



UDK 546.56:547.785.5

Gulxumar JUMANIYAZOVA,

Tayanch doktorant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: guli7361818@gmail.com

Batirbay TORAMBETOV,

Kimyo fanlari nomzodi, dotsent, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: torambetov_b@mail.ru

Damegul DAULETBAEVA,

Magistrant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: guli7361818@gmail.com

Asqar ABDURAZZOQOV,

Kimyo fanlari doktori, professor, O'zR FA akademik S.Yu. Yunusov nomidagi O'simlik moddalari kimyosi instituti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: asqar2606@mail.ru

Dilnoza RAXMONOVA,

Kimyo fanlari doktori, dotsent, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: d.rakhmonova81@mail.ru

Katta ilmiy xodim, k.f.n. M.Ibragimova taqrizi asosida

Cu(II) ATSETATNING 2-PROPIONILAMINO BENZIMIDAZOL BILAN KOMPLEKSINI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Tadqiqotda mis(II) atsetat va 2-propionilaminobenzimidazol (L) ligandi asosida yangi $[CuL_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$ kompleksi sintez qilindi. Kompleks tuzilishi element tahlili, monokristall RST va Hirshfeld sirt tahlili yordamida o'rganildi. Kristallografik ma'lumotlarga ko'ra, Cu(II) kationi ligandning endotsiklik azot va gidroksil kislorodi atomlari orqali bidentat usulda koordinatsiyalangan. Kompleksning koordinatsion poliedri kvadrat-bipiramida geometriyaga ega bo'lib, Yan-Teller effekti hisobiga tetragonal cho'zilishga uchraganligi tasdiqlandi.

Kalit so'zlar: Cu(II) atsetati, 2-propionilaminobenzimidazol, koordinatsion birikma, ligand, rentgen strukturaviy tahlil, Hirshfeld sirti, Yan-Teller effekti.

SYNTHESIS AND STUDY OF A COPPER(II) ACETATE COMPLEX WITH 2-PROPIONYLAMINO BENZIMIDAZOLE

Annotation

A new $[CuL_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$ complex was synthesized from copper(II) acetate and 2-propionylaminobenzimidazole (L). Its structure was characterized by elemental analysis, single-crystal XRD, and Hirshfeld surface analysis. The Cu(II) cation is bidentate-chelated via the endocyclic nitrogen and hydroxyl oxygen atoms of the ligand. The coordination polyhedron exhibits a distorted square-bipyramidal geometry with tetragonal elongation induced by the Jahn-Teller effect.

Key words: copper(II) acetate, 2-propionylaminobenzimidazole, coordination compound, ligand, X-ray diffraction analysis, Hirshfeld surface, Jahn-Teller effect.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА АЦЕТАТА МЕДИ (II) С 2-ПРОПИОНИЛАМИНОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Аннотация

В исследовании на основе ацетата меди(II) и лиганда 2-пропиониламинобензимидазола (L) синтезирован новый комплекс $[CuL_2(CH_3COO)_2] \cdot H_2O$. Структура комплекса изучена с помощью элементного анализа, монокристаллического РСА и анализа поверхностей Хиршфельда. Согласно кристаллографическим данным, катион Cu(II) координирован бидентатным способом через эндоциклический атом азота и кислород гидроксильной группы лиганда. Координационный полиэдр комплекса имеет геометрию искаженной квадратной бипирамиды, и было подтверждено, что он претерпевает тетрагональное удлинение за счет эффекта Яна-Теллера.

Ключевые слова: ацетат меди(II), 2-пропиониламинобензимидазол, координационное соединение, лиганд, рентгеноструктурный анализ, поверхность Хиршфельда, эффект Яна-Теллера.

