



UDK: 544.142.2:547.863:543.42

**Sojida SADULLAYEVA,**  
*Tayanch doktorant, O'zbekiston Milliy universiteti*  
**Akobir TOSHOV,**  
*O'qituvchi, O'zbekiston Milliy universiteti*  
*E-mail: akobir\_toshov@mail.ru, ORCID ID 0009-0007-2899-3103*  
**Surayyo RAZZOQOVA,**  
*Dotsent, PhD, O'zbekiston Milliy universiteti*  
**Guloy ALIYEVA,**  
*Dotsent, PhD, O'zbekiston Milliy universiteti*  
**G'olibjon YASHNAROV,**  
*Magistrant, O'zbekiston Milliy universiteti*  
**Shaxnoza KADIROVA,**  
*Professor, k.f.d, O'zbekiston Milliy universiteti ORCID ID 0000-0002-0084-7653*

*O'zRFA Biorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD A.Normamatov taqrizi asosida*

### SPECTROSCOPIC AND THERMAL ANALYSIS OF COMPLEX COMPOUNDS BASED ON 2-METHYL-TIO-BENZOXAZOL-1,3 WITH CO (II) AND Cu (II) IONS

Annotation

Based on the results of thermal analysis, the thermal stability of the metal-ligand complexes and the absence of crystallization water in the complex were determined. Based on the results of elemental, thermal, and spectral analyses, it was shown that the synthesized complex compounds are thermally more stable than the ligand.

**Keywords:** Co (II) and Cu (II) nitrate salts, 2-methylthiobenzoxazole-1,3, IR spectroscopy, elemental analysis, SEM-EDX, thermal analysis.

### СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 2-МЕТИЛ-ТИО-БЕНЗОКСАЗОЛА-1,3 С ИОНАМИ СО (II) И СУ (II)

Аннотация

По результатам термического анализа установлена термическая стабильность металл-лигандных комплексов и отсутствие кристаллизационной воды в составе комплекса. По результатам элементного, термического и спектрального анализов было показано, что синтезированные комплексные соединения термически более стабильны, чем лиганд.

**Ключевые слова:** Нитратные соли Co (II) и Cu (II), 2-метилтиобензоксазол-1,3, ИК-спектроскопия, элементный анализ, СЭМ-ЭДХ, термический анализ.

### Co(II) va Cu(II) IONLARI BILAN 2-METIL-TIO-BENZOKSAZOL-1,3 ASOSIDAGI KOMPLEKS BIRIKMALARNING SPEKTROSKOPIK VA TERMIK VA TAHLILI

Annotatsiyasi

Termik tahlil natijalari asosida metall – ligand komplekslarining termik jihatdan barqarorligi va kompleks tarkibida kristallanish suvi yo'qligi aniqlandi. Element, termik va spektral tahlillar natijalariga ko'ra, sintez qilingan kompleks birikmalar ligandga qaraganda termik barqaror ekani ko'rsatildi.

**Kalit so'zlar:** Co(II) va Cu(II) nitratlil tuzlar, 2-metilthiobenzoksazol-1,3, IQ – spektroskopiyasi, element analiz, SEM-EDX, termik tahlil

**Kirish.** Koordinatsion kimyo dunyoda onkologiya va farmatsevtika amaliyotida ayollar o'rtasida keng tarqalayotgan ko'krak saratoni xastaligiga qarshi yuqori samaradorlikka ega va past toksiklik darajasiga ega bo'lgan yangi avlod dori vositalarini yaratish dolzarb muammo bo'lib qolmoqda. Oksazol va oksadiazol kabi geterotsiklik ligandlarning biogen d-metallar bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalari o'zining kuchli sinergetik ta'siri, antioksidantlik va rakka qarshi selektiv faolligi bilan alohida ahamiyat kasb etadi. O'zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirishga qaratilgan Harakatlar strategiyasida belgilangan xotin-qizlar salomatligini muhofaza qilish, genofondni asrash hamda mahalliy xomashyolar asosida import o'rmini bosuvchi raqobatbardosh farmatsevtik preparatlar ishlab chiqarish borasidagi ustuvor vazifalar ushbu yo'nalishdagi tizimli ilmiy tadqiqotlarni amalga oshirish zaruratini katta ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Benzoksazol va uning hosilalari, xususan, 2-metilthio-benzoksazol-1,3 kabi ligandlar, o'z tarkibida kislorod, azot va oltingugurt atomlarini saqlaganligi sababli, markaziy metall ionlari bilan mustahkam koordinatsion bog'lar hosil qilishga moyil hisoblanadi. Ushbu ligandlarning elektron donor markazlari (N, O va S atomlari) orqali metall ionlariga bog'lanishi natijasida hosil bo'ladigan komplekslar yuqori issiqlikka chidamlilik, oksidlanish-qaytarilish xossalari va potentsial biologik faollikka ega bo'lishi bilan e'tiborga loyiqdir.

