



UDK: 544.142.2:547.863:543.42

Maftuna USMANOVA,
Stajyor, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
E-mail: maftuna0497@mail.ru,
Gulchehra ABDULLAEVA,
Katta o'qituvchi, PhD, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
Surayyo RAZZOQOVA,
Dotsent, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
E-mail: razzokova@89mail.ru,
Shaxnoza KADIROVA,
Professori, k.f.d., O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
ORCID ID 0000-0002-0084-7653

PhD A.Normamatov taqrizi asosida

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF THE COMPLEX COMPOUND FORMED BY COBALT(II) CHLORIDE WITH THE 2-AMINO-5-CHLOROBENZOXAZOLE LIGAND

Annotation

This study developed a targeted method for the synthesis of a new coordination compound with the composition $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ based on cobalt(II) chloride and the 2-amino-5-chlorobenzoxazole ligand in an ethanolic medium (at a molar ratio of 1:2) (reaction yield 76%, Tm.p. = 115–117 °C. The composition, structure, and physicochemical properties of the synthesized complex were comprehensively investigated using infrared (IR) spectroscopy, thermal analysis (TGA/DTA), scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). According to the results of the IR spectral analysis, the stretching vibration frequency of the azomethine C=N group was found to shift toward the lower-frequency region compared with the free ligand, indicating coordination of the ligand to the central Co(II) ion through the endocyclic nitrogen atom. The thermal analysis (TGA/DTA) data demonstrated the thermal stability of the complex up to 200 °C, as well as the multistage nature of its decomposition. The SEM-EDS microanalysis results confirmed the homogeneous distribution of all elements (Co, Cl, C, N, O) in the sample and indicated that the investigated sample represents a new coordination compound rather than a mechanical mixture.
Keywords: coordination compounds, cobalt(II), 2-amino-5-chlorobenzoxazole, IR spectroscopy, TGA/DTA, SEM-EDS, surface morphology.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ, ОБРАЗОВАННОГО ХЛОРИДОМ КОБАЛЬТА(II) С ЛИГАНДОМ 2-АМИНО-5-ХЛОРБЕНЗОКСАЗОЛОМ.

Аннотация

В данном исследовании разработан целенаправленный метод синтеза нового координационного соединения состава $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ на основе соли хлорида кобальта(II) и лиганда 2-амино-5-хлорбензоксазола в этанольной среде (при мольном соотношении 1:2) (выход реакции 76%, Тпл.=115–117 °С. Состав, строение и физико-химические свойства синтезированного комплекса были всесторонне исследованы с использованием методов ИК-спектроскопии, термического анализа (TGA/DTA), а также сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM-EDS). Согласно результатам ИК-спектрального анализа, установлено, что частота валентных колебаний азометиновой группы C=N смещается в низкочастотную область по сравнению со свободным лигандом, что свидетельствует о координации лиганда с центральным ионом Co(II) через эндоциклический атом азота. Данные термического анализа (TGA/DTA) показали термическую устойчивость комплекса до 200 °C, а также многостадийный характер его разложения. Результаты микроанализа SEM-EDS подтвердили однородное распределение всех элементов (Co, Cl, C, N, O) в образце и свидетельствуют о том, что исследуемый образец представляет собой новое комплексное соединение, а не механическую смесь.

Ключевые слова: координационные соединения, кобальт(II), 2-амино-5-хлорбензоксазол, ИК-спектроскопия, TGA/DTA, SEM-EDS, морфология поверхности.

KOBALT(II) XLORIDINING 2-AMINO-5-XLORBENZOKSAZOL LIGANDI BILAN HOSIL QILGAN KOMPLEKS BIRIKMANI SPEKTROSKOPIK TAHLILI.

