FarDU. Ilmiy xabarlar – Scientific journal of the Fergana State University

Volume 30 Issue 4, 2024-yil DOI: 10.56292/SJFSU/vol30_iss4/a94

UO‘K: 541.49+538.113

Cd(II) TUZINI 2-AMINO 1,3,4-TIADIAZOL BILAN KOMPLEKS BIRIKMASINING TUZILISHINI FIZIK-KIMYOVIY USULLAR YORDAMIDA O‘RGANISH

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СЛОЖНОГО СОЕДИНЕНИЯ СОЛИ Cd(II) С 2-АМИНО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

STUDY OF THE STRUCTURE OF THE COMPLEX COMPOUND OF Cd(II) SALT WITH 2-AMINO 1,3,4-THIADIAZOLE USING PHYSICO-CHEMICAL METHODS

Alieva Mushtari Zaylobidin qizi[1]
[1]O‘zbekiston Milliy Universiteti, kimyo fakulteti noorganik kimyo kafedrasi tayanch doktoranti

Nuraliyeva Guzal Abdulhamidovna[2]
[2]O‘zbekiston Milliy Universiteti, kimyo fakulteti noorganik kimyo kafedrasi dotsenti

Annotatsiya

2-amino-1,3,4-tiadiazol va Cd(II) tuzi bilan $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ tarkibli kompleks birikma sintez qilindi va sintez usuli ishlab chiqildi. Sintez qilingan kompleks birikmaning tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar: element analiz, IQ-spektroskopiya, termik analiz, rentgen tuzilish tahlili yordamida tahlil qilindi. Kompleks birikmaning tuzilishi Xirshfeld sirtini tahlili yordamida o‘rganildi. Xirshfeld yuza $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ molekulasi uchun standart yuqori sirt aniqligidan foydalangan holda d_{norm} hisoblab chiqilgan. Rentgen tuzilish tahlil yordamida kristall strukturaning parametrlari, C atomiga bog‘langan vodorod atomlari hisoblangan. Kompleks birikma molekulalarining tekislikdagi va kristall yacheykada joylashuvi tahlil qilingan hamda birikmaning tuzilishi o‘rganilgan.

Аннотация

Синтезировано комплексное соединение, состоящее из $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом и солью Cd(II) и разработан метод синтеза. Состав, строение и свойства синтезированного комплекса проанализированы с использованием физико-химических методов: элементного анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа, рентгеноструктурного анализа. Строение комплексного соединения изучено методом поверхностного анализа Хиршфельда. Расчет d нормы поверхности Хиршфельда молекулы $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ в предположении стандартного высокого разрешения поверхности. Параметры кристаллической структуры, атомы водорода, связанные с атомом С, рассчитаны методом рентгеноструктурного анализа. Проанализировано расположение молекул комплексного соединения в плоскости и в кристаллической ячейке, изучено строение соединения.

Abstract

A complex compound consisting of [Cd2(L)3(NO3)3·(H2O)2](NO3)2 with 2-amino-1,3,4-thiadiazole and Cd(II) salt was synthesized and a synthesis method was developed. The composition, structure and properties of the synthesized complex were analyzed using physico-chemical methods: elemental analysis, IR-spectroscopy, thermal analysis, X-ray structural analysis. The structure of the complex compound was studied using Hirschfeld surface analysis. The Hirschfeld surface dnorm was calculated using the standard high surface resolution for the [Cd2(L)3(NO3)3·(H2O)2](NO3)2 molecule. Crystal structure parameters, hydrogen atoms bonded to C atom were calculated using X-ray structure analysis. The location of the molecules of the complex compound in the plane and in the crystal cell was analyzed and the structure of the compound was studied.