So'nggi yillarda o'tkazilgan tadqiqotlarda [Razzoqova va boshq., 2022; Shakir va boshq., 2015] benzoksazol hosilalarining turli metall ionlari bilan komplekslari sintez qilinib, ularning kristall tuzilishi, spektral va termik xossalari o'rganilgan. Ammo 2-metilthio-benzoksazol-1,3 asosidagi komplekslarning, ayniqsa Co(II) va Cu(II) ionlari bilan hosil qilgan birikmalarining termik va

spektral xossalari yetarli darajada tadqiq qilinmagan. Mazkur komplekslarning tuzilish xususiyatlarini chuqur tahlil qilish ularning koordinatsion markazlarini aniqlash, issiqlikka chidamliligini baholash va potensial amaliy qo'llanilish sohasini belgilashda muhim ahamiyat kasb etadi.

Shu nuqtai nazardan, ushbu ishda 2-metilto-benzoksazol-1,3 ligandi asosida Co(II) va Cu(II) nitrat tuzlari bilan sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektroskopik, element va termik tahlillari o'tkazildi. Olingan natijalar asosida komplekslarning koordinatsion tuzilishi, bog'lanish xususiyatlari va termik barqarorligi aniqlanib, ligandning metall ionlari bilan bog'lanish tabiatiga ilmiy asosda izoh berildi.

Mazkur tadqiqot natijalari geterotsiklik ligandlar ishtirokidagi koordinatsion birikmalar kimyosini yanada boyitadi, ularning tuzilish-xossa bog'liqligini chuqurroq tushunish hamda termik jihatdan barqaror, amaliy ahamiyatga ega yangi komplekslarni yaratish uchun ilmiy asos bo'lib xizmat qiladi.

**Tadqiqot maqsadi.** Ushbu ishning maqsadi - 2-metilto-benzoksazol-1,3 ligandi asosida Co(II) va Cu(II) nitratli tuzlar bilan hosil bo'lgan komplekslarning tuzilishini spektroskopik va termik usullar yordamida o'rganish, ularning barqarorlik darajasi, koordinatsiya xususiyatlarini aniqlash hamda ligand va kompleks o'rtasidagi bog'lanish tabiatini tahlil qilishdir.

**Dolzarlighi.** 2-metilto-benzoksazol-1,3 kabi oltingugurt atomini o'z ichiga olgan geterotsiklik ligandlarning metall bilan koordinatsiyasi ularning potensial biologik faolligi va katalitik xossalari o'rganishda muhim yo'nalishlardan biridir. Ayniqsa Co(II) va Cu(II) komplekslari biofaol moddalarda, oksidlanish-qaytarilish katalizatorlarida va yangi dori vositalarini ishlab chiqishda muhim o'rin tutadi.

**Asosiy qism:** sintez qilingan 2-metilto-benzoksazol-1,3 ligandining IQ spektrida (Ar)=C-H 3068,22  $\text{cm}^{-1}$ , 2974,09 va 2872,47  $\text{cm}^{-1}$  da (CH<sub>3</sub>-), 674-735  $\text{cm}^{-1}$  (CH<sub>3</sub>-S-), 1273,59  $\text{cm}^{-1}$  (-C-O-C-), 1615,73  $\text{cm}^{-1}$  (-N=C-), 1002,92  $\text{cm}^{-1}$  (-C-N-) sohalarda yutilish chiziqlari kuzatildi. Bunda (CH<sub>3</sub>-) guruhiga tegishli assimetrik valent tebranishi 2974,09  $\text{cm}^{-1}$  sohada hamda (CH<sub>3</sub>-) guruhining simmetrik valent tebranishiga tegishli yutilish chiziqlari esa 2872,47  $\text{cm}^{-1}$  sohada kuzatildi. Ligand va uning asosida sintez qilingan kompleks birikmani solishtirish maqsadida kompleksni IQ- spektrlari tahlil qilingan.