Annotatsiya

Ushbu tadqiqotda kobalt(II) xlorid tuzining 2-amino-5-xlorbenzoksazol ligandi bilan etanoli muhitda (1:2 molyar nisbatda) $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ tarkibli yangi koordinatsion birikmasini maqsadli sintez qilish usuli ishlab chiqildi (reaksiya unumi 76%, Tsuyuq=115–117°C. Sintez qilingan kompleksning tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari IQ-spektroskopiya, termik tahlil (TGA/DTA) hamda skanerlovchi elektron mikroskopiya va energodispersion rentgen spektroskopiyasi (SEM-EDS) usullari yordamida har taraflama o'rganildi. IQ-spektral tahlil natijalariga ko'ra, azometin C=N guruhining valent tebranish chastotasi erkin ligandga nisbatan quyi chastotali sohaga siljiganligi aniqlandi, bu esa ligandning markaziy Co(II) ion bilan endotsiklik azot atomi orqali koordinatsiyalanganligini isbotlaydi. Termik tahlil (TGA/DTA) ma'lumotlari kompleksning 200 C gacha termik barqarorligini hamda uning parchalanishi ko'p bosqichli xarakterga ega ekanligini ko'rsatdi. SEM-EDS mikroanaliz natijalari esa namunada

barcha elementlarning (Co, Cl, C, N, O) bir jinsli taqsimlanishini va mexanik aralashma emas, balki yangi kompleks birikma ekanligi tasdiqladi.

Kalit so'zlar: Koordinatsion birikmalar, kobalt(II), 2-amino-5-xlorbenzoksazol, IQ-spektroskopiya, TGA/DTA, SEM-EDS, sirt morfologiyasi.

Kirish. Hozirgi kunda zamonaviy koordinatsion birikmalar kimyosi fanning muhim yo'nalishlaridan biri, yangi geterohalqali birikmalar asosidagi metallkompleks birikmalarni maqsadli sintez qilish, biologik va fizik-kimyoviy xossalarini har tomonlama o'rganishdan iborat bo'lib, bu ularning xossalarini xilma-xilligi va yuqori ilmiy-amaliy ahamiyati bilan bog'liq hisoblanadi. Metallkomplekslar kimyosining ustuvor muammolaridan biri, oldindan belgilangan xossa va elektron tuzilishga ega bo'lgan ayrim metall ionlarini yangi ligandlar bilan maqbul sintez usullarini ishlab chiqishdir. Shuning uchun, bir nechta geteroatomlarni o'z ichiga olgan geterohalqalarga ega bo'lgan oksazol va oksadiazol hosilalari alohida qiziqish uyg'otmoqda. Ushbu geterohalqali birikmalar hosilalaridan so'ngi 10 yilliklarda yangi biologik faol moddalarni sintez qilishda qo'llanilmoqda, jumladan, oksazol birikmalari keng biologik faol xossalarga ega ekanligi qayd etilgan bo'lib, ular yallig'lanishga qarshi, og'riq qoldiruvchi, antibakterial, zamburug'larga qarshi, gipoglikemik, antiproliferativ, antituberkulyoz, semizlikka qarshi, antioksidant, antiprogesteron, prostasiklin retseptorlari antagonistlari, T-tipli kalsiy kanali blokatorlari va transtiretinning patologik oqsil depozitlari kabi xossalari aniqlangan. Farmatsevtika sanoatida ko'plab dori vositalarining tarkibiy qismini oksazol hosilalari tashkil etadi; xususan, qandli diabetga qarshi dorilar kabi birikmalar o'zining yuqori biologik faolligi bilan ajralib turuvchi geterosiklik tizimli farmakoforlar sirasiga kiradi, ditazol (trombosit agregatsiyasi ingibitori), tirozinkinaza ingibitori va oksaproz (COX-2 ingibitori). Oksazol hosilalari o'zining noyob elektron va strukturaviy xususiyatlari tufayli yuqori samarali antioksidantlar, optik fotosensibilizatorlar, lyuminescent bo'yoqlar hamda metallar korroziyasi ingibitorlarini sintez qilishda muhim ahamiyat kasb etib, zamonaviy materialshunoslik va amaliy kimyo sohasidagi tadqiqotchilarning doimiy qiziqish markazida bo'lib kelmoqda. Oksazol hosilalari qishloq xo'jaligida gerbitsidlar, fungitsidlar, defoliantlar va boshqalar sifatida qo'llaniladi.

