HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

AYRIM d-METALL IONLARINING 2-AMINOTIADIAZOL-1,3,4 BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARINI SPEKTROSKOPIK TADQIQOTLARI

[1]Ҳусенов Қ.Ш., [2]Шодиева Д.И.
[1]Навоий давлат кончилик ва технологиялар университети,
Jondor tuman ixtisoslashgan maktab
doi:https://doi.org/10.5281/zenodo.23150586

Annotatsiya. Ushbu maqolada ayrim oraliq d-metallari (Zn(II), Ag(I), Cd(II)) ionlarining 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L^1 yoki atdz) ligandi asosidagi gomo- va geteroligandli koordinatsion birikmalari spektroskopik va fizik-kimyoviy usullar yordamida tadqiq etilgan. Sintez qilingan komplekslarning tuzilishi va markaziy ion atrofidagi koordinatsion poliedrlar tabiati zamonaviy IQ-, ^{1}H YaMR- va UB-spektroskopiya tahlillari asosida tahlil qilingan. Ligand tarkibidagi endotsiklik va ekzotsiklik donor markazlarning metall ionlariga koordinatsiyalanish qonuniyatlari hamda eritma muhitida sodir bo‘ladigan amino-imin tautomerlanish jarayonlari spektral parametrlar siljishi orqali isbotlangan.

Kalit so‘zlar: 2-amino-1,3,4-tiadiazol, d-metall ionlari, kompleks birikmalar, IQ-spektroskopiya, YaMR-spektroskopiya, tautomeriya, koordinatsion son, monodentat ligand.

KIRISH. Hozirgi kunda tibbiyot, veterinariya va qishloq xo‘jaligida biologik faol moddalar, biokatalizatorlar va biostimulyatorlar sifatida metallokompleks birikmalarni qo‘llash sohasi tobora kengayib bormoqda. Ayniqsa, tarkibida azot (N) va oltingugurt (S) donor atomlarini tutgan geterotsiklik tizimlar, xususan, 1,3,4-tiadiazol hosilalari g‘oyatda kuchli koordinatsion imkoniyatlari va past toksiklik xususiyatlari bilan ajralib turadi. Bu turdagi birikmalar bakterisidlik, antioksidantlik, virusga va rakka qarshi, shuningdek, gerbisidlik kabi yuqori biologik faollikni namoyon etadi.

1,3,4-tiadiazol geterohalqasining o‘ziga xos elektron tuzilishi, ya’ni uning tarkibidagi =N-C-S- fragmentining mavjudligi, ligand molekulasiga ko‘p markazli donorlik xossasini beradi. Biroq, adabiyot manbalarida va dastlabki tadqiqotlarda (masalan, Fabretti va hammualliflari ishlarida) 2-amino-1,3,4-tiadiazol (ATD yoki L^1) ligandi tarkibidagi metall ioniga bog‘lanish ekzotsiklik aminoguruh (-NH_2) orqali sodir bo‘ladi degan noto‘g‘ri farazlar ilgari surilgan edi.

Ushbu tadqiqot doirasida zamonaviy fizik-kimyoviy va spektroskopik tahlil usullari (IQ, YaMR, UB, EPR va b.) qo‘llanilib, ayrim d-metall ionlarining 2-amino-1,3,4-tiadiazol bilan hosil qilgan komplekslarining haqiqiy koordinatsiyalanish markazlari, fazoviy tuzilishi va eritmadagi dinamik muvozanat holatlari fundamental ravishda o‘rganildi va isbotlandi.

EKSPERIMENTAL QISM. Sintez jarayonida "tahlil uchun toza" (t.u.t.) markali d-metallari galogenidlari, nitratlari va atsetatlari ($ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2, $Zn(CH_3COO)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$, CdI_2) hamda dastlabki reagent sifatida 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L^1, erish temperaturasi t^osuyuq. = 191-193 ^{o}C) ishlatildi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektri 4000–400 cm^{-1} sohada olingan. ^{1}H YaMR spektrlari zamonaviy spektrometrda (D_2O yoki DMSO-d_6 erituvchilarida) ichki standart guruhlarga nisbatan yozib olindi. UB elektron yutilish spektrlari 200–800 nm sohalarida tahlil qilindi.

