



UDC: 546.302: 547.583.44:661.725.844: 547.415.1

Murod TURSUNOV,
BuxDU professori, k.f.f.d
E-mail: tursunovma@mail.ru
E'tibor XUDOYAROVA,
BuxDU dotsenti, PhD
Oybek XUDOYBERGANOV,
Xorazim Ma'mun akademiyasi katta ilmiy xodimi, PhD, dotsent
Raxmonbek BOLTAYEV,
BuxDU magistranti

Buxoro davlat universiteti dotsenti, PhD Z.Sulaymonova taqrizi asosida

THE SYNTHESIS AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF Co(II), Ni(II) AND Cu(II) COMPLEXES BASED ON PARA-NITROBENZOIC ACID AND ETHYLENEDIAMINE

Annotation

In recent years, research in the field of coordination chemistry has shown an increasing interest in 3d-metal complexes obtained on the basis of biologically active organic compounds. A review of the literature indicates that such compounds are of not only theoretical interest but also possess significant practical potential. In particular, they are widely used as fungicides, antimicrobial agents, and plant growth stimulators, making them promising candidates for applications in agriculture and the pharmaceutical industry [1–3].

Keywords: para-nitrobenzoic acid, ethylenediamine, coordination center, coordination node, coordination pathways, IR spectroscopy, X-ray structural analysis, single crystal, spatial structure, nature of bonding, polyhedral geometry, bond lengths and valence angles.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ Co(II), Ni(II) И Cu(II) НА ОСНОВЕ ПАРА-НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЭТИЛЕНДИАМИНА.

Аннотация

В последние годы исследования в области координационной химии демонстрируют возрастающий интерес к комплексам 3d-металлов, полученным на основе биологически активных органических соединений. Анализ литературных данных показывает, что такие соединения представляют собой не только теоретический интерес, но и обладают значительным прикладным потенциалом. В частности, они широко используются в качестве фунгицидов, антимикробных средств и стимуляторов роста растений, что делает их перспективными объектами для применения в сельском хозяйстве и фармацевтической промышленности [1–3].

Ключевые слова: пара-нитробензойная кислота, этилендиамин, координационный центр, координационный узел, пути координации, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, монокристалл, пространственная структура, природа связи, геометрия полиэдра, длины связей и валентные углы.

para-NITROBENZOY KISLOTA VA ETILENDIAMIN ASOSIDA Co(II), Ni(II) VA Cu(II) IONLARNING KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TUZILISHINI O'RGANISH

Annotatsiya

So'nggi yillarda koordinatsion kimyo sohasida olib borilgan ilmiy izlanishlar biofaol organik moddalar asosida olingan 3d-metall komplekslariga qiziqishni yanada kuchaytirmoqda. Tahlillar shuni ko'rsatadiki, bunday kompleks birikmalar nafaqat fundamental kimyoviy tadqiqotlar uchun, balki amaliy ahamiyatga ham ega. Xususan, ular fungitsidlar, antimikrob preparatlar va o'simlik o'sishini stimulyatorlar sifatida keng qo'llanilib, qishloq xo'jaligi hamda farmatsevtika sanoatida istiqbolli yo'nalishlardan birini tashkil etmoqda [1–3].

Kalit so'zlar: para-nitrobenzoy kislota, etilendiamin, koordinatsiya markazi, koordinatsion tugun, koordinatsiyalanish yo'llari, IQ-spektroskopiy, rentgenstrukturaviy analiz, monokristal, fazoviy tuzilishi, bog' tabiati, poliedr geometriya, bog' uzunliklari va valent burchak.

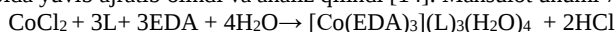
Kirish. Biologik faol ligandlar bilan hosil bo'lgan metall komplekslari o'zining yuqori biologik faolligi, barqarorligi va ko'p qirrali kimyoviy xossalari bilan ajralib turadi. Ayniqsa, para-nitrobenzoy kislota hosilalari hamda aminli ligandlarning qo'shma ishtiroki komplekslarning tuzilishini yanada barqarorlashtirishi va ularning farmakologik samaradorligini oshirishi mumkinligi ko'plab tadqiqotlarda ta'kidlangan [4,5].

