



UDK:541.49+547.787.1+543.422.25

Mexribon PIRIMOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi
E-mail: pirimova021293@gmail.com
Shaxnoza KADIROVA,
O'zbekiston Milliy universiteti professori
E-mail: sha.kadirova@nuu.uz
Yekaterina KINSHAKOVA,
O'zbekiston Milliy universiteti o'qituvchisi
Abduxakim ZIYAYEV,
O'zR FA O'simlik moddalar kimyosi instituti katta ilmiy xodimi
E-mail: aziyaev05@rambler.ru

O'zbekiston-Finlandiya Pedagogika instituti dotsenti J.SH.Bobojonov taqrizi asosida

SYNTHESIS AND RESEARCH OF NEW MIXED METAL COMPLEXES Ni(II) AND AMMONIUM VANADATE WITH 5-(PHENYL)-1,3,4-OXADIAZOLE-2(3H)-THIONE

Annotation

Ni(II) ning V(V) a 5-(phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thione bilan The synthesis and properties of Ni(II) heterometallic complexes with V(V) and 5-(phenyl)-1,3,4-oxadiazol-2(3H)-thione. A procedure was developed and a heterometal complex of Ni(II) chloride with ammonium vanadate and 5-(phenyl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione was synthesized. The composition and structure of the synthesized heterometal complex were studied by elemental and IR spectroscopy, diffuse reflectance electron spectroscopy, and X-ray phase analysis.

Key words: Oxadiazole, ligand, heterometal complex, synthesis, IR spectroscopy, X-ray phase analysis, elemental analysis.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО СМЕШАННОМЕТАЛЛЬНОГО КОМПЛЕКСА Ni(II) И ВАНАДАТА АММОНИЯ С 5-(ФЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2(3H)-ТИОНОМ

Аннотация

В литературе ранее не сообщалось о синтезе и свойствах гетерометаллических комплексов Ni(II) с V(V) и 5-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тионом. Разработана методика и синтезирован гетерометаллический комплекс хлорида Ni(II) с ванадатом аммония и 5-(фенил)-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тионом. Состав и строение синтезированного гетерометаллического комплекса изучены методами элементного, ИК-спектроскопического, ЭСДО и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: Оксадиазол, лиганд, гетерометаллический комплекс, синтез, ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, элементный анализ.

Ni(II) VA AMMONIY VANADATNING 5-(FENIL)-1,3,4-OKSADIAZOL-2(3H)-TION BILAN ARALASH METALLI KOMPLEKS BIRIKMASI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Ilmiy adabiyotlarning tahlili Ni(II) ning V(V) va 5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion bilan aralash metalli kompleks birikmalarini sintezi va ularning hossalari haqida malumotlar keltirilmaganini ko'rsatdi. Ni(II) xloridining ammoniy vanadat va 5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion bilan aralash metalli kompleks birikmalarini sintez metodikasi ishlab chiqildi va bu metodika asosida aralash metalli kompleks birikma sintez qilindi. Sintez qilingan aralash metalli kompleks birikmaning tarkibi va tuzilishi element, IQ-spektroskopik, DQES tahlil hamda rentgenfazaviy tahlil usullari yordamida o'rganildi.

Kalit so'zlar: Oksadiazol, ligand, geterometalli kompleks, sintez, IQ-spektroskopiya, rentgenfazaviy analiz, element analiz.

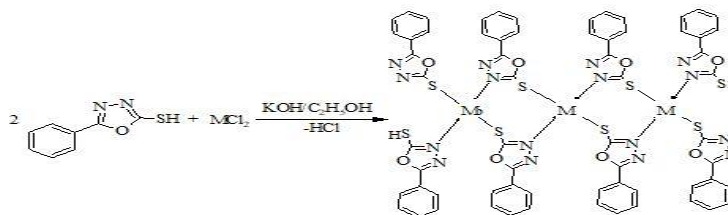
Kirish. Jahonda poliyadroli aralash metalli koordinatsion birikmalarni organik ligandlar ishtirokida sintezini amalga oshirish va yuqori samarali kompleks ta'sirga ega biologik faol moddalar, korroziya ingibitori, stimulyatorlik va insektitsid xossalari nomoyon qiluvchi moddalarni sintez qilishning optimal sharoitlarini yaratish bo'yicha izlanishlar olib borilmoqda[1]. Geterohalqali organik ligand oksadiazol hosilalari orasida lyuminescent, stimulyatorlik, antioksidantlik, magnit xossalarga ega bo'lgan moddalarning bo'lishi ularni iqtisodiyotning turli sohalarida keng qo'llash imkoniyatini yaratadi [4]. Shu sababli, bu ish nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'lib, sintez qilingan koordinatsion birikmalarning elektron, stereokimyoviy, kinetik va termodinamik xossalarni o'rganishga imkon beradi.