Kirish. Koordinatsion birikmalar kimyosi zamonaviy noorganik kimyo fanining eng istiqbolli yo'nalishlaridan biri bo'lib, fundamental nazariy izlanishlar bilan birga keng amaliy ahamiyatga ham ega. Oraliq metallarining turli organik ligandlar bilan hosil qiladigan komplekslarini sintez qilish, ularning fazoviy tuzilishi va reaksiya qobiliyatini tadqiq etish kompleks hosil bo'lish jarayonlarining fundamental qonuniyatlarini ochib berishga, shuningdek, birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari ularning elektron tuzilishi va molekulyar konfiguratsiyasi bilan o'zaro bog'liqligini aniqlashga imkon beradi. Olingan natijalar koordinatsion birikmalarni katalitik tizimlar, sensorlar, magnit materiallar hamda dorivor preparatlar yaratishda samarali qo'llashning ilmiy asoslarini shakllantiradi.

Tarkibida geterosiklik halqali tizimlarni saqlovchi organik molekulyar zamonaviy kimyoviy va tibbiy-farmakologik tadqiqotlarning ustuvor yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Geterosiklik birikmalar tirik organizmlardagi nuklein kislotalar, o'simlik

alkaloidlari, vitaminlar, gormonlar, antosiyaninlar, xlorofill hamda ko'plab oqsillar tarkibida tabiiy ravishda uchraydi va biokimyoviy jarayonlarda hal qiluvchi rol o'ynaydi. Benzimidazol va uning hosilalari mikroblarga qarshi, virusga qarshi, o'sma kasalliklariga qarshi va yallig'lanishga qarshi keng spektrli farmakologik faolligi bilan zamonaviy tibbiy kimyoning eng istiqbolli sinflaridan biri sifatida e'tirof etilmoqda [1].

Benzimidazol skeletining strukturaviy modifikatsiyasi yangi avlod dori preparatlarini yaratish uchun keng imkoniyatlar ochib beradi, shu sababli ushbu sinf birikmalarining sintetik kimyo va dori vositalarini ishlab chiqishdagi qo'llanilishi bo'yicha tadqiqotlar jadal olib borilmoqda [2]. Bunda benzimidazol hosilalarining d-metallar bilan hosil qilgan komplekslari alohida o'rin tutadi, chunki metall-ligand birikmalari erkin ligandlarga nisbatan farmakokinetik xususiyatlari va biologik faolligi bo'yicha sezilarli ustunlikka ega bo'lishi mumkin [5].

Mazkur tadqiqotning maqsadi – Cu(II) atsetatining 2-propionilaminobenzimidazol ligandi bilan yangi koordinatsion birikmasini sintez qilish hamda olingan kompleksning tarkibi, fazoviy tuzilishi va kristall panjaradagi molekulararo o'zaro ta'sirlarini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida har tomonlama tadqiq etishdan iborat.

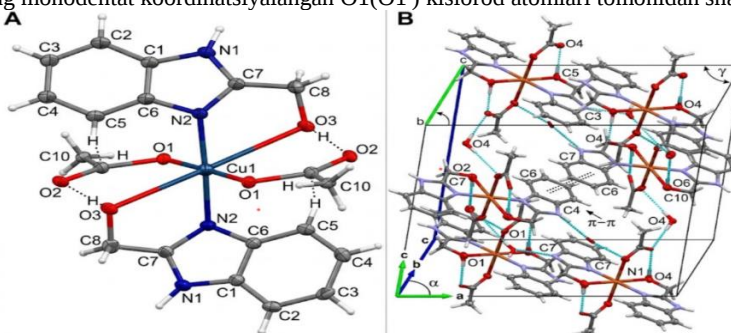
Tadqiqot obyekti va metodologiyasi. Tadqiqot obyekti – Cu(II) atsetatining 2-propionilaminobenzimidazol (L) ligandi bilan hosil qilingan $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasi hisoblanadi. Kompleks birikmaning monokristali rentgen strukturaviy tahlili (RSA) CrysAlis Red (Oxford Diffraction Ltd.) avtomatik difraktometrida $\text{MoK}\alpha$ -nurlanishi ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) yordamida 298 K haroratda olib borildi. Kristall tuzilmadagi molekulararo o'zaro ta'sirlarni vizual va miqdoriy baholash maqsadida CrystalExplorer 17.5 dasturiy ta'minoti yordamida Hirshfeld sirti tahlili amalga oshirildi [3].

