



UDK: 541.49+538.113

Mushtari ALIEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail: a.uevamyumapui@gmail.com
Namunaxon NABIYEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti magistranti
E-mail: namunanabiyeva@mail.ru
Go'zal NURALIYEVA,
O'zbekiston Milliy Universiteti dotsenti
E-mail: nuralieva.guzal@mail.ru

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi v.b., PhD A.Ruzmetov taqrizi asosida

COMPLEX COMPOUNDS OF 2-AMINO 1,3,4-THIADIAZOLE WITH 3d-METALS AND GLUTARIC ACID

Abstract

Determination of metal salts of Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Cr(III), and Cd(II) with mixed ligands based on 2-amino-1,3,4-thiadiazole and glutaric acid. Synthesis of complex compounds of metals with 2-amino-1,3,4-thiadiazole and glutaric acid. to study its properties and to study the laws of complex formation.

Keywords: Coordination compounds, ligands, metal complex harvest agents, IR-spectrum, thermal analysis, endothermic exothermic effects.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА С 3d-МЕТАЛЛАМИ И ГЛУТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

Определение солей металлов Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Cr(III) и Cd(II) со смешанными лигандами на основе 2-амино-1,3,4-тиадиазол и глутаровая кислота. Синтез комплексных соединений металлов с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом и глутаровой кислотой. изучить его свойства и изучить законы комплексообразования.

Ключевые слова: Координационные соединения, лиганды, металло-комплекс образватели, ИК-спектр, термический анализ, эндотермические экзотермические эффекты.

2-AMINO 1,3,4-TIADIAZOLNING 3d-METALLAR VA GLUTAR KISLOTA BILAN HOSIL QILGAN KOMPLEKS BIRIKMALARI

Annotatsiya

2-amino-1,3,4-tiadiazol va glutar kislota asosidagi aralash ligandli Cu(II), Zn(II) Mn(II), Co(II), Cr(III), va Cd(II) metall tuzlarining aniqlashdan iborat. 2-amino-1,3,4-tiadiazol va yantar kislota bilan metallarning kompleks birikmalarini sintez qilish tadqiqotning fizik-kimyoviy usullarini birgalikda qo'llash orqali olingan birikmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari o'rganish, kompleks birikmalarini sintez qilish va ularning tarkibini, tuzilishini va xossalari o'rganish hamda kompleks hosil bo'lish qonuniyatlarini o'rganish.

Kalit so'zlar: Koordinatsion birikmalar, ligandlar, metal-kompleks hosil qiluvchilar, IQ-spektr, termik analiz, endotermik va ekzotermik effektlar.

Kirish. Hozirgi kunda geteroligandli kompleks birikmalarni sintez qilish, tarkibi, tuzilishi va xossalari o'rganish keng tus oldi. Geteroligandli kompleks birikmalarining koordinatsiya hosil qilish markazini aniqlash, geometrik tuzilishini, tarkibini va xossalari o'rganish ahamiyatlidir. Oraliq metallarning azot tutgan geterohalqali ligandlar, jumladan, 2-amino-1,3,4-tiadiazol bilan koordinatsion birikmalarini o'rganish zamonaviy koordinatsion kimyoning jadal rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol molekulasida ikkita azot atomining mavjudligi tufayli yuqori koordinatsiyalash qobiliyatiga ega. Oraliq metallarning ushbu ligandlar bilan komplekslarining tuzilishidagi xususiyatlari turli omillar, jumladan, metallning tabiati, ligandda o'rinbosarning mavjudligi va uning turi, anionning tabiati bilan belgilanadi. Ushbu omillarni hisobga olish turlicha tuzilish va fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lgan kompleks birikmalarni sintez qilish imkonini beradi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol va glutar kislota bilan Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) va Cr(III) tuzlarining kompleks birikmalarini sintez qilish va ularning tarkibini, tuzilishini va xossalari o'rganish hamda kompleks hosil bo'lish qonuniyatlarini aniqlash ushbu ishning maqsadi hisoblanadi.

Tajriba qismi. Kompleks birikmalar ma'lum [1] metodika bo'yicha sintez qilindi. Unga ko'ra 0,001 mol) 0,118 g glutar kislota (Glu), (0,001 mol) 0,04 g natriy gidroksid (0,001 mol) 0,101 g 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L) va mis(II) xlorid 0,0855 g (0,0005 mol) olindi.