Ishdan maqsad Ni(II) xloridlarining ammoniy vanadat va 5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion (L) bilan aralash metalli kompleks birikmalarini sintez qilish metodikasini ishlab chiqish hamda sintez qilingan komplekslarning tarkibi va tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar bilan o'rganishdan iborat.

Asosiy qism. Kompleks birikmani sintez qilish uchun metallning kristallogidrat ko'rinishidagi tuzidan: Ni(II) xloridi hamda ammoniy vanadat tuzining «k.a.t.» markasidan foydalanildi.

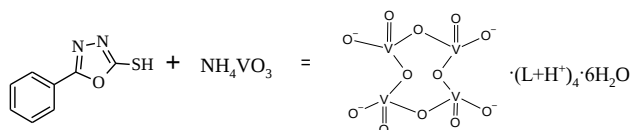
Kompleks birikmalarning sintezi. 0,358 g (0,002 mol) L ning etil spirtidagi 10 ml eritmasiga KOH (0,1M) suvli eritmasidan 1ml qo'shildi. NiCl₂·6H₂O 0,358g (0,1 M) 5 ml suvli eritmasiga ligandning spirtli eritmasi tomchilatib qo'shildi va teskari sovutgich ulangan holatda 10 min qaynatildi. Xona haroratida kristalizatsiya uchun qoldirildi. 7 kundan so'ng to'q yashil

rangdagi mayda kristall sifat cho'kma ajratib olindi, bir necha marta etanolda yuvildi va ochiq havoda quritildi. Unum 51%. Tsuyuq = 185-186OS (1-sxema).



1-sxema. L ning MCl_2 asosidagi kompleks birikmalari sintezi

Vanadiyli ($V_4O_{12}((L+H)_4 \cdot 6N_2O$) tarkibli kompleks birikmaning sintezi suvli spirtli muhitda olib borilib, V:L 1:1 molyar nisbatda 0,001 mol NH_4NO_3 ning suvli eritmasiga 0,001 mol L ligandning spirtli eritmasi qo'shildi ($rH=7-8$). Sxema 20 minut davomida suv hammomida qizdirish bilan olib borildi, so'ng reaksiya aralashma kristallanish uchun qoldirildi. Oradan 3 kun o'tgandan so'ng och yashil rangdagi cho'kma tushdi, ular filtrlanib, bir necha bor etanolda yuvildi va havoda quritildi. Mahsulot unumi 80%. Tsuyuq = 149-150OS (2-sxema).



2-sxema. NH_4NO_3 ning L bilan kompleks birikmasi sintezi

$[Ni_2V_4O_{12}(L)_4]$ geterometalli kompleks birikmaning sintezi uchun, 0,001 mol ammoniy vanadat va 0,001 mol Ni(II) xloridning suvli eritmasiga 0,002 mol ligandning spirtli eritmasi (M:M:L:1:2 mol nisbatda) qo'shildi, $rN=8$. Sxema 40 minut davomida ultratovushli vannada qizdirish bilan olib borildi, so'ng reaksiya aralashma kristallanish uchun qoldirildi. Uch kundan so'ng hosil bo'lgan och sariq rangli kompleks cho'kmasi ajratib olindi, etanolda yuvilib, ochiq havoda quritildi. Mahsulot unumi 74%, Tsuyuq=223-224°C ni tashkil qildi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning xossalari va element analizi natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-жадвал

Sintez qilingan kompleks birikmalarning xarakteristikasi

Birikma	Unum %	Rangi	Suyuq. tem. OS	Brutto formula	Topilgan / hisoblangan, %			
					O	N	V	M
L- $C_8H_6N_2OS$	-	Oq	114-119	$C_8H_6N_2OS$	16,4/ 17,9	15,1/ 15,7	-	-
$[Ni(L)_2]$	51	To'q yashil	185-186	$C_{16}H_{12}N_4O_2S_2Ni$	4,8/ 9,4	9,8/ 16,5	-	16,3/ 17,4
$[V_4O_{12}((L+N)_4)]$	80	Och yashil	149-150	$C_{32}H_{28}N_8O_{16}S_4V_4$	10,5/ 11,4	2,5/ 2,8	20,8/ 20,5	-
$[Ni_2V_4O_{12}(L)_4] \cdot 2N_2O$	74	Och sariq	223-224	$C_{32}H_{24}N_8O_{16}S_4V_4Ni_2$	35,9/ 37,04	16,17/ 16,12	29,33/ 29,42	16,81/ 17,0

Tadqiqot usullari. Kompleks birikmalar tarkibidagi uglerod va kislorod elementi umumiy uglerod analizatori Analytic Jena TOC kislorod analizatori Check Mate da aniqlandi.