Natijalar va ularning muhokamasi. Rentgen strukturaviy tahlil natijalariga ko'ra, $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasi monoyadroli tuzilishga ega bo'lib, C2/c fazoviy guruhida monoklinik singoniyada kristallanadi. Markaziy Cu(II) kationi simmetriya markazida joylashgan bo'lib, uning koordinatsion sferasini ikkita bidentat-xelatlovchi L ligandi hamda *trans*-holatda joylashgan ikkita monodentat koordinatsiyalangan atsetat anioni to'ldiradi (1-rasm, A). Kompleksning asosiy kristallografik parametrlari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval. $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksining asosiy kristallografik parametrlari

Kristallografik parametr	Qiymati
Empirik formula	$0,4(\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_6) \cdot 0,8(\text{H}_2\text{O})$
Molekulyar massa, M (g/mol)	205,59
Harorat, T (K)	298
To'lqin uzunligi, λ (Å)	0,71073 (MoK α)
Kristall singoniyasi	monoklinik
Fazoviy guruh	C2/c
a, Å	16,4747(3)
b, Å	9,94053(13)
c, Å	14,5960(2)
β , °	104,9419(16)
Hajm, V (Å ³)	2309,52
Z	10

Cu(II) markaziy ionining koordinatsiyasi $\text{CuN}_2\text{O}_2\text{O}'_2$ tipidagi kvadrat-bipiramida geometriyani hosil qiladi. Oktaedrik poliedrning ekvatorial tekisligi *trans*-konfiguratsiyada joylashgan ligandlarning benzimidazol halqasidagi $\text{N}_2(\text{N}_2^1)$ azot atomlari hamda atsetat guruhlarining monodentat koordinatsiyalangan $\text{O}_1(\text{O}_1^1)$ kislorod atomlari tomonidan shakllantiriladi.



1-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot 2\text{O}$ kompleksining molekulyar tuzilishi (A) va asosiy molekulararo o'zaro ta'sirlar ko'rsatilgan kristall taxlami (B).

Ekvatorial tekislikdagi bog' uzunliklari simmetrik xarakterga ega: $\text{Cu1-N2} = 1,9710(14) \text{ \AA}$ va $\text{Cu1-O1} = 2,0289(13) \text{ \AA}$. Burchak qiymatlari ideal *trans*-konfiguratsiyaga mos keladi: $\text{O1-Cu1-O1}^1 = 180,00(8)^\circ$ va $\text{N2}^1\text{-Cu1-N2} = 180,0^\circ$. Kvadrat tekislikdagi *cis*-burchaklar $\text{N2-Cu1-O1}^1 = 91,33(6)^\circ$ va $\text{N2-Cu1-O1} = 88,67(6)^\circ$ qiymatlarni tashkil etib, ideal kvadrat koordinatsiyadan ma'lum darajada og'ishni ko'rsatadi.

Ushbu koordinatsion poliedrda Yan-Teller effekti aniq tetragonal cho'zilish ko'rinishida namoyon bo'ladi. Cu(II) markaziy ionining d^9 elektron konfiguratsiyasiga xos bo'lgan orbitallarning energetik tengligini bartaraf etish va tizimning umumiy energiyasini minimallashtirish maqsadida, oktaedrning aksial o'qlari bo'ylab joylashgan gidroksil guruhi kislorod atomlari (O_3 va O_3^1) koordinatsion sferadan tashqariga sezilarli darajada cho'zilgan. Aksial Cu1-O3 masofasi ekvatorial bog' uzunliklaridan ancha

uzunroq bo'lishiga qaramay, gidroksil kislorodi metall ioni bilan kuchsiz koordinatsion bog'ni saqlab qoladi, natijada barqaror besh a'zoli metallosiklik tizim shakllanadi.

