



UDK: 541.49+547.794.3

Shaxnoza KARAJANOVA,

Doktorant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: shaxnozakarajanova@gmail.com

Muxammedaliy ALLANIYAZOV,

Doktorant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

Zulayxo MATMURATOVA,

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

Azim YANGIBAYEV,

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

Batirbay TORAMBETOV,

Dotsent, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: torambetov_b@mail.ru

Shaxnoza KADIROVA,

Professor, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston

E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

BA'ZI 3d-METALLARINING 2-AMINO-5-MERKAPTO-1,3,4-TIADIAZOL VA ETILENDIAMIN BILAN ARALASH LIGANDLI KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiadiazol va etilendiamin (*en*) asosida Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn atsetatlari bilan kompleks birikmalari sintez qilindi va o'rganildi. Olingan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi rentgenofluorescent analizi, energodissipatsion analizli skanerlovchi elektron mikroskop, IK-spektroskopiya, differensial termik va rentgen sturuktur analizlari yordamida aniqlandi. M:L:*en* komplekslarda 1:2:2 nisbatda reaksiyaga kirishishi aniqlandi.

Kalit so'zlar: koordinatsion birikmalar, Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn atsetatlari, 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiadiazol, etilendiamin, termik analiz.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3D-МЕТАЛЛОВ С 2-АМИНО-5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ И ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

Аннотация

Комплексные соединения Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с ацетатами на основе 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола и этилендиамина (*en*) были синтезированы и исследованы. Состав и структура полученных комплексов установлены с использованием рентгенофлуоресцентного анализа, сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что в комплексах соотношение металл:лиганд:*en* (M:L:*en*) составляет 1:2:2.

Ключевые слова: координационные соединения, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, ацетаты, 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадiazol, этилендиамин, термический анализ.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MIXED-LIGAND COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3D METALS WITH 2-AMINO-5-MERCAPTO-1,3,4-THIADIAZOLE AND ETHYLENEDIAMINE

Annotation

Complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn with acetates based on 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and ethylenediamine (*en*) were synthesized and studied. The composition and structure of the obtained complexes were determined using X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy with energy-dispersive analysis, IR spectroscopy, differential thermal analysis, and X-ray diffraction analysis. It was established that the metal-to-ligand ratio (M:L:*en*) in the complexes is 1:2:2.

Keywords: coordination compounds, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, acetates, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, ethylenediamine, thermal analysis.

Kirish. So'nggi yillarda tadqiqotchilar azot va oltingugurt saqllovchi geterotsiklik ligandlar asosidagi metallokompleks birikmalarni sintez qilish hamda ularning fizik-kimyoviy va biologik xossalarni o'rganishga alohida e'tibor qaratmoqdalar. Geterotsiklik birikmalar asosida olingan, avvaldan ma'lum bo'lgan dori vositalariga yangi funksional guruhlarni kiritish hamda ularning biologik faollikka ta'sirini o'rganish zamonaviy kimyoning dolzarb vazifalaridan biri hisoblanadi.

Tiadiazol tarkibidagi oltingugurt atomi ushbu birikmalarga lipofil xossalar beradi, bu esa ularning biologik membranalar orqali o'tuvchanligini ta'minlaydi. Tiadiazol hosilalari orasida bronxolitik, yallig'lanishga qarshi, og'riq qoldiruvchi, antioksidant, antivirus, antibakterial va boshqa turdagi biologik faollikka ega birikmalar mavjudligi ma'lum.[1-5]

Etilendiaminning bidentat ligand sifatida xususiyati ayniqsa muhim bo'lib, u metall markaziga ikki donor atom orqali birikadi va natijada besh a'zoli xelat halqalar hosil qiladi. Bunday komplekslar yuqori termodinamik va kinetik barqarorlikka ega bo'lib, katalitik jarayonlarda hamda biologik tizimlarda keng qo'llaniladi. So'nggi yillarda 3d-metallar (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) tuzlari bilan etilendiamin asosida hosil qilingan komplekslarning tuzilishi, spektral xossalari va reaksiya qobiliyati keng o'rganilmoqda [6]. Xususan, ushbu ligand asosida sintez qilingan kompleks birikmalar antimikrob, antifungal va antioksidant

xususiyatlarga ega ekanligi aniqlangan. Bu esa ularni farmatsevtika va tibbiyot sohalarida istiqbolli modda sifatida ko'rib chiqish imkonini beradi [7,8].