Birikmalarning yutilish IQ-spektrlari 400-4000 cm^{-1} soha oralig'ida Avatar System 360 FT-IR va Rrotege 460 Magna-IR technology firma Nicolet Instrument Corporation (AQSH) spektrofotometrida KBr bilan tabletkada ko'rinishidagi diametri 7 mm bo'lgan namunasidan va 4 cm^{-1} aniqlikda foydalanib o'rganildi.

Sintez qilingan kompleks birikmalar DQES analizi UV-2400 (Shimadzu, Yaponiya) spektrofotometrida kukun shaklidagi namunalari optik yo'l uzunligi 2 mm bo'lgan kvartts kyuvetaga joylashtirildi va qaytarilish namunalari DQES spektrlari 200-880 nm to'lqin uzunligida o'lchandi.

Birikmalar strukturasi aniqlash Malvern Panalytical Empyrean kukunli difraktometri yordamida amalga oshirildi. XRD ma'lumotlar $CuK\alpha$ radiatsiya bilan ($\lambda=1.54\text{\AA}$) yordamida qayd qilindi. Bu tajribada nurlanish generatorining tezlanuvchan kuchlanishi 45 kV, tok emissiyasi esa 40mA qilib belgilandi. Rentgen difraksiya rentgenogrammalari $2\theta = 20^\circ-120^\circ$ da Breggo – Brentano nur geometriyasida doimiy ravishda 0,33 daraja / min skanerlash tezligi bilan qayd etildi. Olingan natijalar tahlili FULLPROF dasturi orqali amalga oshirildi.

Natijalar tahlili. Ushbu ishda, ligand va sintez qilingan kompleks birikmaning tuzilishini individualligini aniqlash maqsadida IQ-spektroskopik tahlil o'tkazildi [6-8].

2-jadvalda 1,3,4-oksadiazol-2-tion hosilasi asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektri natijalari keltirilgan.

2-jadval

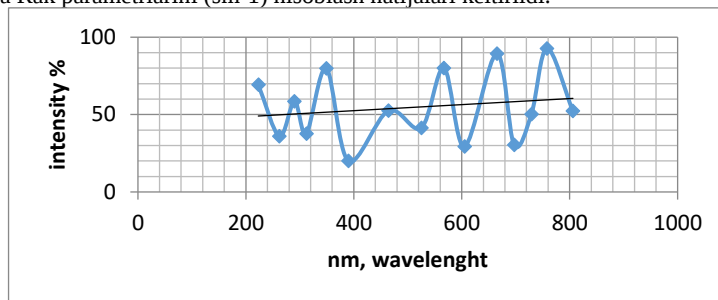
L bilan sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (cm^{-1})

Birikma	$\nu(C=N)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-O-C)$	$\nu(V=O)$	$\nu(V-O)$	$\nu(M-N)$	$\nu(M-S)$	$\nu(M-O)$
L	1508	1634	1338	-	-	-	-	-
$[Ni(L)_2]$	3048	1604	1322	-	-	560	450	-
$[V_4O_{12}((L+N)_4)]$	3138	1600	1350	955	680	-	-	-
$[Ni_2V_4O_{12}(L)_4]$	-	1610	1350	968	628	567	-	515

Ligand L ning IK spektri o'rganilganda, $\nu C=N$ guruhining xarakteristik valent tebranishini $\nu_{as}=1634$ va $\nu_{sim}=1508$ cm^{-1} sohada kuzatildi, S-O-S bog'ining valent tebranishi 1338 cm^{-1} da, bundan tashqari 2453 cm^{-1} sohada ligand tarkibidagi S-N