Glutar kislota (Glu) 5 ml 96% li etanolda eritildi, natriy gidroksid va kadmii (II) nitrat 5 ml distillangan suvda eritildi. Dastlab glutar kislotani neytrallashtirish uchun natriy gidroksid quyildi. Uning ustiga 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L) ni quyib aralashtirildi. Eritma rangsiz tiniq tusga kirdi. Aralashma kristallizatsiya uchun olib quyildi. Oradan 3 kun o'tgandan so'ng mayda kristallar tushdi, ular filtrlanib, bir necha bor etanolda yuvildi. Unum = 65 %. $T_{suyuq} = 248^{\circ}\text{C}$

Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II) va Cr(III) xlorid hamda nitrat tuzlari glutar kislota va 2-amino-1,3,4-tiadiazol bilan aralash ligandli kompleks birikmasi shu tarzda sintez qilindi.

Natijalar va ularning tahlili. Sintez qilingan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar: element analiz, IQ-spektroskopiya, termik analiz, elektron diffuz qaytarilish spektrlari yordamida tahlil qilindi. IQ-spektrning kichik chastotali sohasida bevosita metall - ligand bog'larga tegishli yutilish chiziqlari ko'rinadi. Bu yutilishlarni aniqlash katta ahamiyatga ega, chunki ularga M-L qarab bog'ning kuch doimiyliklarini hisoblasa bo'ladi. Lekin ko'p holatlarda M - L bog'ga tegishli yutilish chiziqlarini topish qiyin masala bo'ladi, 650-50 sm^{-1} maydonda ligandlarning deformatsion va tebranma tebranishlariga tegishli yutilish chiziqlari bo'ladi. M - L bog'ga tegishli yutilish chiziqlarini aniqlashda metallning boshqa izotoplarini ishlatish yordam beradi.

Glutar kislotasi va 2-amino-1,3,4-tiadiazol bilan etanol eritmasida Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) va Mn(II)ning tuzi bilan aralash ligandli kompleks birikmalar sintez qilindi, sintez qilingan kompleks birikma uchun ML_2L_2 tarkib aniqlandi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol halqasidagi =N=N= bog'ining simmetrik va assimetrik valent bog'lanish tebranishlari 1011-1038 sm^{-1} da past chastotali sohada aniqlandi, 3396 sm^{-1} da $\nu(\text{NH}_2)$ va C=N bog'i 1615 sm^{-1} sohada, 641-760 sm^{-1} da o'rta intensivlikdagi C-S-C bog'larning harakterli valent tebranishlarining yutilish chiziqlari qayd etildi [2]. Shuningdek, geteroxalqadagi CH bog'ining harakterli valent tebranishlari 2953-2984 sm^{-1} da yuqori chastotali sohada namoyon bo'ldi (1 - rasm) 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L^1) va glutar kislotasi Cu(II) tuzi bilan hosil qilgan aralash ligandli kompleks birikmalarining IQ-spektrlari bilan solishtirilganda C=N bog'ining simmetrik valent tebranishlari 14-20 sm^{-1} , geteroxalqadagi =N=N= bog'ining valent tebranishlari 15-22 sm^{-1} L^1 ligandning IQ spektridagi joylashuviga nisbatan quyi tebranish sohasiga siljiganligi ko'rildi [3]. C-S-C guruhining valent tebranishlari 641-760 chastotada o'zgarmasdan qolgan. Bu yerda geteroxalq ligand markaziy atomga tiadiazol xalqadagi azot atomning juftlashmagan elektron juftlari bilan koordinatsiyada ishtirok etib, donor-aktseptor bog' orqali birikadi degan xulosaga kelish mumkin. Kompleks birikma tarkibida metall atomi ikki yadroli, L^1 molekulasidagi amino guruhga yaqin joylashgan halqadagi 3 azot atomi metall bilan donor-aktseptor bog' orqali bog'langan bo'lib, glutar kislotasi esa karbonil guruhidagi kislorod atomlari bilan ion bog' orqali metall atomi bilan bog'langan. 1-jadvalda va 1-5- rasmlarda aralash ligand asosida sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ-spektri natijalari keltirilgan. 2-amino-1,3,4-tiadiazol va uning metallar bilan komplekslari tebranish spektrlari qator mualliflar tomonidan o'rganilgan [4]. Biroq ularning murakkabligi sababli bu spektrlarni izohlash ma'lum qiyinchiliklar tug'diradi. Adabiyotlar ma'lumotlari tahlilidan turli metallar bilan kompleks birikmalarida 2-amino-1,3,4-tiadiazol bidentantdir, bunda u metall kompleksi markaziy atomiga oltingugurt atomi va aminoguruhdagi azot atomi bilan bog'lanadi [5]. 2-amino-1,3,4-tiadiazolning IQ-spektrida 1531, 1483 va 1316 sm^{-1} da yutish sohalari C-N bog'larining valentli tebranishlari bilan tushuntiriladi [5]. Ushbu tebranishlarga muvofiq keluvchi birikmalar spektrlarida sohalar boshqa doiralarda paydo bo'ladi: yuqori chastotali tarkibiy qismlar past chastotali doira buning teskarisi, yuqori chastotali doiralarga siljiydi. Bu birikmalarda C=N bog'larining qimmatini teng emasligin ko'rsatadi. C-S bog'larining valentli tebranishlari IQ-spektrlarda 813-889 sm^{-1} sohada intensiv chiziqlar paydo bo'lganligi asosiy qiziqish uyg'otdi. Adabiyotlarda bu chiziqlar CS valent tebranishiga xosligi keltirilgan. 2-amino-1,3,4-tiadiazol va uning kompleks birikmalari IQ- yutilish spektrlari taqqoslanganda NH bog'i valent tebranish chastotasi qatori koordinatsiyalanmagan ligandlar bilan taqqoslanganda komplekslar spektrida aralashish kuzatiladi.