Ushbu ishning maqsadi 2-amino-5-etiltio-1,3,4-tiadiazol (L) va etilendiammin (*en*) asosida Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) atsetatlarining yangi kompleks birikmalarini sintez qilish metodikasini ishlab chiqish, ularning tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida o'rganishdan iboratdir.

Tajriya qisim. Tadqiqot ishida ligand sifatida 2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiadiazol va qo'shimcha ligand sifatida etilendiammin qo'llanildi. Kompleks birikmalar sintezi uchun kobalt(II), nikel(II), mis(II) va rux(II) ning asetat tuzlari kristallogidrat holatda ishlatildi. Barcha reagentlar Sigma-Aldrich kompaniyasidan xarid qilindi va qo'shimcha tozalashsiz bevosita ishlatildi.

Kompleks birikmalar sintezi. ruh atsetat 0,219 g (0,001 mol) va L 0,266 g (0,002 mol) 1:2 mol nisbatda alohida 20 ml metanolda eritildi, aralashtirildi va 30 daqiqa xona temperaturasida magnitli aralashtirgichda aralashtirib qo'yildi va sovuq sharoitda 20 daqiqa saqlandi, keyin normal shroitda o'tkazilib ustiga 0,002 mol 2 ml etilendiammin tomchilatib qo'shildi, 40 daqiqa aylantirib qo'yildi, filtrirlandi va tiniq eritma kristallanishga qoldirildi. Olingan kompleks birikmaning o'nimi 58% ni tashkil qiladi, suyuqlanish harorati 193 °C.

Xuddi shu usul asosida Co(II), Ni(II) va Cu(II)ning asetatlari bilan ham kompleks birikmalar sintez qilindi.

Unumlar, suyuqlanish haroratlari hamda elementar tahlil natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval. Sintez qilingan kompleks birikmalarning xarakteristikasi

Birikmalar	Rangi	Unum,%	T _{suyuq} °C	C% Topilga/ hisoblangan	N% Topilgan/ hisoblangan	S% Topilgan/ hisoblangan	M% Topilgan/ hisoblangan
[NiL ₂ (En) ₂]	Och yashil	41	197 °C (parchalanish bilan)	34,83/34,4	2,07/1,81	13,28/16,91	20,96/19,6
[CuL ₂ (En) ₂]	Och yashil	66	250°C (parchalanish bilan)	40,66/41,5	2,48/2,56	13,82/17,99	21,04/13,6
[CoL ₂ (En) ₂]	Jigar rang	52	240°C (parchalanish bilan)	45,96/46,2	2,18/2,56	17,48/17,98	12,23/12,6
[ZnL ₂ (En) ₂]	Jigar rang	58	192°C	45,80/46,2	2,91/2,56	18,54/17,98	12,54/12,6

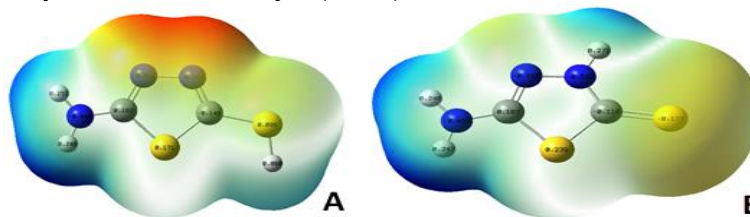
Struktur tadqiqot usullari. Ligandning reaksiyon qobiliyatini kvant-kimyoviy hisoblash DFT/B3LYP usuli asosida 6-311G(d,p) bazis to'plamidan foydalangan holda amalga oshirildi.