bog'lanishni valent tebranishlari nomoyon bo'ldi. Sintez qilingan aralash metalli $[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4] \cdot 2\text{N}_2\text{O}$ tarkibli kompleks birikmaning IQ-spektrokopiya natijalarga ko'ra, 2339 cm^{-1} sohada $\nu(\text{SH})$ ga tegishli xarakterli valent tebranish chiziqlari mavjud. $\nu\text{C}=\text{N}$ guruhining assimetrik va simmetrik xarakterli chiziqlari $\nu_{\text{as}}=1508$ dan 1562 cm^{-1} ga va $\nu_{\text{sim}}=1610$ dan 1618 cm^{-1} ga siljigan. Ligand IQ-spektrida uchramagan ($\nu(\text{V}-\text{O})$ 692 cm^{-1} , ($\nu(\text{V}=\text{O})$ 968 cm^{-1} , $\nu(\text{M}-\text{N})=550-600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{M}-\text{O})=500-550 \text{ cm}^{-1}$ va $\nu(\text{M}-\text{S})=400-500 \text{ cm}^{-1}$ sohalarda yutilish chiqqlarining kuzatilishi markaziy atomning ligand tarkibidagi azot hamda oltingugurt atomlari orqali bidentant koordinatsiyaga uchraganligidan dalolat beradi.

Kompleks birikmalarning geometriyasini aniqlashda, markaziy atomning koordinatsion qurshovini aniqlashda diffuz qaytarilishni elektron spektrlari qimmatli ma'lumotlar berishi mumkin. Ushbu taxlil usuli UB-sohada 200-800 nm to'liq uzunligida, to'liqlar ta'sirida markaziy atomda turli elektron o'tishlar sodir bo'lishi orqali o'lchanadi [9]. Elektron o'tishlarga nafaqat markaziy atomning tabiati, balki uni qurshab turgan ligand tabiati ham katta ahamiyatga ega bo'ladi. Aralash metalli $[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$ tarkibli kompleks birikmaning diffuz qaytarilish spektrlari tahlil qilinganda Ni^{2+} ga xos bo'lgan 3ta o'tish: I-o'tish $1\text{E}_2\text{g}(\text{F}) \rightarrow 3\text{T}_1\text{g}(8000-13000 \text{ cm}^{-1})$, II-o'tish $1\text{E}_2\text{g} \rightarrow 3\text{A}_2\text{g}(\text{P})(13000-17000 \text{ cm}^{-1})$, III-o'tish $3\text{T}_2\text{g} \rightarrow 3\text{A}_2\text{g}(19000-27000 \text{ cm}^{-1})$ lar, bundan tashqari vanadil (VO_2^+) uchun $2\text{YE} \rightarrow 2\text{B}_2(30000 \text{ cm}^{-1})$, $2\text{B}_1 \rightarrow 2\text{B}_2(28000 \text{ cm}^{-1})$ hamda $2\text{A}_1 \rightarrow 2\text{B}_2(25000 \text{ cm}^{-1})$ o'tishlar mavjudligi aniqlandi. Quyidagi 1-rasm, 3-jadvalda kompleks birikmalar tarkibidagi asosiy o'tishlar, chiziqlarning tegishligi va Rak parametrlarini (cm^{-1}) hisoblash natijalari keltirildi.



1-rasm. $[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$ komplekslarining DQES lari

$[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$ DQES o'tishlari:	
I-o'tish: $1\text{E}_2\text{g}(\text{F}) \rightarrow 3\text{T}_1\text{g}(8000-13000 \text{ cm}^{-1})$	819 nm=12210 cm^{-1}
II-o'tish: $1\text{E}_2\text{g} \rightarrow 3\text{A}_2\text{g}(\text{P})(13000-17000 \text{ cm}^{-1})$	758 nm=13192 cm^{-1}
III-o'tish: $3\text{T}_2\text{g} \rightarrow 3\text{A}_2\text{g}(19000-27000 \text{ cm}^{-1})$	455 nm=21978 cm^{-1}
VO_2^+ uchun	
I-o'tish: $2\text{YE} \rightarrow 2\text{B}_2(30000 \text{ cm}^{-1})$	312 nm=32015 cm^{-1}
II-o'tish: $2\text{B}_1 \rightarrow 2\text{B}_2(28000 \text{ cm}^{-1})$	349 nm=28653 cm^{-1}
III-o'tish: $2\text{A}_1 \rightarrow 2\text{B}_2(25000 \text{ cm}^{-1})$	390 nm=25641 cm^{-1}

3-jadval

Bunda strukturaning aksial siqilishi kuzatiladi va kompleksning tuzilishi buzilgan tetraedr tuzilishiga mos keladi.

Sintez qilingan $[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$ aralash metalli kompleks birikmalarining tuzilishini yanada aniq o'rganish maqsadida, rentgenfazaviy (rentgendifraksiya) tadqiqot - rentgen nurlari sochilishiga asoslanib ishlaydigan Malvern Pananalytical kompaniyasining Empyrean rusumli zamonaviy difraktometrida strukturaviy tahlil olib borildi [9].