Kompleks birikmalarning sintezi. Neytral, kation va kation-anion tarkibli komplekslarni olish maqsadida ligand (L^1) va mos metall tuzlari M:L = 1:2 yoki 1:3 molyar nisbatlarda neytral erituvchilar

HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

(etanol, atseton yoki metanol) muhitida xona temperaturasida va kuchsiz qizdirish sharoitida reaksiyaga kirishtirildi. Reaksiya aralashmasidan ajralib chiqqan kristallar filtrlanib, tegishli erituvchida yuvildi va eksikatorda quritildi. Quyidagi tarkibga ega individual koordinatsion birikmalar ajratib olindi:

$[ZnL^1{}_2Cl_2]$, $[ZnL^1{}_2Br_2]$, $[ZnL^1{}_2I_2]$ – rux galogenidli komplekslari.

$[ZnL^1{}_3(NO_3)_2]$ va $[AgL^1{}_3]NO_3$ – rux va kumush nitratli komplekslari.

NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

Infraqizil (IQ) spektroskopiya ma'lumotlari tahlili. 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L^1) molekulasida bir nechta potensial donor markazlar mavjud: ekzotsiklik aminoguruhning azot atomi (NH_2), geterohalqadagi N(3) va N(4) endotsiklik azot atomlari hamda halqa tarkibidagi oltingugurt (S) atomi. Erkin ligand va u asosida olingan komplekslarning IQ-spektrlarini qiyosiy solishtirish bog'larning tabiati haqida aniq xulosalar beradi.

Erkin L^1 ligandining IQ-spektrida ekzotsiklik -NH_2 guruhining antisimmetrik (nu_{as}) va simmetrik (nu_s) valent tebranishlari 3300–3100 cm^{-1} sohasida yaqqol yutilish chiziqlari ko'rinishida namoyon bo'ladi. Rux va kumush kationlari bilan kompleks hosil bo'lganda, mazkur -NH_2 guruhiga tegishli valent va deformatsion tebranish chastotalari ($\delta(NH_2)$ 1600-1615 cm^{-1}) yuqori chastotali sohaga biroz siljiydi yoki o'zgarishsiz qoladi. Bu holat ekzotsiklik aminoguruhning markaziy metall ioni bilan to'g'ridan-to'g'ri koordinatsion bog' hosil qilishda ishtirok etmasligini tasdiqlaydi.

Aksincha, geterohalqa tarkibidagi azometin (>C=N-) va C-S-C bog'larining valent tebranish chastotalari sohasida jiddiy spektral o'zgarishlar kuzatiladi. Erkin ligandda 1510-1530 cm^{-1} sohada namoyon bo'luvchi halqa valent tebranishlari ($nu_{(halqa)}$) komplekslarda quyi chastotalar sohasiga (10–25 cm^{-1} ga) siljiydi. Bu ko'rsatkich koordinatsion bog'lanish geterohalqadagi ekzotsiklik aminoguruhga nisbatan α-holatda joylashgan endotsiklik N(3) (yoki N(4)) azot atomining erkin elektron juftlari hisobiga amalga oshganligidan dalolat beradi.

Nitratli komplekslar, chunonchi $[ZnL^1{}_3(NO_3)_2]$ va $[AgL^1{}_3]NO_3$ spektrlarida NO_3- guruhining valent tebranishlari tahlil qilinganda, kumush kompleksida nitrat anioni tashqi sferada kation-anion ko'rinishida joylashgani (1380 cm^{-1} da kuchli ajralmagan chiziq), rux kompleksida esa nitrat guruhi markaziy atom bilan kovalent bog'langanligi o'rnatildi.

Yadro magnit rezonansi (^{1}H YaMR) spektroskopiyasi va Tautomerlanish muvozanati. Eritma muhitida 2-amino-1,3,4-tiadiazol hosilalari dinamik amino-imin tautomeriyasi holatida bo'lishi mumkin. Kvant-kimyoviy hisoblashlar va kompyuter modellashtirish natijalari shuni ko'rsatadiki, gaz fazasida va qattiq holatda amin shakli eng barqaror tautomer hisoblanadi.

Biroq, d-metall ionlari ishtirokida kompleks hosil bo'lish jarayonida va erituvchining polyarligiga qarab proton migratsiyasi sodir bo'lishi ^{1}H YaMR spektrlarida yaqqol aks etadi. Sintez qilingan rux komplekslarining rux galogenidli eritmalardagi YaMR spektrlari o'rganilganda, ligand tarkibidagi -NH_2 guruhining proton signallari (δ 7.2-7.6 m.h.) koordinatsiyalanish natijasida kuchsiz maydon tomonga siljiydi. Geterohalqa metin protoni (C-H) esa kinetik jihatdan sezilarli siljish namoyon etadi.

