. 5237-5245
6. Bouchouit M., Elhadi S.M., Kara M.A., Bouacida S., Merazig H., Chaouche N.K., Chibani A., Zouchoune B., Belfaitah A., Bouraiou A. Synthesis, X-ray structure, theoretical investigation, corrosion inhibition and antimicrobial activity of benzimidazole thioether and their metal complexes // Polyhedron. – 2016. – P.1-30.
7. Abiodun A.A., Perveen F., Jan K., Ibikunle I.A., Solomon E.Sh., Lesław S. and Maniukiewicz W. A five-coordinate Copper (II) complex constructed from Sterically Hindered 4-Chlorobenzoate and Benzimidazole: Synthesis, Crystal Structure, Hirshfeld Surface Analysis, DFT, Docking Studies and Antibacterial Activity // MDPI Crystals. – 2020. – V.10(11). – P. 991-997.