IQ spektr tahlilidan ma'lum bo'ldiki, kompleks hosil bo'lish jarayonida C=N guruhining valent tebranish chastotasi 1628  $\text{cm}^{-1}$  dan 1616-1606  $\text{cm}^{-1}$  gacha siljishi kuzatildi. Bu siljish azot atomining koordinatsiyaga jalb etilganligini tasdiqlaydi. Bundan tashqari, M-N bog'lanishiga mos 479-457  $\text{cm}^{-1}$  oralig'idagi yangi yutilish chiziqlari metall bilan bog'lanish mavjudligini aniq ko'rsatadi. Bu natijalar Nakamoto (1966) tomonidan qayd etilgan koordinatsion komplekslar uchun tipik diapazonlarga to'liq mos keladi.

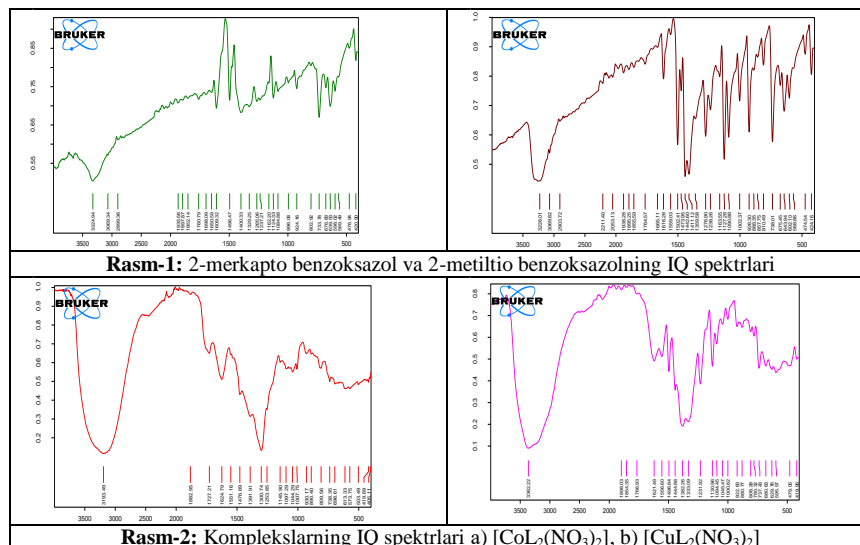
Bundan tashqari, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> guruhiga xos valent tebranishlarning 1750-1700  $\text{cm}^{-1}$  sohasidan 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  gacha siljishi nitrat ionining monodentat tarzda koordinatsiyalanganini ko'rsatadi. Ushbu natija Topor va boshq. (1987) termik va spektral ma'lumotlari bilan ham muvofiqdir.

1-jadval

Sintez qilingan ligand va komplekslarning IQ spektrlaridagi tebranish chastotalari,  $\text{cm}^{-1}$ 

Birikma	(-CH <sub>3</sub> )	(=C-H)	$\nu$ (CH <sub>3</sub> -S-)	$\sigma$ (-C-N-)	$\nu$ (-C=N-)	$\sigma$ (-C-O-)	$\nu$ M-N
L	1628	1418	1031	3271	684	1519	-
[CoL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1621	1496	1094	3362	680	1556	419
[CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	1624	1476	1044	3193	696	1551	419

L va uning kobalt va mis nitratli tuzlar bilan olingan komplekslarining IQ spektrlari taqqoslanganda, C=N bog'ning simmetrik va assimetrik valent tebranishlari, ligandan komplekslarga o'tganda birinchisi uchun quyi chastotali sohaga 12-26  $\text{cm}^{-1}$  ga, ikkinchisi uchun 3-10  $\text{cm}^{-1}$  sohaga siljiganligi aniqlandi. C=N bog'lanishning assimetrik valent tebranish chiziqlari quyi chastotalarga 12-26  $\text{cm}^{-1}$  ga siljiydi. Bu o'zgarish, oksazol halqasining azot atomlaridan birida kompleks hosil bo'lish paytida elektron zichligining siljishi bilan izohlash mumkin. 1031  $\text{cm}^{-1}$  sohada S-CH<sub>3</sub> guruhiga tegishli valent tebranishlari o'zgarishsiz qoladi. Komplekslarning IQ spektrlarida 481-459  $\text{cm}^{-1}$  sohada yangi yutilish chiziqlarining paydo bo'lishi N-M bog'lanishiga tegishli valent tebranishlari bilan bog'liq. Demak, geterotsiklik ligandlarning koordinatsiyasi endotsiklik azot atomlari hisobiga sodir bo'ladi, degan xulosaga kelishimiz mumkin.