1-jadval

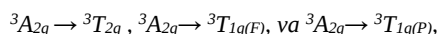
IQ spektrlarining asosiy tebranish chastotalar(sm^{-1})

Birikma	ν_s (C=N)	δ (NH ₂)	ν (COO ⁻)	ν (-N-N)	N (M-N)	N (M-O)
L						
[Zn(L) ₂ (Glu) ₂] · 2H ₂ O	1651	3281	1507	1057	475	553
[Cu(L) ₂ (Glu) ₂] · 2H ₂ O	1688	3226	1523	1065	477	528
[Ni(L) ₂ (Glu) ₂] · 2H ₂ O	1698	3272	1609	1031	459	538
[Co(L) ₂ (Glu) ₂] · 2H ₂ O	1682	3196	1519	1037	477	525
[Mn(L) ₂ (Glu) ₂] · 2H ₂ O	1599	3298	1554	1038	480	576
[Cr(L) ₃ · 3H ₂ O] (Glu) ₃	1596	3197	1532	1038	403	577
[Cd ₂ (L) ₃ (NO ₃) ₃ · 2H ₂ O]NO ₃	1659	3199	1532	1038	439	538

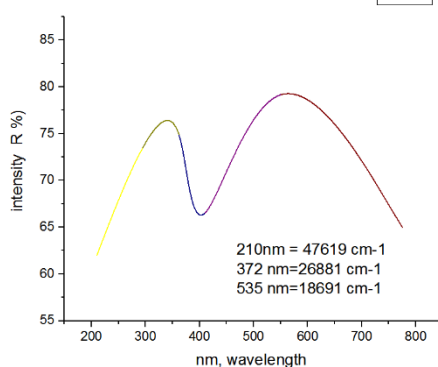
Glutar kislotaning karboksil guruhidagi kislorod atomi bilan ion bog' hosil qilib, markaziy atomning koordinatsion soni 6 ga teng ekanligi o'rganildi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida glutar kislota molekulasidagi kislorod atomi orqali va 2-amino-1,3,4-tiadiazol molekulasidagi oltingugurt va amino guruhdagi azot atomi orqali koordinatsiyaga ishtirok etishi kerak edi, haqiqatdan ham bu atomlarning reaksiyaga uchrashi komplekslarning IQ-spektrida M←N, M←O bog'larining valent tebranishlari 439-477, 525-576 sm^{-1} chastotalarda namoyon bo'lishi bilan tasdiqlandi [6].

Ligand tabiati va sintez qilingan kompleks birikmalarining elektron o'tishlarini, shuningdek Cu(II), Cr(II) va Mn(II) ionlarining oksidlanish darajasini hamda kompleks birikmalarining fazoviy tuzilishini aniq uchun kukun holidagi kompleksdarning DQES o'rganildi. Kompleks ionning rangini beradigan d-d elektron o'tish va Dq (ionning oktaedrik maydonda holatlarga bo'linish energiyasi) orasidagi bog'lanishni oktaedrik tuzilishga ega bo'lgan d – konfiguratsiyadan asosiy holatda 2D term bilan belgilanadi. Oktaedrik maydonda bu term $^2T_{2g}$ va 2E_g holatlarga parchalanadi. Oktaedrik maydonda d^1 va d^6 , d^4 va d^9 -konfiguratsiyali ionlarni termlarga bo'linishi bir xil bo'ladi. Tetraedrik maydonda d^4 va d^9 -konfiguratsiyali ionlar pastda joylashgan T_{2g} va yuqorida joylashgan E_g termlarga parchalanadilar, (d^1 va d^6) - konfiguratsiyali ionlar esa teskari, kam energiyali E_g va ko'proq energiyali T_{2g} - termlarga parchalanadi [7-8].