Mazkur maqolada para-nitrobenzoy kislota va etilendiamin asosida Co(II), Ni(II) va Cu(II) ionlarining koordinatsion birikmalari sintez qilindi. Shuningdek, ularning tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari hamda "tarkib–tuzilish–xossa" tizimidagi o'zaro bog'liqliklar o'rganildi. Tadqiqotning asosiy maqsadi – sintez qilingan komplekslarning strukturaviy xususiyatlarini tahlil qilish va ularning potentsial biologik faolligini aniqlash tadqiq qilingan.

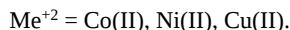
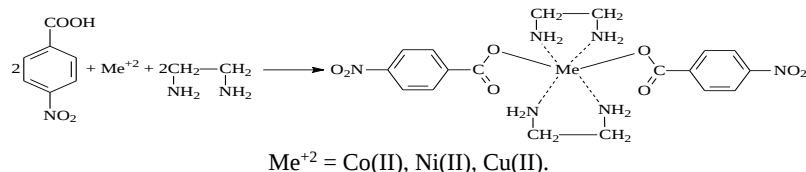
Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Koordinasion kimyo va kompleks birikmalarni o'rganish zamonaviy noorganik va bioanorganik kimyo fanining eng dolzarblaridan biri hisoblanadi. Metallarning kompleks birikmalari ularning katalitik, elektrokimyoviy, magnit, biologik va farmakologik xossalari tufayli keng qamrovli ilmiy tadqiqotlarga sabab bo'lmoqda [6]. Ayniqsa, o'tish metallarining (Co, Ni, Cu) aralash ligandli komplekslari, ularning barqarorligi va xilma-xil tuzilishi tufayli, alohida qiziqish uyg'otadi [7]. Ushbu ishda para-nitrobenzoy kislota (p-NBK) va etilendiamin (en) kabi ligandlar asosida sintez qilingan komplekslarning tuzilishi va xossalari o'rganiladi. Aralash ligandli komplekslar ikki yoki undan ortiq turli ligandlar bilan bog'langan markaziy metal atomidan tashkil topgan. Ligandlar turli donor va akseptor xususiyatlarga ega bo'lgani uchun, ularning kombinatsiyasi kompleksning elektron tuzilishi, geometriyasi va shu bilan birga uning fizik-kimyoviy xossalari ustida noyob nazoratni ta'minlaydi [8]. Masalan, etilendiamin kimi bidentatli ligand ko'pincha barqaror shelat hosil qilishi bilan mashhur bo'lsa, para-nitrobenzoy kislota kabi aromatik karboksilik kislotalar esa π - π o'zaro ta'sirlar orqali molekulalararo tuzilishlarning shakllanishiga yordam beradi, bu kristal tuzilish va material xossalari uchun muhimdir [9]. para-Nitrobenzoy kislota (p-NBK): Ushbu ligand ikkita funktsional guruhni – karboksilat (-COOH) va nitro (-NO₂) guruhlarini o'z ichiga oladi. Karboksilat guruhi metall ioniga nafaqat monodentat, balki bidentat tarzda ham bog'lana oladi, bu esa turli koordinatsion rejimlarni taklif qiladi [10]. Nitro guruhi esa kuchli elektrontortaruvchi xususiyatga ega bo'lib, ligandning elektron taqsimotiga va natijada butun kompleksning elektron qurilishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Shuningdek, u vibratsion spektroskopiya (IK va UV) orqali osongina aniqlanadi [11]. Etilendiamin (en): Bu oddiy va keng tarqalgan bidentatli N-donorli ligand bo'lib, ko'pchilik metallar bilan yuqori barqarorlikdagi besh a'zoli metallosikllarni hosil qiladi. Etilendiamin ko'pincha koordinatsion kimyo model sistemasi sifatida ishlatiladi va u kompleksning asosiy geometriyasini belgilashda hal qiluvchi rol o'ynaydi [12]. Co(II), Ni(II) va Cu(II) ionlari birinchi navbatdagi o'tish metallari bo'lib, ularning elektron konfiguratsiyasi (d⁷, d⁸, d⁹) turli magnit va spektral xususiyatlarni namoyon qilish imkonini beradi. Adabiyotlar ma'lumotlariga ko'ra, bunday komplekslarning sintezi, odatda, suvli yoki suv-spirtli muhitda metall ning mos tuzi (xlorid, nitrat, atsetat) va ligandlarning stexiometrik nisbatda aralashmasini isitish yoki o'z-o'zidan reaksiyaga kirishishiga qoldirish yo'li bilan amalga oshiriladi [13]. Sintez qilingan komplekslarning tuzilishini va xossalari aniqlash uchun quyidagi zamonaviy usullardan keng foydalaniladi:

Tadqiqot metodologiyasi. [Cu(EDA)₃](L)₃(H₂O)₄ kompleks birikma sintezi quyidagi metodika bo'yicha olib borildi.

Me:L 1:2 molyar nisbatda 0,0005 mol CoCl₂ ning, 15 ml metil spirtli eritmasiga, 0,001 mol para-nitrobenzoy kislota (L), 20 ml metil spirtidagi eritmasi qo'shildi, termometr va qaytarma sovutgich bilan jihozlandi. Hajmi 50 ml li kolbaga reaksiyon aralashma solindi va bog'lovchi modda sifatida 0,03-0,05 mg etilendiamin (EDA) qo'shib, 35 minut davomida aralashtirgich yordamida yaxshilab aralashtirildi. Idish ichidagi harorat 45°C dan oshmasligi boshqarilib turiladi. So'ng reaksiyon aralashma kristallanish uchun qoldirildi. Oradan bir hafta o'tgach xona haroratida pushti rangli monokristallar hosil bo'ldi. Bu monokristallar metanolda yuvib ajratib olindi va analiz qilindi [14]. Mahsulot unumi 78 %. T_{suyuq} = 185-186 °C.

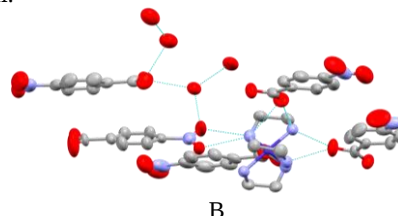
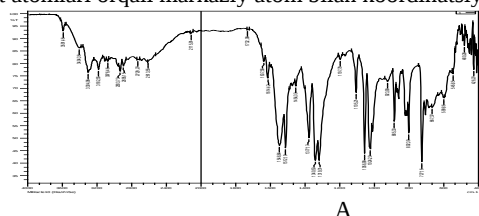


Biz kompleks birikmalar sintezini Co(II), Ni(II) va Cu(II) ning xlorid, nitrat va atsetat tuzlari yordamida ham analogik usulda sintez qilindi:



Tahlil va natijalar. Ma'lumki metall ionlari va donor atomlari koordinatsiyalanish markazlarini aniqlashda IQ-spektroskopiyadan foydalanish samarali usul hisoblanadi. Bu esa yangi sintez qilinadigan moddalar tarkibiga kiruvchi funktsional guruhlarining yutilish chastotalaridagi o'zgarishlar orqali sodir bo'layotgan kimyoviy jarayonlarni, bog'larni hosil bo'lishi va tuzilishlarini aniqlashga imkon beradi. [15].

Para-nitrobenzoy kislota [Cu(EDA)₃](L)₃(H₂O)₄ 1380 va 1515 sm⁻¹ kuchli intensiv valent tebranishlarning paydo bo'lishi Cu-L bog'I hosil bo'lganligini bildiradi (1-rasm). Shuningdek, spektrda -NO₂ guruhga xos bo'lgan ν_s va ν_{as} valent tebranishlar 1340 va 1569 sm⁻¹ sohalarda kuzatilishi ham nitro-guruh koordinatsiyada qatnashmaganligini tasdiqlaydi (1A-rasm). Etilendiamindagi NH-guruhning deformatsion tebranishiga mos keluvchi yutilish sohalari 1576 sm⁻¹ kuzatiladi. Kompleks birikmada bu sohalar 3310, 1069 va 1569 sm⁻¹ larda kuzatiladi, bu esa EDA azot atomlari orqali xelat hosil qilib koordinatsiyalanishini ko'rsatadi. 515 sm⁻¹ sohada yutilish bo'lishi Cu-N bog' borligini isbotlaydi. O'tkazilgan IQ-spektroskopik tahlillardan ko'rinib turibdiki, kompleks birikmalar hosil bo'lishida nitrobenzoy kislotalar karboksil guruhi kislorodi, etilendiamin esa azot atomlari orqali markaziy atom bilan koordinatsiyalanadi.