IQ (IR) spektral ma'lumotlariga asoslanib, getrosiklik azot atomlaridan qaysi biri koordinatsiyaga jalb qilinganini aniqlash qiyin bo'lganligi sababli, Co(II) va Cu (II) komplekslari uchun RSA natijalaridan foydalanib xulosa qilish mumkin.  $\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2$  kompleksining IQ spektri monokristallar asosida olingan va RSA tahlili bilan solishtirilganligi bois, alohida ahamiyat kasb etadi. Koordinatsiyalanmagan  $\text{NO}_3^-$  -guruhning valent tebranishlari odatda  $1750\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  da kuzatilishi kerakligi qayd etilgan. Tahlil qilinayotgan komplekslarda esa  $\text{NO}_3^-$  -guruhining assimetrik tebranish chiziqlari  $1650\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , simmetrik tebranishlari esa  $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  da paydo bo'lishi. Bu holat  $\text{NO}_3^-$  guruhining koordinatsiya jarayonida o'zgarishga uchraganidan dalolat beradi.

Kompleks spektrida  $1375\text{ cm}^{-1}$  da  $\text{NO}_3^-$  -guruhining simmetrik valent tebranishi kuchayib, intensiv band paydo bo'ldi. Bu natija nitrat guruhining kislorod atomi orqali markaziy ion bilan monodentat birikkanini ko'rsatadi.

Shunday qilib, Co(II) komplekslarining IQ spektrlari natijalariga ko'ra nitrat ion markaziy atomga asosan kislorod orqali monodentant tarzda koordinatsiyalangan. Ushbu xulosa  $\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2$  kompleksining rentgen difraksion tahlili bilan ham tasdiqlandi.

## 2-jadval

L va uning komplekslarining IQ spektrlaridagi asosiy chastotalar ( $\text{cm}^{-1}$ )

Birikma	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$	$\nu\text{NH}_2$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\delta\text{NH}_2$	M-N
L	1628	1418	1031	3271	684	1519	
$[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1616	1440	1037	3300	665	1506	479
$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1606	1444	1026	3284	640	1544	457

2-metilto benzoksazol-1,3 bilan kompleks birikmalarning termik tahlili

Sintezlangan koordinatsion birikmalarning tarkibi va tuzilishini o'rganish ularning termogravigrammalarini olish bilan to'ldirildi.

Bu komplekslarning termogravigrammalarida haroratning o'zgarishi T egri chiziqlari, TG va uning hosilasi DTG ning massa yo'qolishi va differensial termik tahlil DTA egri chizig'i mavjud bo'lib, bu bog'likliklar quyidagicha taqqoslanadi ( $T_{ob}-T_{er}$ ) = f(T), bu erda  $T_{ob}$  – harorat sinov namunasi;  $T_{er}$  - standart harorat.

Termik tahlil natijalari shuni ko'rsatadiki, kompleks birikmalarning termal parchalanishi bir vaqtning o'zida molekulaning organik qismining yonishi, parchalanish mahsulotlarining oksidlanishi va tuzning parchalanishi bilan metall oksidlarining hosil bo'lishi bosqichma-bosqich davom etadi.