Olingan kompleks birikmalardagi azot, oltingugurt va metall miqdorlari skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM EVO MA 10, Zeiss) hamda energiya dispersiyali rentgen spektroskopiyasi (EDX) usullari orqali aniqlandi. Rentgen-fluorestsent tahlil "Rigaku NEX CG EDXRF" qurilmasi yordamida bajarildi.

Birikmalarning infraqizil (IQ) yutilish spektrlari 400–4000 sm⁻¹ diapazonda Shimadzu IRTracer-100 spektrofotometrida qayd etildi.

Termogravimetrik tahlillar K-tipli termoparalar (Low RG Silver) va alyuminiy oksidli tigel yordamida "Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG" (Germaniya) qurilmasida o'tkazildi. Barcha o'lchovlar inert azot muhitida, 50 ml/min oqim tezligida amalga oshirildi. Qizdirish harorati 20–800 °C oralig'ida bo'lib, qizdirish tezligi 5 °C/min ni tashkil etdi.

Natijalar muhokamasi. Ligand molekulasida elektron zichlik taqsimoti xarakterini hamda kompleks hosil qiluvchi atom bilan koordinatsiyalanishi mumkin bo'lgan donor atomlardagi effektiv zaryadlarni aniqlash maqsadida ligandning reaksiyon qobiliyati kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblab chiqildi (1-rasm).



1-rasm. DFT/B3LYP usuli va 6-311G(d,p) bazis to'plami asosida hisoblangan ligandning tiol (A) / tion (B) tautomerik geometrik tuzilishlari, molekulyar elektrostatik potentsiali (MEP) hamda zaryadlar effektiiv taqsimoti

Ko'rsatilgan hisoblash natijalarida minimal hosil bo'lish energiyasi tion-tiol tautomeriya holat imkoniyatlari bo'yicha aniqlandi. Ligand molekulasidagi tiol holatining hosil bo'lish energiyasi (2-jadval) past ekanligi, ligandning tion formasining barqarorligidan dalolat beradi.

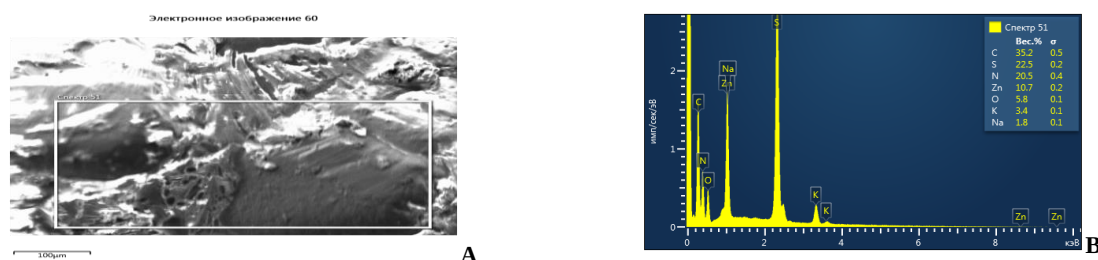
2-jadval. Ligandning tautomer shakllarining hosil bo'lish energiyalari

Usul	Ligandlar	E (Hartrees)
DFT /B3LYP/ 6-311 G (d, p)	Tiol tautomer	-1038.701536
	Tion tautomer	-1038.748062

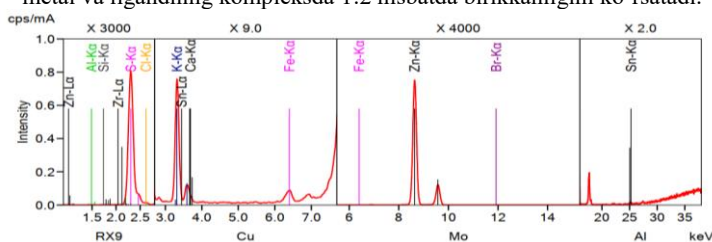
Ligand uchun donor atomlardagi zaryadlarning qiymati bo'yicha geterotsiklik molekuladagi eng katta manfiy zaryad tion tautomerik shaklida imin guruhidagi azot atomida (-0.223 Hartree) aniqlanganligi ko'rinadi (2-rasm). Bu esa kompleks hosil qilishda potentsial pentadentatlik qiladigan L ligandning halqadagi uchunchi azot orqali donorlik qilishini ko'rsatadi.