Difraktogramma natijalarini Fullprof dasturi orqali qayta ishlashdan olingan kristallografik xarakteristikalar va rentgenostruktur tahlil natijalari 4-jadval va 2- rasmda keltirilgan.

4-jadval

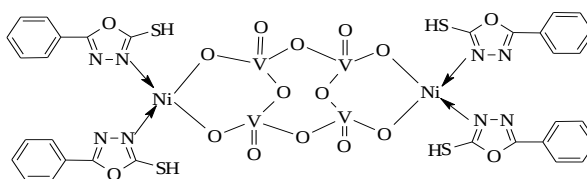
$[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$ kompleksining kristallografik ma'lumotlari va struktura detallari

Ko'rsatkichlar	$[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$
Formula	$\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{16}\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{S}_4$
Molyar massa	1220
Singoniya	ortorombik
Fazoviy gurux	$Pn\bar{a}21$
$a, \text{\AA}$	27.701870
$b, \text{\AA}$	29.338186
$c, \text{\AA}$	27.275402
$\alpha, \beta, \gamma, \text{deg}$	90, 90, 90
$V, \text{\AA}^3$	22409.297825
$\theta^\circ, \text{grad}$	min: 0094 max: 49.986877
Z	8
$\mu(\text{CuK}\alpha), \text{mm}^{-1}$	1.929
$T, ^\circ\text{K}$	298

a)/b)/
5-rasm. $[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$ kompleksining a)elementar yacheykasi b) upakovkalanagan strukturaviy tuzilishi

$[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L})_4]$ kompleksining rentgen difraktogrammasida eksperimentda kuzatilgan ko'rsatkichlar, hisoblangan qiymatlar bilan taqqoslanganda Bragg refleksi qiymati 6,2175 ga tengligi aniqlandi.

Xulosa qilib aytganda, sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibi va tuzilishining element, IQ-spektroskopik, DQES tahlil natijalariga asosan, aralash metalli kompleksda vanadiy kislorod bog'lari mavjud bo'lib, ular o'zaro ma'lum izchillikda birikib nikel ioni bilan ham bog'lanish hosil qilgan. Ligand Ni^{2+} ioniga oksadiazol halqasidagi azot atomi orqali bog'langanligidan dalolat beradi.



ADABIYOTLAR

1. Pitasse-Santos P., Sueth-Santiago V., Lima M. 1,2,4- и 1,3,4-оксадиазолы в качестве основы при разработке противопаразитарных средств. *Braz J. Химреагент Soc.* 2018; 29: 435–456. doi: 10.21577 / 0103-5053.20170208.
2. Вайдья А., Джайн С., Джайн П., Тивари Н., Джайн Р., Джайн А.К., Агравал Р.К. Синтез и биологическая активность производных оксадиазола: обзор. *Mini Rev. Med. Химреагент* 2016; 16 : 825–845. doi: 10.2174 / 1389557516666160211120835.
3. Мазумдер С.А., Яр М.С., Мазумдер Р., Чакраборти Г.С., Ахсан М.Дж., Рахман М.У.Обновленная информация о синтезе и биологической активности 1,3,4-оксадиазола: обзор. *Synth. Commun.* 2017; 47 : 1805–1847. doi: 10.1080 / 00397911.2017.1360911.
4. Shridhar A.H.et al. Synthesis of some novel bis 1, 3, 4-oxadiazole fused azo dye derivatives as potent antimicrobial agents //International Research Journal of Pure and Applied Chemistry. – 2011. – С. 119-129.
5. Бострем Дж., Хогнер А., Ллинас А., Веллнер Э., Плорайт А.Т. Оксадиазолы в медицинской химии. *J. Med. Химреагент* 2012; 55 : 1817–1830. doi: 10.1021 / jm2013248.
6. Tarasevich B.N.. ИК спектры основных классов органических соединений [IR spectra of the main classes of organic compounds]. Справочный материал. Москва, 2012, 55 с.
7. Nakamoto K.. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. part b. usa, john wiley & sons, inc. publ., 2009. 403 P.
8. Бёккер Ю.. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009. -С.528. ISBN 978-5-94836-220-5.
9. Косьянов П.М.. Рентгенофизический анализ неорганических веществ сложного химического состава : монография / Косьянов П.М. – Тюмень : ТИУ, 2016. – 195 с.
10. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С.. Применение метода ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. Санкт-Петербургский университет. 2016. -67 стр.