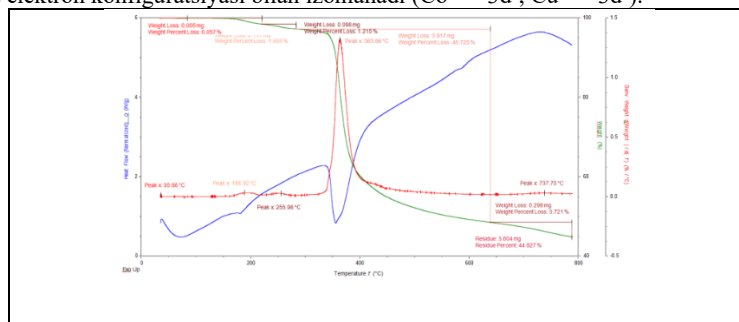
Komplekslarning derivatogrammalarini tahlil qilishdan ma'lum bo'ldiki, barcha birikmalar uchun molekulaning organik qismining termik parchalanishi  $148\text{ }^\circ\text{C}$  dan boshlanib,  $800\text{ }^\circ\text{C}$  da tugaydi. DTGA egri chiziqlarida bu jarayon bir qancha endo- va ekzotermik effektlar, shuningdek, kimyoviy bog'lanishlarning uzilishi hamda yangi birikmalarning hosil bo'lishi bilan belgilanadi. Masalan metal nitrat tuzlari komplekslarining termogravigrammalarida  $148\text{--}256\text{ }^\circ\text{C}$  oralig'ida kompleksning umumiy massasida organik radikallarning 20% gacha yo'qolishi kuzatiladi. Bu jarayon ligand molekularidan chiqib ketish bilan bog'liq endoeffektlar orqali tasdiqlanadi.

Endotermik hodisalardan biri sifatida  $330\text{ }^\circ\text{C}$  atrofida benzoksazol halqasining parchalarini paytida massa yo'qolishi kuzatiladi.

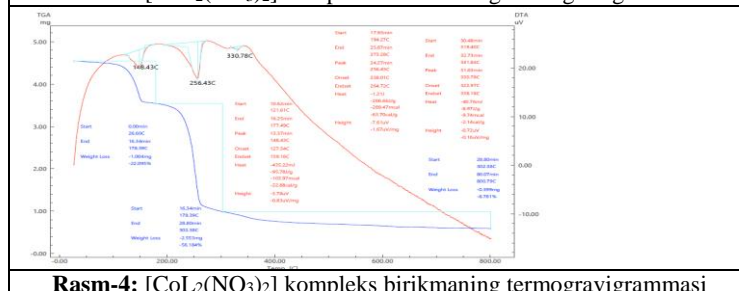
$[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$  kompleksi termik analiz natijalari  $10\text{ }^\circ\text{C}$  dan  $800\text{ }^\circ\text{C}$  gacha o'tkazilgan. TG egri chizig'ida  $121\text{ }^\circ\text{C}$  dan  $178\text{ }^\circ\text{C}$  gacha bo'lgan oraliqda kompleks massasining yo'qolishi qayd etiladi.  $T_{\text{max}} = 289,4\text{ }^\circ\text{C}$  da kuzatilib, DSC egri chizig'i bu bosqichda to'rtta ligand molekulasi ajralib chiqishini ko'rsatadi. Bu jarayon entalpiyasi mos ravishda  $-266,66\text{ J/g}$ .

Termogravigramma ma'lumotlariga ko'ra,  $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$  kompleksi  $218\text{ }^\circ\text{C}$  da asosiy parchalanishni boshlaydi va  $600\text{ }^\circ\text{C}$  da CoO hosil bo'lishi bilan yakunlanadi. Bu jarayon davomida umumiy massa yo'qotilishi 76,85 % ni tashkil etdi (hisoblangan qiymat 75,77 % ga mos).  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$  kompleksi esa  $150\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$  oralig'ida asosiy parchalanishga uchraydi va yakuniy mahsulot sifatida CuO hosil bo'ladi. Bu qiymatlar TG/DTG egri chizig'idagi ekzotermik jarayonlar bilan bir-birini tasdiqlaydi.

Termik barqarorlikning yuqoriligi Co(II) kompleksining ligand bilan nisbatan kuchli koordinatsion bog' hosil qilganini ko'rsatadi. Shu sababli Co(II) kompleksi Cu(II) kompleksiga nisbatan termik jihatdan barqarorroq hisoblanadi. Bu holat metall ionining radiusi va valent elektron konfiguratsiyasi bilan izohlanadi ( $\text{Co}^{2+} - 3d^7$ ,  $\text{Cu}^{2+} - 3d^9$ ).