Ligandning bidentat-xelat usulida koordinatsiyalanishi natijasida hosil bo'lgan CuNC_2O besh a'zoli xelat halqasi ideal tekis tuzilishga ega bo'lmay, tvist konformatsiyasini hosil qiladi. Buni xelatlanish sohasidagi N1-C7-C8-O3 torsion burchagining $175,72(16)^\circ$ ga teng qiymati hamda N2-C7-C8-O3 burchagining $-5,2(3)^\circ$ ga o'g'ishi tasdiqlaydi.

Atsetat anioni monodentat ko'rinishda koordinatsiyalangan bo'lib, undagi C9-O1 bog' uzunligi $1,266(2) \text{ \AA}$ ni, koordinatsiyaga kirishmagan karbonil C9-O2 bog'i esa qisqaroq qiymat $-1,251(3) \text{ \AA}$ ni tashkil etadi. Cu1-O1-C9-O2 torsion burchagining $-0,8(3)^\circ$ ga tengligi atsetat guruhining karboksilat tekisligi koordinatsion ekvatorial tekislikka deyarli parallel yo'nalganligini ko'rsatadi. Kompleksning asosiy bog' uzunliklari va valent burchaklari 2-jadvalda keltirilgan.

Kristall panjaraning barqarorligi va supramolekulyar arxitekturasida vodorod bog'lari hamda aromatik o'zaro ta'sirlarning birgalikdagi hissasi hisobiga ta'minlanadi (1-rasm, B). Molekulaning ichki barqarorligini ta'minlashda ichkimolekulyar vodorod bog'lari muhim rol o'ynaydi: ligandning koordinatsiyalangan gidroksil guruhi protoni (H3) bilan atsetat guruhining koordinatsiyaga kirishmagan karbonil kislorodi (O2) o'rtasida mustahkam $\text{O3-H3}\cdots\text{O2}^i$ bog'lanishi yuzaga keladi va qo'shimcha barqaror psevdohalqali yopiq tizim shakllanadi.

Kristall panjara bo'ylab molekularlarning uzluksiz uch o'lchamli (3D) karkasli tuzilishini hosil qilishda tashqi koordinatsion sferadagi kristallizatsion suv molekulasini (O4) va benzimidazol halqasining erkin imin guruhi ishtirokidagi molekularlararo vodorod bog'lari hal qiluvchi rol o'ynaydi ($\text{N1-H1}\cdots\text{O4}$ va $\text{O4-H4A}\cdots\text{O1}^{ii}$). Suv molekulasining protonlari (H4A va H4B) qo'shni komplekslardagi atsetat guruhining koordinatsiyalangan (O1) va erkin (O2) kislorod atomlari bilan vodorod bog'larini hosil qiladi. Kristall tuzilmaning qatlamlararo barqarorligini ta'minlashda aromatik $\pi-\pi$ o'zaro ta'sirlari ham faol ishtirok etadi. Bunda kristallografik b o'qi bo'ylab joylashgan qo'shni kompleks molekularining benzimidazol yadrolari (C1-C6 va N1/N2 atomlarini saqlovchi aromatik tizimlar) bir-biriga parallel taxlam hosil qiladi. Halqalar markazlari orasidagi masofa aromatik o'zaro ta'sirlar uchun xos bo'lgan optimal diapazonda bo'lib, kristall panjaraning umumiy energiyasini pasaytirishga xizmat qiladi. Kompleksdagi vodorod bog'larining geometrik parametrlari 3-jadvalda keltirilgan.