Bitta birikma tarkibida geterohalqa va oraliq metall ionlarining uyg'unlashuvi foydali xossalarning majmuasiga ega bo'lgan metallkomplekslarni sintez qilish imkonini beradi. Oraliq metallarining ko'pfunksional oksazol va oksadiazol unumlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalari nafaqat keng amaliy ahamiyati, balki bionoorganik kimyodagi fundamental jarayonlarni modellashtirish imkoniyati bilan ham tavsiflanadi. Xususan, metall ionlari va azot tutuvchi geterohalqali ligandlar ishtirokidagi biologik tizimlarni o'rganish zamonaviy kimyoning ustuvor yo'nalishlaridan biri hisoblanadi.

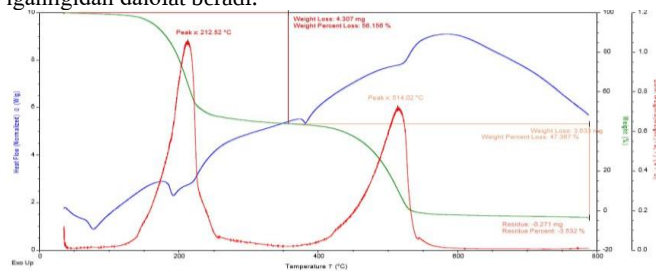
Tadqiqot maqsadi. Ayrim d-metall tuzilarining 2-amino-5-xlorbenzoksazol bilan yangi kompleks birikmalarini sintez qilish, ularning kristall va molekulyar tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilish, geterosiklik ligandlardagi o'rinbosarlar, atsidoligandlar va metall ionlari tabiatining kompleks hosil bo'lish qonuniyatlariga hamda xossalari ta'sirini baholash orqali yuqori biologik faollikka ega bo'lgan komplekslarni aniqlashdan iborat.

Dolzarbliigi: Bugungi kunda dunyoda ko'krak saratoni hamda boshqa onkologik kasalliklarni davolash uchun farmatsevtika amaliyotida keng qo'llaniladigan, yuqori samaradorlikka va kam zaharli xususiyatlarga ega bo'lgan yangi avlod koordinatsion birikmalarini sintez qilish hamda ularning asosida dori vositalarini yaratishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Oksazol asosidagi geterohalqali ligandlarning biogen d-metallar bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalarini kuchli sinergetik ta'siri, antioksidantlik xususiyatlari hamda ko'krak saratoni va yallig'lanishga qarshi selektiv faolliklari katta amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonning yetakchi olimlari tomonidan koordinatsion birikmalar kimyosining fundamental tadqiqotlari doirasida oldindan belgilangan xossalarga ega yangi komplekslarni sintez qilish imkonini beruvchi "tarkib-tuzilish-xossa" tizimidagi qonuniyatlarni aniqlashga qaratilgan izlanishlar olib borilmoqda. Shu nuqtai nazardan, d-metallarning geterohalqali ligandlar bilan hosil qiladigan komplekslarini kimyoviy bog'lanish tabiati, o'ziga xos fazoviy tuzilishi hamda amaliy ahamiyati bilan koordinatsion kimyoning eng rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Ayniqsa, ko'pfunksional va polidentat geterohalqali ligandlar molekularidagi donor markazlarning raqobatdosh koordinatsiyasini o'rganish nafaqat fundamental kimyo muammolarini hal etishda, balki tibbiyot, farmatsevtika va xalq xo'jaligi uchun ham muhim ilmiy ahamiyat kasb etadi.