Rasm-3:  $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$  kompleks birikmaning termogravigrammasi



Rasm-4:  $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$  kompleks birikmaning termogravigrammasi

## Sintez qilingan birikmalarning termik analizi natijalari

Birikma	Temperaturaning termoeffekt holatlari °C	Ta'sirning tabiati	Massani ortishi %		Termoliz mahsulotlarining tarkibi
			Topilgan	Hisoblangan	
[CoL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	218	Ekzo	76,85	75,77	CoO 24,2%
[CuL <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	100-150	Endo	10	11,4	CuO 8,5%
	150-550	Ekzo	82	80	

550-600 °C da sintezlangan komplekslarning termogravimetrik diagrammalarida kuzatilgan oxirgi effektlar metall oksidlarining hosil bo'lishi bilan bog'liq. Shunday qilib, termik tadqiqot natijalari elementar tahlil va spektroskopik ma'lumotlar bilan birgalikda ko'rib chiqilganda, sintez qilingan kompleks birikmalar formulalarining to'g'riligini tasdiqladi (2-jadval).

**Xulosa.** Tadqiqot natijasida 2-amino oksazol asosidagi metall komplekslari sintez qilindi va ularning tuzilishi fiziko-kimyoviy usullar yordamida o'rganildi. IR spektr tahlili kompleks hosil bo'lish jarayonida C=N guruhining valent tebranish chastotasi 1628 cm<sup>-1</sup> dan 1616-1606 cm<sup>-1</sup> gacha siljishini ko'rsatdi. Bu siljish liganddagi azot atomi metall markaz bilan koordinatsiyaga kirishganligini tasdiqlaydi.

Spektrda 479-457 cm<sup>-1</sup> diapazonda paydo bo'lgan yutilish chiziqlari M-N bog'lanishiga mos keladi. Ushbu qiymatlar Nakamoto (1966) tomonidan keltirilgan koordinatsion komplekslar uchun xos diapazonlarga to'liq mos keladi. Shuningdek, nitrat guruhiga xos tebranishlarning 1750-1700 cm<sup>-1</sup> dan 1650-1500 cm<sup>-1</sup> gacha siljishi uning **monodentat koordinatsiya** shaklida ishtirok etganini ko'rsatadi. Bu holat Topor va boshq. (1987) ma'lumotlariga muvofiq keladi.

Komplekslarning rangi metall ion turiga qarab o'zgargani qayd etildi: MnL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> - jigarrang, CoL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> - qizg'ish jigarrang, NiL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> - yashil, CuL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> - ko'k, ZnL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> - oq, CrL<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> - binafsha. Bu rang o'zgarishlari kompleks tarkibidagi metallning elektron konfiguratsiyasi bilan bevosita bog'liq ekanligi spektral tahlil orqali tasdiqlandi.

Olingan barcha ma'lumotlar 2-amino oksazolning metall ionlari bilan koordinatsion birikmalar hosil qilishda faol ishtirok etishini, komplekslarda metall-azot bog'lanishlari shakllanganini va nitrat ionlarining monodentat tarzda koordinatsiyalanganini ishonchli dalillar bilan ko'rsatadi.

## ADABIYOTLAR

1. Topor H. D., Oгородова Л. П., Мельчакова Л. В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. – МГУ, 1987.
2. Becke A. D. Thermo chemistry Density-Functional III. The Role of Exact Exchange //J. Chem. Phys. – 1993. – Т. 98. – №. 7. – С. 5648-5652.
3. Razzoqova S. et al. Crystallization, structural study and analysis of intermolecular interactions of a 2-aminobenzoxazole-fumaric acid molecular salt //Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2022. – Т. 78. – №. 12. – С. 1277-1283.
4. Соловьёв Н. А., Широкова И. Г. Биологическая активность полинитрометильных производных гетероциклического ряда //Царскосельские чтения. – 2012. – Т. 4. – №. XVI. – С. 98-102.
5. Shakir M. et al. Pharmacologically significant complexes of Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) of novel Schiff base ligand,(E)-N-(furan-2-yl methylene) quinolin-8-amine: Synthesis, spectral, XRD, SEM, antimicrobial, antioxidant and in vitro cytotoxic studies //Journal of Molecular Structure. – 2015. – Т. 1092. – С. 143-159.
6. Казизина Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – Рипол Классик, 2013.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. – Мир, 1966
8. Торамбетов Б. С., Кадилова Ш. А., Абдиреймов А. Ж. Синтез и изучение методом рса комплекса бис (ацетато)-бис (2-амино-5-метилтио-1, 3, 4-тиадиазол) кобальта (ii) //Спектроскопия координационных соединений. – 2020. – С. 302-303.