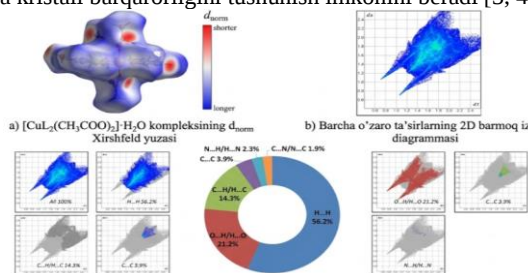
2-jadval. $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksning asosiy bog' uzunliklari ($d, \text{ \AA}$) va valent burchaklari ($\omega, ^\circ$)

Bog'	$d, \text{ \AA}$	Burchak	$\omega, ^\circ$
$\text{Cu1-N2} / \text{Cu1-N2}^i$	1,9710(14)	N2-Cu1-N2^i	180,0
$\text{Cu1-O1} / \text{Cu1-O1}^i$	2,0289(13)	O1-Cu1-O1^i	180,00(8)
N2-C7	1,319(2)	N2-Cu1-O1^i	91,33(6)
N1-C7	1,342(2)	N2-Cu1-O1	88,67(6)
C7-C8	1,496(2)	C7-N2-Cu1	121,58(12)
O3-C8	1,414(2)	C9-O1-Cu1	128,45(12)
O1-C9	1,266(2)	O2-C9-O1	124,21(17)
O2-C9	1,251(3)	O2-C9-C10	118,28(19)
C9-C10	1,506(3)	O1-C9-C10	117,50(19)
N1-H1	0,8600	O3-C8-C7	110,69(15)
O3-H3	0,8200	N2-C7-C8	124,61(17)
$\text{O4-H4A} / \text{O4-H4B}$	0,8504 / 0,8499	N1-C7-C8	123,18(17)

3-jadval. $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksidagi vodorod bog'larining uzunliklari ($\text{ \AA}$) va burchaklari ($^\circ$)

Bog' $\text{D-H}\cdots\text{A}$	A atomning simmetriya kodi	$\text{D}\cdots\text{A}$	D-H	$\text{H}\cdots\text{A}$
<i>Ichkimolekulyar vodorod bog'lari (IMVB)</i>				
$\text{N1-H1}\cdots\text{O4}$	—	2,740(2)	0,86	1,93 (157°)
<i>Molekulararo vodorod bog'lari (Mo'VB)</i>				
$\text{O3-H3}\cdots\text{O2}^i$	$-x+3/2; -y+1/2; -z+1$	2,5749(19)	0,82	1,77 (169°)
$\text{O4-H4A}\cdots\text{O1}^{ii}$	$-x+1; y; -z+1/2$	2,847(2)	0,85	2,01 (169°)

Hirshfeld sirti tahlili molekularlararo o'zaro ta'sirlarni vizual va miqdoriy baholashning samarali usuli hisoblanadi. Elektron zichligiga asoslangan ushbu usul d_{norm} parametrlari orqali vodorod bog'lari va $\pi-\pi$ o'zaro ta'sirlashuvlar kabi nokovalent bog'lanishlarni vizuallashtirish imkonini beradi. Ikki o'lchamli (2D) "barmoq izi" grafiklari yordamida atomlararo kontaktlarning miqdoriy ulushlarini hisoblash hamda kristall barqarorligini tushunish imkonini beradi [3, 4].



2-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksidagi atomlar orasidagi ta'sirlarning alohida turlarini ko'rsatuvchi ikki o'lchovli barmoq izlari maydonlari va hissalari

Tadqiqotda kompleks molekulasi umumiy Hirshfeld sirti yuzasi $472,53 \text{ \AA}^2$ va hajmi $566,67 \text{ \AA}^3$ ekanligi aniqlandi. d_{norm} maydoni tashqi (d_e) va ichki (d_i) masofalarni eng yaqin yadrogacha hisoblash yo'li bilan belgilandi. Hirshfeld sirtida o'zaro ta'sirning hissasi past bo'lgan sohalar ko'k rang bilan, yashildan qizilgacha bo'lgan tovlanishlar esa kuchli kontaktlar mavjud bo'lgan sohalar aks ettiradi.