1-rasm. [Cu(EDA)₃](L)₃(H₂O)₄ kompleks birikmasining IQ-spektri (A), kristal tuzilishi (B)

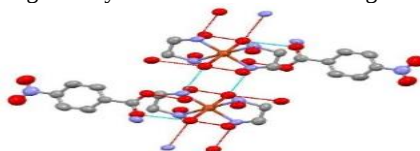
[Co(EDA)₃](L)₃(H₂O)₄ tarkibli birikma rentgen tuzilish tahlili yordamida o'rganilganda birikmada markaziy atom etilendiaminning uchta molekulasini bilan koordinatsiyalanadi, bunda koordinatsiyada faqat azot atomlari qatnashadi. Uch molekula para-nitrobenzoy kislota molekulasini to'rtta suv molekulasini hamda koordinatsion tugundagi etilendiamin molekulasining azotlari bilan hosil qilingan vodorod bog'lar hisobiga ushlab turiladi. Markaziy atomlarning koordinatsion poliedri buzilgan oktaedr shaklida bo'ladi. Kristall strukturani aniqlashtiruvchi ko'rsatkichlar hisoblab topildi. Kompleksning fazoviy tuzilishi 1B-rasmga keltirilgan.

Keltirilgan struktura asosiy vodorod bog'lari *para*-nitrobenzoy kislotaning bir molekulasidagi karboksil guruhi kislorodlari va koordinatsion tugundagi azot atomlari orqali borishini ko'rsatsa, ikkinchi tomondan erkin qolayotgan ikki molekula *para*-nitrobenzoy kislotasi to'rtta suv molekulari bilan vodorod bog'lanish hisobiga barqaror struktura hosil qiladi. Koordinatsion tugun bilan bog'lanish N(6)-H(6A)··O(7) va N(4)-H(4A)··O(12) hisobiga borishini strukturadan ko'rishimiz mumkin. To'rtta suv molekuli esa O(4)-H(2B)··O(9), O(2)-H(2A)··O(6), O(6)-H(3A)··O(12) va O(4)-H(4A)··O(7) hisobiga hosil bo'ladi [18].

Molekulalarning kristalda joylashuvida qatlamlar hosil bo'lishida asosan trietanolamin molekulasining va suv molekulasining kislorod atomlari orasidagi vodorod bog'lar hisobiga birikish sodir bo'lishini ko'rishimiz mumkin bo'ladi.

[Cu(EDA)₂(H₂O)₂]_L tarkibli birikma rentgen tuzilish tahlili yordamida o'rganilganda birikmada markaziy atom etilendiaminning ikkita molekulasini bilan xelat uslubida koordinatsiyalanadi, bunda koordinatsiyada asosan azot atomlari qatnashadi. Markaziy atomga kordinatsiyalangan ikkita suv molekulasini tashqi sferadagi bir molekula *para*-nitrobenzoy kislotasi molekulasini bilan vodorod bog' orqali bog'lanadi.

Markaziy atomning koordinatsion poliedri buzilgan oktaedr shaklida bo'ladi. Kristall strukturani aniqlashtiruvchi ko'rsatkichlar hisoblab topildi. Kompleksning fazoviy tuzilishi 3-rasmda keltirilgan.



3-rasm. [Cu(EDA)₂(H₂O)₂]_L birikmasining molekulyar strukturalari

Metall ioni bilan bog'langan etilendiaminning ikkita molekulasidagi N(2), N(3) atomlari hosil qilgan bog' uzunliklari deyarli bir xilligi aniqlandi (2.012(5)-2.015(5) Å. *para*-nitrobenzoy kislotasi molekulasidagi C-H bog'lar ham bir xil qiymatga ega bo'ladi va bu etilendiamin yoki markaziy atom bilan ular o'zaro koordinatsiyalanmaganligi, balki kislorod atomlari yordamida vodorod bog'lar hisobiga bog'langanligini ko'rsatadi.