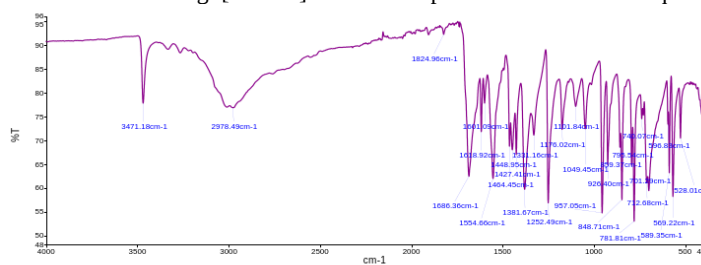
Asosiy qisim: Kobalt(II) xloridning 2-amino-5-xlorbenzoksazol bilan metallkompleks birikmasi sintez usuli: tubi dumaloq kolbaga 2,0 mmol (168.58 g) 2-amino-5-xlorbenzoksazol va 1,0 mmol (0,6492 g) suvsiz CoCl_2 solinib, 25,0 ml etanolda eritildi. Reaksiya aralashma teskari sovutkich ostida, 80–85°C haroratda 2,0 soat davomida qaynatildi. Natijada hosil bo'lgan och ko'k rangli eritma xona haroratigacha sovutildi va Shott filtri orqali filtrlandi. Filtrat kristallanish uchun ochiq havoda sekin bug'latishga qoldirildi. To'rt sutkadan so'ng eritmadan hosil bo'lgan ko'k rangli kristallar filtrlab olindi va o'zgarmas massaga kelguncha quritildi. Reaksiya unumi 76% ni, mahsulotning suyuqlanish harorati $T_{\text{suyluq}} = 115\text{--}117^\circ\text{C}$ ni tashkil etdi.

Sintez qilingan 2-amino-5-xlorbenzoksazol asosidagi kompleks birikmalarining termik barqarorligini baholash va ularning tarkibiy tuzilishini tasdiqlash maqsadida derivatografik tahlillar amalga oshirildi. Sintez qilingan $[\text{CoCl}_2]$ kompleksining termik destruksiya ko'p bosqichli xarakterga ega bo'lib (3.14-rasm,a), moddaning 200°C gacha termik barqaror ekanligini ko'rsatadi. Derivatogrammaga ko'ra, parchalanishning birinchi bosqichi 212,52°C dagi endotermik effekt bilan tavsiflanadi (massa yo'qotilishi 56.156%). Ikkinchi bosqich 514,02°C haroratda kechib, organik ligandlarning to'liq parchalani-shi va uchuvchan mahsulotlarning ajralib chiqishi bilan yakunlanadi. 500-600°C dan yuqori haroratda xloridlar ko'pincha barqaror bo'lmaydi va havo atmosferasida metallo-oksidlarga aylanadi. Tajriba oxirida qolgan 3,532% miqdordagi barqaror qoldiq metallning oksid shaklidagi birikmasi hosil bo'lganligidan dalolat beradi.

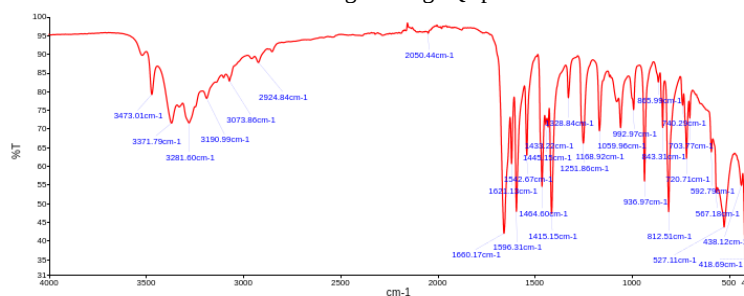


[CoCl₂] kompleks birikmasining derivatogrammasi

Ko'pfunksional ligandning koordinatsion markazlarini aniqlash maqsadida, sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektroskopik tahlili o'tkazildi. Tadqiqot doirasida 2-amino-5-xlorbenzoksazol hamda oraliq metallarining Co(II), xloridli tuzni asosida etanol-suvli muhitida L:M=2:1 nisbatdagi $[ML_2X_2]$ tarkibli kompleks birikmalar sintez qilindi.(bu yerda $X=Cl^-$).