SEM va energiya dispersiyali tahlil ma'lumotlariga asoslanib, organik ligand bilan metall ionlarining kompleks hosil qilishi EDX spektrida metallga tegishli bir nechta cho'qqilarning aniqlanishi bilan tasdiqlanadi (3-rasm).

3-rasm. [ZnL₂(en)₂] kompleks birikmasining mikrostrukturasi (a) va EDX diagrammasi (b)

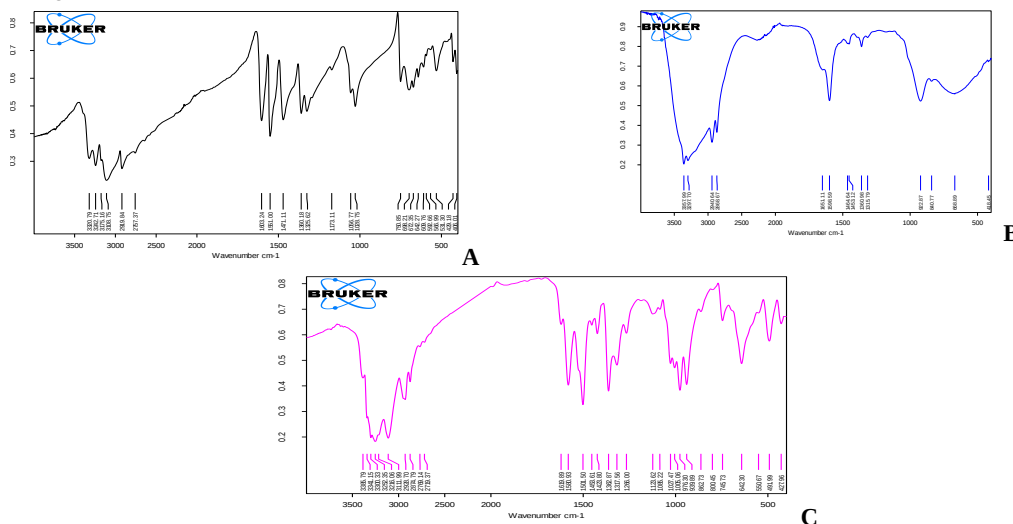


Sintez qilingan kompleks birikmalar Rengenofluoretsent yordamida o'rganildi, 4-rasmda $[ZnL_2(en)_2]$ kompleksining rentgen-fluoretsent tahlili natijalari keltirilgan bo'lib, Zn:S elementlar tartibi 1:2 nisbatlarga to'g'ri kelish natijalari berilgan. Bu metal va ligandning kompleksda 1:2 nisbatda birikkanligini ko'rsatadi.



4-rasm. $[ZnL_2(en)_2]$ kompleksining Rengenofluoretsent diagrammasi

Sintez qilingan Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II)ning atsetatli kompleks birikmalarida 2-amino-5-merkapt-1,3,4-tiadiazol va etilendiammin bilan koordinatsiya markazlarini aniqlash maqsadida ularning yutilish spektrlari IQ-spektroskopiya usuli yordamida o'rganildi. 5-rasm.



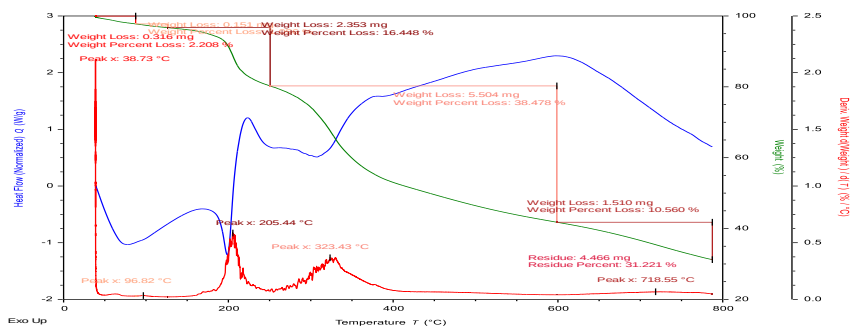
5-rasm. Ligand (A) va en (B) asosida olingan $[ZnL_2(en)_2]$ (C) kompleksining IQ spektrlari