Keltirilgan struktura asosiy vodorod bog'lari *para*-nitrobenzoy kislotaning bir molekulasidagi karboksil guruhi kislorodlari va koordinatsion tugundagi suv molekulasining kislorod atomlari orqali hosil qiladi. Koordinatsion tugun bilan bog'lanish O(5)-H(13) O(1) hisobiga borishini strukturadan ko'rishimiz mumkin. Vodorod bog' uzunligi 2.776(7) Å.

Xulosa va takliflar. Co(II), Ni(II) va Cu(II) ionlarining *para*-nitrobenzoy kislotasi, etilendiamin asosidagi 5 ta kompleks birikma sintezi amalga oshirildi. Olingan birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari, IQ- va mass-spektrometriyasi hamda rentgenstrukturalari analiz usullari yordamida tahlil qilindi. Sintez qilingan birikmalarning IQ-spektrlarini tahlil qilish natijasida ligandlarning koordinatsiyalanish markazlari aniqlandi, suv molekulasining vodorod bog'lanish hosil qilishi ko'rsatildi. Rentgenstrukturalari analiz usuli yordamida 2 ta moddaning monokristallarining fazoviy tuzilishi, bog' tabiati, koordinatsion poliedr geometriyasi, bog' uzunliklari va valent burchaklar va vodorod bog'lar tavsiflandi.

ADABIYOTLAR

1. Chandra S., Kumar U. Spectral studies on Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff base ligands // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 62, № 1–3. – P. 1001–1006.
2. Patel R.N., Shukla K.K., Patel D.K. Synthesis and biological activities of transition metal complexes with bioactive ligands // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2008. – Vol. 61, № 18. – P. 2888–2899.
3. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*. – 6th ed. – New York: Wiley, 1999. – 1355 p.
4. Singh K., Barwa M.S., Tyagi P. Synthesis, characterization and biological studies of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with Schiff base derived from 4-amino-3-mercapto-6-methyl-5-oxo-1,2,4-triazine // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2006. – Vol. 41, № 1. – P. 147–153.
5. Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. – 2nd ed. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 912 p.
6. Wilkinson G., Gillard R.D., McCleverty J.A. *Comprehensive Coordination Chemistry*. – Vol. 1–7. – Oxford: Pergamon Press, 1987.
7. Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 912 p.
8. Krishnamurthy R., Sathiyendra S. // *Journal of Coordination Chemistry*. – 2013. – Vol. 66, № 12. – P. 2091–2105.
9. Liu C.-M., Zhang D.-Q., Zhu D.-B. // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – P. 3006–3010.
10. Deacon G.B., Phillips R.J. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1980. – Vol. 33. – P. 227–250.
11. Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. – 431 p.
12. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*. – New York: John Wiley & Sons, 1999. – 1355 p.
13. Angelici R.J. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*. – Mill Valley: University Science Books, 1999. – 256 p.
14. Xudoyberganov O.I., Ibragimov A.B., Ibragimov B.T., Tiljakov Z.G., Ashurov J.M. Synthesis and structure of new metal complex on the base of p-nitrobenzoic acid // *Funksional polimerlar fanining zamonaviy xolati va istiqbollari*. Professor o'qituvchilar va yosh olimlarning ilmiy-amaliy anjumani materiallari. – Toshkent, 2020. – 19–20 mart. – B. 148.
15. Xudoyberganov O.I., Ibragimov B.T., Ashurov J.M., Ibragimov A.B., Khasanov Sh.B., Azizjanov Kh.M. In the conditions of covid-19, synthesis and analysis of coordination compounds of copper (II) chloride with monoethanolamine and p-nitrobenzoic acid // *European Journal of Molecular & Clinical Medicine*. – 2020. – Vol. 7, Issue 2. – P. 3147–3154.
16. Khandpur R.S. *Troubleshooting Electronic Equipment. Includes Repair and Maintenance*. – 2nd ed. – New Delhi: McGraw Hill Education Ltd., 2013. – 422 p.
17. CrysAlisPro. Oxford Diffraction. – Version 1.171.33.40. – Oxford, 2007.
18. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*. – 2008. – Vol. A64. – P. 112–122.