Kompleks molekulasi standart aniqlikdagi uch o'lchovli d_{norm} sirti $-0,6524$ (qizil) dan $1,3982$ (ko'k) gacha bo'lgan rang shkalasi yordamida xaritalandi. Sirtidagi $\text{O3-H3}\cdots\text{O2}$ va $\text{O4-H4A}\cdots\text{O1}$ atomlari yaqinida aniq ko'zga tashlanadigan och-qizil dog'lar mavjudligi yuqorida ta'riflangan $\text{O-H}\cdots\text{O}$ tipidagi vodorod bog'larining mavjudligini vizual tasdiqlaydi (2-rasm).

Ikki o'lchovli "barmoq izi" grafiklarining tahlili shuni ko'rsatadiki, Hirshfeld sirtiga eng katta hissani $\text{H}\cdots\text{H}$ ($56,2\%$), $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ ($21,2\%$) va $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ ($14,3\%$) tipidagi juft atomlar qo'shadi (3-rasm). Sirt yuzasining eng yuqori ulushini metilen va benzol halqasi vodorodlari o'rtasidagi $\text{H}\cdots\text{H}$ o'zaro ta'sirlari egallaydi. $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ kontaktlari "barmoq izi" xaritasida xarakterli o'tkir qanot ko'rinishida aks etadi va ularning yuqori ulushi tuzilmadagi molekulalararo hamda ichkimolekulyar vodorod bog'larining ko'pligi bilan izohlanadi. $\text{C}\cdots\text{C}$ ($3,9\%$), $\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}$ ($2,3\%$) hamda $\text{C}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{C}$ ($1,9\%$) tipidagi kontaktlar nisbatan kichik ulushni tashkil etadi [4].

Xulosa. Mazkur tadqiqot doirasida Cu(II) atsetatining 2-propionilaminobenzimidazol ligandi bilan yangi koordinatsion birikmasi $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ilk bor sintez qilinib, tarkibi va tuzilishi element tahlili, rentgenostrukturaviy tahlil hamda Hirshfeld sirti analizi asosida tadqiq etildi. Tadqiqot natijalari ushbu birikmaning monoklinik singoniyaning C2/c fazoviy guruhida kristallanuvchi, markaziy simmetriyaga ega monoyadroli tuzilma ekanligini ko'rsatdi.

Strukturaviy tahlil natijasida markaziy Cu(II) ionining trans-holatda joylashgan ikkita bidentat L ligandi hamda ikkita monodentat atsetat anioni bilan koordinatsiyalanishi aniqlanib, metall ioni d^9 elektron konfiguratsiyasida Yan-Teller effekti hisobiga kvadrat-bipiramida koordinatsion poliedr hosil qilishi qayd etildi. Shuningdek, kristall panjaraning barqarorligi ichkimolekulyar va molekulalararo vodorod bog'lari hamda aromatik $\pi-\pi$ o'zaro ta'sirlari hisobiga ta'minlanishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Mohapatra T.R., Ganguly S. The recent development of benzimidazole derivative as a promising pharmacological scaffold // Journal of the Indian Chemical Society. - 2024. - Vol. 101, № 9. - Art. 101237.
2. Autade L., Manikpuriya S., Sanap G. Benzimidazole Derivatives and Its Biological Importance // Journal of Scientific and Innovative Research. - 2023. - Vol. 12, № 4. - P. 89–91. DOI: 10.31254/jsir.2023.12404.
3. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // Journal of Applied Crystallography. - 2021. - Vol. 54, № 3. - P. 1006-1011.
4. Cui J.W., Zhao Y.Q., Hao Z.C., Cui G.H. Synthesis, structural characterization, and Hirshfeld surface analysis of three cocrystals based on flexible bis(benzimidazole) derivatives with aromatic carboxylic acids // Research on Chemical Intermediates. - 2018. - Vol. 44, № 1. - P. 721–738.
5. Abu-Dief A.M., El-Khatib R.M., El-Dabea T., Feizi-Dehnyebi M., Barnawi I.O., Alsehli A.H. et al. Design, preparation, physicochemical characterization, structural conformational, biological evaluation, and DNA interaction for some new benzimidazole complexes // Applied Organometallic Chemistry. - 2024. - Vol. 38, № 3. - Art. e7358.