Kompleksning IQ spektrlarini erkin ligandlarning IQ spektri bilan taqqoslash shuni ko'rsatdiki, L molekuladagi NH_2 funksional guruhiga tegishli deformatsion (δ) tebranish chastotasi 1551 cm^{-1} bo'lsa, EDA da 1598 cm^{-1} sohada, hosil bo'lgan kompleks birikmada esa 1501 cm^{-1} ga (50 cm^{-1}) farq bilan siljiganini ko'rsatdi. Ushbu guruhning valent (ν_s) tebranish chastotasi erkin ligandda 3320 cm^{-1} sohadan 3300 cm^{-1} ga o'tganligini ko'rishimiz mumkin. Shuningdek L-ning $-C=N-$ bog'larining valent (ν_s) tebranish chastotasi 1603 cm^{-1} dan 1580 cm^{-1} sohaga o'zgarib, bu azometin guruhidagi azot atomining metal atomiga koordinatsiyada ishtirok etishini ko'rsatadi. Kompleksning IQ-spektrida, ligand spektridan farqli o'laroq, N-M bog'ning intensiv tebranishlariga taalluqli yangi chiziqlar 491 cm^{-1} sohada qayd etilgan. [9-10]. Ligand va komplekslarga tegishli xarakterli yutilish qiymatlari 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval. Ligand va en asosidagi komplekslarning IQ-spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (cm^{-1})

Birikmalar	$\nu(NH_2)$	$\nu(C=N)$	$\nu(=N-N=)$	$\nu(C=S)$	ν_s azometin ($C=N$)	$\nu(N-M)$
L	1551	1603	1022	750	1614	-
en	1598	-	-	-	-	-
$[NiL_2(en)_2]$	1432	1388	1013	724	1621	419
$[CuL_2(en)_2]$	1397	1296	1008	809	1627	413
$[ZnL_2(en)_2]$ (kristal)	1501	1580	1007	710	1599	491
$[CoL_2(en)_2]$	1387	1276	1026	810	1627	443

Sintez qilingan aralash ligandli Zn(II) kompleksining termik barqarorligi haqida malumotga ega bo'lish uchun termik parchalanish xususiyatlari o'rganildi. Bu kabi tadqiqotlar kompleks birikmalardagi termik parchalanish tabiati va termik barqarorligi haqida muhim malumotlar beradi. $[ZnL_2(en)_2]$ kompleksining termogrammasi 6-rasmda keltirilgan.

6-rasm. $[Zn(L)_2(en)_2]$ kompleksining termogrammasi

Kompleks namunasining DTA egri chiziqlari 170, 220, 380, 600°C larda to'g'ra ekzotermik effektlar va 80, 200, 250, 310°C larda to'rtta endotermik effektlar bilan xarakterlanadi. TGA egri chizig'i termik parchalanishning quydagi sxemaga ega. Boshlang'ich parchalanish 100°C da boshlanib, 250°C gacha davom etadi. Bu bosqichda ligand massasi yo'qolishi kuzatiladi. Hisoblanadigan massa yo'qotilishi (58,4%) amalda kuzatilgan massa yo'qotilishi (55,6%) bilan mos kelishi aniqlandi. Ikkinchi bosqich 300°C da boshlanib, 600°C da *en* ligand massasi yo'qolishi kuzatiladi. 600°C dan 790°C gacha esa ruh oksidiga tog'ri keladi. Ruh uchun hisoblangan massa (18%) va amalda aniqlangan massa miqdoriga (20%) tog'ri keladi.