Tadqiqotlar shuni isbotladiki, NH_2(ekzo)-C=N(endo)- fragmentida kuchli elektron almashinuv jarayoni kechadi. Metall ionining elektrofil markaz sifatida endotsiklik azot atomiga hujumi natijasida aminoguruhdagi bitta vodorod atomi qisman endotsiklik α-azot atomiga ko'chish (amino-imin o'tishi) tendensiyasini ko'rsatadi va bu tizimning umumiy energiyasini barqarorlashtiradi.

UB-elektron spektroskopiyasi va koordinatsion poliedrlar geometriyasi

HSR (LONDON),
HOUGHTON STREET REVIEW JOURNAL
ISSN: 2058-5519|Impact factor-15.9
http://houghtonstreetreview.com/index.php/hsr

UB elektron yutilish spektrlarida ligandning o‘ziga xos π-π* va n-π* o‘tish tasmalarining (soha 240-280 nm) intensivligi va to‘lqin uzunligi (λmax) metall ionlari ta’sirida o‘zgaradi. Olingan spektral va gibridlanish qonuniyatlariga ko‘ra markaziy d-metall kationlarining koordinatsion poliedrlari quyidagicha xulosalandi:

Rux(II) galogenidli komplekslar ($[ZnL^1_2X_2]$): Markaziy Zn(II) ioni sp^3 gibridlanish holatida bo‘lib, ikkita ligandning endotsiklik azot atomlari va ikkita galogen (Cl, Br, I) anionlari hisobiga **tetraedrik** tuzilishni hosil qiladi.

Rux nitratli kompleks ($[ZnL^1_3(NO_3)_2]$): Koordinatsion son (KS) 5 ga teng bo‘lib, fazoviy tuzilishi **trigonal bipiramida** shaklida barqarorlashadi.

Kumush(I) nitratli kompleks ($[AgL^1_3]NO_3$): Ag(I) kationi uchta monodentat L^1 ligandi bilan **teng tomonli uchburchak** koordinatsiyasini hosil qiladi.

ILMIY YANGILIGI VA AMALIY AHAMIYATI. Ushbu tadqiqot ishi doirasida koordinatsion kimyoda uzoq vaqt davomida munozarali bo‘lgan 2-amino-1,3,4-tiadiazolning koordinatsiyalanish markazi spektroskopik usullarda uzil-kesil hal qilib berildi. Ilk bor markaziy atomga ligandning ekzotsiklik aminoguruh orqali emas, balki endotsiklik azot atomi orqali monodentat bog‘lanishi spektral tahlillar bilan mukammal isbotlandi.

Sintez qilingan komplekslarning fizik-kimyoviy parametrlari va og‘ir metall kationlarini tanlab cho‘ktirish qobiliyati o‘rtasidagi bog‘liqlik aniqlandi.

XULOSA. Ayrim d-metall ionlarining 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L^1) ligandi asosidagi individual koordinatsion birikmalari optimal sharoitlarda sintez qilindi.

IQ-spektroskopiya ma’lumotlari asosida ligandning metall ioniga koordinatsiyalanishi uning geterohalqasidagi endotsiklik azot atomi orqali sodir bo‘lishi, ekzotsiklik $-NH_2$ guruhi esa bog‘lanishda qatnashmasligi aniqlandi.

^1H YaMR spektroskopiyasi yordamida eritmalarda metall ionlari ta’sirida kompleks tarkibida dinamik elektron taqsimoti va "amin-imin" ligand o‘zgarishlari kechishi isbotlandi.

Spektroskopik parametrlarga ko‘ra, Zn(II) komplekslari uchun tetraedr va trigonal bipiramida, Ag(I) uchun esa tekis uchburchak shaklidagi koordinatsion poliedrlar xarakterli ekanligi belgilandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Husenov Q.Sh. Ayrim oraliq metall ionlarining 1,3,4-tiadiazol hosilalari va aminokislotalar bilan kompleks birikmalari: Diss. dok. (DSc) kimyo fanlari. – Navoiy, 2025. – 211 b.
2. Fabretti A.C., Franchini G., Peyronel G. // Journal of Coordination Chemistry. – 1982. – Vol. 12. – P. 175-179.
3. Maekawa M., Munakata M. et al. // Inorganica Chimica Acta. – 1995. – Vol. 230. – P. 153-158.
4. Garnovskiy A.D., Vasilchenko I.S. // Uspexi Ximii. – 2002. – T. 71. – S. 369-373.
5. Kozlovskiy X., Ion A. // Coordination Chemistry Reviews. – 2009. – Vol. 253. – P. 2665-2685.