1-Rasm. Ligandning IQ spektri



2-Rasm $[CoLCl_2]$ kompleksining IQ spektri

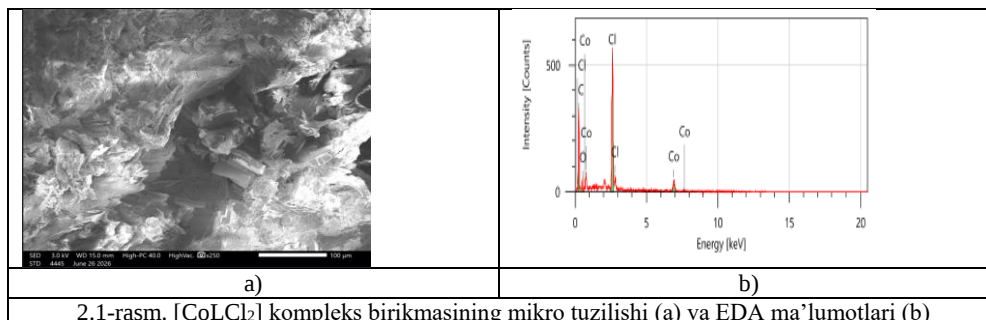
2-amino-5-xlorbenzoksazol molekulasida tarkibidagi C=N, C-N, NH₂, C-O va aromatik C-H funksional guruhlar IQ-spektroskopiyada xarakterli valent tebranishlarni namoyon etishi bilan muhim ahamiyatga ega. Ligandning IQ-spektrida oksazol halqasidagi C=N bog'ining simmetrik valent tebranishlari 1481 cm⁻¹ sohasida, asimmetrik tebranishlari esa 1562 cm⁻¹ sohasida kuzatiladi. Benzol halqasidagi C-H bog'larining valent tebranishlari 2520-2756 cm⁻¹ oralig'ida turli intensivlikdagi yutilish chiziqlarini hosil qiladi. Imin guruhlariga xos bo'lgan valent tebranishlar esa 3028-3375 cm⁻¹ sohasida keng intensiv chiziqlar ko'rinishida aks etadi.

Metall tuzining 2-amino-5-xlorbenzoksazol bilan hosil qilgan kompleks birikmalari IQ-spektrlarida xarakterli o'zgarishlar kuzatildi. 2-amino-5-xlorbenzoksazol asosidagi komplekslarda C=N, N-H guruhlariga tegishli yutilish chiziqlarining qo'shilganligi, shuningdek ayrim spektrlarda bu yutilish chiziqlarining qisqarishi va yoyilishi kuzatildi. Erkin ligand va komplekslar spektrlarini qiyosiy tahlil qilish natijasida C=N bog'ining simmetrik va asimmetrik valent tebranishlarida xarakterli siljishlar aniqlandi. Kompleks IQ-spektridagi C=N guruhining valent tebranish chastotalari 1591-1500 cm⁻¹ sohalarda kuzatilgan, erkin liganddagi (L) C=N guruhining valent tebranish chastotalariga nisbatan $\Delta=4-62$ cm⁻¹ qiymatida quyi chastotali sohaga siljigan. Bu o'z navbatida ligandlarning markaziy ion bilan koordinatsion bog' hosil qilish jarayonida, metall ion ligandlar molekulasidagi endotsiklik azot atomi bilan koordinatsion bog' hosil qilganini isbotlaydi.

Kompleks spektrining 3375–3240 cm⁻¹ sohasidagi yutilish chiziqlari NH₂ guruhining xarakterli simmetrik va asimmetrik valent tebranishlariga (ν_s va ν_{as}) taalluqlidir. Tahlil qilingan IQ-spektrda 3473.0-3190.99cm⁻¹sohadagi yutilish chiziqlari vodorod bog'lanishli –OH hamda amin va amid guruhlarining N-H valent tebranishlariga, 3073.86 cm⁻¹ va 2924.84 cm⁻¹ cho'qqilari mos ravishda aromatik Ar-H va alifatik C-H bog'lar tebranishiga, 1660.17 cm⁻¹ dagi yuqori intensivli cho'qqi karbonil (C=O, Amid I) va azometin C=N guruhlariga, 1596.31 cm⁻¹ oraliq aromatik C=C hamda -NH (Amid II) tebranishlariga, 1328.84 - 1108.92 cm⁻¹ C-N va C-O valent tebranishlariga, hamda 936.97-703.77 cm⁻¹ oralig'i aromatik halqaning tekislikdan tashqari C-H deformatsion tebranishlariga to'g'ri keladi.

Dunyo amaliyotida moddalar tarkibini tadqiq etish, yuqori aniqlikdagi ma'lu-motlar olish va natijalarning ishonchligini ta'minlashda skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) tahlilidan keng foydalaniladi.

Sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibidagi azot va kislorod, metallarning miqdoriy ulushlari SEM-EDS hamda rentgenfluoroesent tahlil usullari yordamida aniqlandi. SEM-EDS tahlili natijalariga ko'ra, metall ionning organik ligand bilan koordinatsiyalanishi ligandning mikrotuzilishida xarakterli o'zgarishlarni yuzaga keltirishi aniqlandi. Xususan, SEM-EDS spektrlarida



2.1-rasm. $[CoLCl_2]$ kompleks birikmasining mikro tuzilishi (a) va EDA ma'lumotlari (b)

Olingan kompleks birikmaning yuza morfologiyasi va elementar tarkibi skanerlovchi elektron mikroskopiya va unga bog'liq energiodispersion rentgen mikroanalizi (SEM-EDX) usulida namunani o'rganildi. Tekshirilgan barcha sohalarning EDX spektrlarida kobalt, xlor, uglerod va kislorod atomlariga xos xarakterli chiziqlar bir vaqtning o'zida qayd etildi. Ushbu

elementlarning barcha nuqtalarda barqaror nisbatlarda takrorlanishi markaziy metall ioni va xlorid-ionlarining ligandning organik qismi bilan bir yaxlit kristall fazada birlashganligini, ya'ni mexanik aralashma emas, balki yangi kompleks hosil bo'lganligini tasdiqlaydi.

Xulosa. Tadqiqot davomida barcha tajribalar zamonaviy tahlil usullari va yuqori aniqlikdagi qurilmalar yordamida amalga oshirildi. Reagentlarni tozalash va tayyorlash jarayonlari laboratoriya standartlariga to'liq muvofiq ravishda bajarildi.

2-amino-5-xlorbenzoksazol asosida yangi geterohalqali ligand va uning Co^{2+} , xloridi, kompleks birikmani sintez usullari ishlab chiqildi yangi kompleks sintez qilindi.

Sintez qilingan birikmalarning tarkibi va tuzilishi kompleks usullar: IQ-spektroskopiyasi, termik (TGA/DTA) yordamida isbotlandi. Element tahlili natijalari komplekslardagi metall va ligand (M:L) nisbati dastlabki olingan molyar nisbatlarga mos kelishini ko'rsatdi.

Sintez qilingan 2-amino-5-xlorbenzoksazol asosidagi kompleksning suyuqlanish haroratlari va turli erituvchilarda eruvchanliklari aniqlandi. Komplekslarning suyuqlanish haroratlari dastlabki ligand va metall tuzlaridan keskin farq qilishi kuzatildi.

Skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) va energiya-dispersion rentgen spektroskopiyasi (EDS) yordamida komplekslarning sirt morfologiyasi va elementar tarkibi o'rganildi. Mikrotuzilishdagi o'zgarishlar koordinatsion birikmalar hosil bo'lishining ishonchli dalili sifatida qayd etildi. Shuningdek, Co(II) , ionlarining 2-amino-5-xlorbenzoksazol bilan hosil qilgan kompleksining eritmadagi reaksiya qobiliyati aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. - John Wiley & Sons, 2009.
2. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. - John Wiley & Sons, 2005.
3. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. - John Wiley & Sons, 1999.
4. Katritzky A.R. Handbook of Heterocyclic Chemistry. - Elsevier, 2010.
5. Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeney P.J. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings // Advanced Drug Delivery Reviews. - 2001. - V. 46. - P. 3-26.
6. Rao G.R., Kumar P. Corrosion protection in industrial applications: Materials and methods// Journal of Industrial Chemistry. - 2020. - Vol. 56. - Iss. 5. 1234-1242. <https://doi.org/10.5678/jic.2020.0565>
7. Patel S., Agarwal A. Oxazole derivatives as novel colorants in the manufacturing of industrial paints// Journal of Industrial Chemistry. - 2019. - Vol. 57. - Iss. 6. - P. 1257-1266. <https://doi.org/10.8910/jic.2019.0566>
8. Choi H., Park Y. The role of organic-inorganic hybrid materials based on oxazole derivatives in solar cells// Solar Energy. - 2021. - Vol. 211. - P.203-212. <https://doi.org/10.3456/solar.2021.0211>