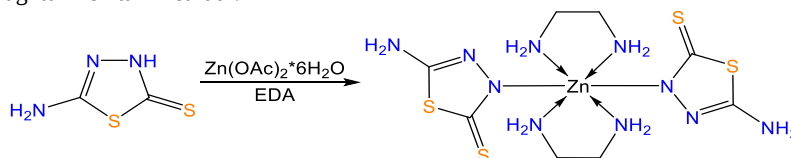
Termik analiz ma'lumotlari issiqlik effekti tabiati, birikmaning termik parchalanish holati, effektlarning temperatura intervallari va ularning tabiati va effektlar intervalida massa yo'qotishning foizlari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval. Sintez qilingan birikmaning termik analiz natijalari

Birikma formulasi	Termoeffekt-larning temperaturasi °C	Effekt tabiati	Massa yo'qotish, %		Termoliz maxsuloti tarkibi
			Topildi	Hisoblendi	
$[Zn(L)_2(en)_2]$	170	Ekzo	72,6	73,4	Termoliz maxsuloti ZnO 20 %
	220	Ekzo			
	380	Ekzo			
	600	Ekzo			
	80	Endo			
	200	Endo			
	250	Endo			
	310	Endo			

Xulosa. Tarkibi (M:L:en = 1:2:2) Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn atsetat tuzlarining 2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiadiazol geterosiklik ligandi va etilendiammin asosida 4 ta yangi kompleks birikmalarining sintez metodikasi ishlab chiqildi. Bunda polidentat ligand asosan monodentat xususiyat namoyon etib, metal kationlari bilan oktaedrik tuzilishli neytral kompleks birikmasini hosil qiladi.

SEM va EDX, rentgen-fluorestsent, termik va IQ-spektroskopik tahlillar natijalariga asoslanib, sintez qilingan kompleks birikmalar uchun quyidagi tuzilish taklif etiladi:



ADABIYOTLAR

- Abdel-Wahab B. F., Abdel-Aziz H. A., Ahmed E. M. Synthesis and antimicrobial evaluation of some 1,3-thiazole, 1,3,4-thiadiazole, 1,2,4-triazole, and 1,2,4-triazolo[3,4-b][1,3,4]-thiadiazine derivatives including a 5-(benzofuran-2-yl)-1-phenylpyrazole moiety // Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly, 2008.-140(6), 601–605.
- Казиишвили Ю.Г. Демидова М.А. Исследование аналгетической активности новых производных тиадиазола // Современные проблемы науки и образования. 2012. - № 6, URL: www.science-education.ru/106-7306.
- Joseph A., Shah C. S., Kumar S. S., Alex A. T., Maliyakkal N., Moorkoth S., & Mathew J. E. Synthesis, in vitro anticancer and antioxidant activity of thiadiazole substituted thiazolidin-4-ones // Acta Pharmaceutica, 2013.-63(3), 397–408.
- Altıntop M.D., Sever B., Özdemir A., Ilgin S., Atlı Ö., Turan-Zitouni G. & Kaplancıklı Z.A. (2018). Synthesis and Evaluation of a Series of 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Potential Anticancer Agents // Anticancer Agents Med Chem. 18, 1606-1616.
- Karaburun A., Acar Çevik U., Osmaniye D., Sağlık B., Kaya Çavuşoğlu B., Levent S., Kaplancıklı Z. Synthesis and Evaluation of New 1,3,4-Thiadiazole Derivatives as Potent Antifungal Agents // Molecules, 2018.-23(12), 3129.
- Khan M.I., Ahmad S., et al. Transition metal complexes of ethylenediamine: synthesis, spectral studies and antimicrobial activity // Inorganica Chimica Acta. – 2020. – Vol. 509. – P. 119712.
- Abdel-Rahman L.H., Abu-Dief A.M. New trends in metal complexes of ethylenediamine: structure and applications // Applied Organometallic Chemistry. – 2022. – e6543.
- Singh K., Barwa M.S., Tyagi P. Coordination behavior of ethylenediamine and its complexes: recent advances // Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Vol. 72. – P. 1–20.
- Казиишвили А.А., Куллетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Книга по Требованию. – 2013. – 264 с.
- Kadirova S.A., Ishankhodzhaeva M.M., Parpiev N.A., Karimov Z., Tozhiboev A., Tashkhodzhaev B. A five-coordinate complex of copper chloride with 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole // Russian Journal of General Chemistry. – 2007. – V. 77(10). – P. 1799–1801.