Oktaedrik tuzilishga ega bo'lgan Cu(II)ning komplekslari uchun (d^9 -konfiguratsiya) Orgel diagrammasiga binoan, uchta elektron o'tishlarni kuzatish mumkin:



Haqiqatda, hamma [Cu(L)₂(Glu)₂ · 2H₂O] tarkibli oktaedrik kompleks birikmaning elektron spektrlarida uchta yutish chizig'i 13900, 17280 va 27570 sm^{-1} dagi intensiv chiziqlar namoyon bo'lgan. 2-rasmlarda kompleks birikmalarining DQES dagi diffuzion qaytarilish chiziqlarining keltirilgan.

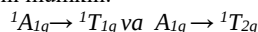
2-rasm. $[\text{Cu}(\text{L})_2 \cdot (\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

3-jadval

Asosiy o'tish chiziqlarning natijalari (cm^{-1})

Kompleks birikma	Geometrik tuzilishi	Asosiy o'tishlar		
		ν_1	ν_2	ν_3
$[\text{Cu}(\text{L})_2 \cdot (\text{Glu})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	oktaedr	13900	17280	27570
$[\text{Cr}(\text{L})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] (\text{Glu})_3$	oktaedr	13440	14706	20000
$[\text{Mn}(\text{L})_2 (\text{Glu})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	oktaedr	14598	17762	28089

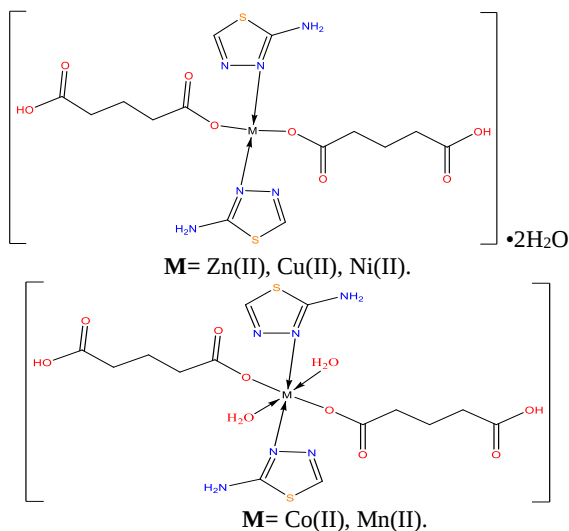
Kichik spinli (t_{2g})⁶ elektron konfiguratsiyaga ega bo'lgan So(III) ning oktaedrik komplekslarida elektronlar bitta singlet A_{1g} termdan boshqa singlet ${}^1T_{1g}$ ${}^1T_{2g}$ termlarga o'tishi mumkin:



Tetraedrik tuzilishga ega bo'lgan komplekslarda simmetriya markazi bo'lmagani uchun, ular Laport bo'yicha tanlash qoidasiga bo'ysunmasligi mumkin. Natijada tetraedrik komplekslarda $d-d$ o'tishlarning jadalligi oktaedrik komplekslarga qaraganda ancha katta bo'ladi.

Yuqori spinli kompleks uchun faqat bitta ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3E_g$ elektron o'tish kuzatiladi. Yuqori spinli kompleks ioni uchun elektron spektrida faqat bitta 12000 cm^{-1} da joylashgan yutilish doirasi bor. Kompleksni zangori rangi shu yutilishdan kelib chiqadi. Kichik spinli komplekslar uchun diagrammaga ko'ra, ikkita ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, va ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ elektron o'tishlarni kutish kerak. Haqiqatda, kichik spinli komplekslarning elektron spektrlarida ikkitadan yutilish doirasi kuzatiladi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarda 2-amino-1,3,4-tiadiazol -metall-glutar kislota L:M:L 2:1:2 nisbatda birikishi aniqlandi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol molekulasidagi azot atomi metall ionlari bilan donor-akseptor bog'langan, glutar kislota molekulasida kislorod atomi ion bog' orqali bog'langan. Sintez qilingan kompleks birikmalar metall tabiatiga bog'liq ekanligi tahlil qilindi.



ADABIYOTLAR

1. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. -Москва. -2012. -С.55.
2. Казицына А.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК и ЯМР-спектроскопии в органической химии. / М.: Высшая школа, 1971.-С.214-234
3. Бёккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009. -С.528. ISBN 978-5-94836-220-5.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. / М.: Мир, 1971. 318 с.
5. Nuralieva G.A., Kadirova Sh.A. Solid state technology, 2020. ISSN: 0038-111X. 63 №6, 360-369.
6. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М. : Мир, 1991. – 445 с
7. Ливер Э.Б. Электронная спектроскопия неорганических соединений: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987.-Т.1.-С.491.
8. Ливер Э.Б. Электронная спектроскопия неорганических соединений: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987.-Т.2.-С.443.