Kalit so‘zlar: *Koordinatsion birikma, ligand, metall, IQ-spektr, RTT, termik analiz, endotermik, ekzotermik effektlar, tarkib, xossa va tuzilish*

Ключевые слова: *Координационное соединение, лиганд, металл, ИК-спектр, РСА, термический анализ, эндотермический, экзотермический эффекты, состав, свойства и строение.*

Key words: *Coordination compound, ligand, metal, IR spectrum, X-ray diffraction analysis, thermal analysis, endothermic, exothermic effects, composition, properties and structure.*

KIRISH

Zamonaviy koordinatsion kimyoning jadal rivojlanayotgan yo‘nalishlaridan biri - oraliq metallarning azot tutgan geterohalqali ligandlar, jumladan, 2-amino-1,3,4-tiadizol bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalarini o‘rganish hisoblanadi. 2-amino-1,3,4-tiadizol molekulasida ikkita azot atomining mavjudligi tufayli yuqori koordinatsiyalanish 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.

Tadqiqotning maqsadi 2-amino-1,3,4-tiadiazol va Cd(II) nitrat tuzi asosida kompleks birikma sintez qilish, uning tarkibi, tuzilishi va xossalarini zamonaviy fizik - kimyoviy usullar yordamida o‘rganishdan iborat.

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODOLOGIYASI

O‘tgan yillarda almashingan 1,3,4-tiadiazol hosilalariga katta e’tibor berildi va ularning farmakologik xususiyatlarining keng doirasi tufayli tobora ko‘proq o‘rganilmoqda. Taxminlarga ko‘ra, 1,3,4-tiadiazol hosilalari =N-C-S-qismi mavjudligi sababli turli xil biologik faollikni namoyon qiladi. Boshqa mualliflarning fikriga ko‘ra, 1,3,4-tiadiazol hosilalarining biologik faolligi halqaning kuchli aromatikligi bilan bog‘liq bo‘lib, bu besh a’zoli halqa tizimining *in vivo* barqarorligini va yuqori umurtqali hayvonlar, shu jumladan odamlar uchun past toksiklikni ta’minlaydi [1,2]. Ko‘p yillar davomida ko‘p donor markazga ega bo‘lgan ligandlar noorganik va koordinatsion kimyoda foydalanilgan. Chunki ular ko‘plab metal ionlari bilan bevosita bog‘lanib, barqaror metal komplekslarni hosil qiladi [3]. Bir nechta geteroatomlarni o‘z ichiga olgan tiadiazollarning ko‘pfunksiyali hosilalari alohida qiziqish uyg‘otadi. Tiadiazol hosilalar qiziqarli biologik faollikka ega bo‘lib, bu ularda mavjud bo‘lgan halqa tizimining kuchli aromatikligi bilan bog‘liqdir [4]. Turli organik ligandlar bilan ba’zi 3*d*-metallardan sintez qilingan murakkab birikmalari yuqori biologik faollik ko‘rsatadi [5,6]. 1,3,4-tiadiazollarning polikondensatlangan hosilalari ko‘plab tabiiy birikmalar, sintetik biologik faol moddalar, sanoat dori vositalari, o‘sish regulyatorlari va ularni himoya qilishning kimyoviy vositalarining asosiy qismidir. Ushbu toifadagi birikmalar orasida silga qarshi, antigelmint, antibakterial va og‘riq qoldiruvchi, pestitsid va fungitsid faolligi bo‘lgan moddalar mavjud [7].

NATIJA VA MUHOKAMA

Kompleks birikma ma’lum metodika bo‘yicha sintez qilindi[1]. Unga ko‘ra (0,001 mol) 0,101 g 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L) va Cd(II) nitrat tuzidan 0,154 g (0,0005 mol) olindi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L) 5 ml 96% li etanolda, kadmiy (II) nitrat tuzi 5 ml distillangan suvda eritildi. Tuzning ustiga 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L) ni solib aralashtirildi. Aralashma 30 minut davomida 60°C da magnitli aralashtirgich yordamida qizdirildi. So‘ng kristallizasiya uchun olib qo‘yildi. Oradan 5 kun o‘tgandan keyin mayda kristallar tushdi, ular filtrlanib, bir necha bor etanolda yuvildi. Unum = 75 %. T_{suyuq}=270°C.

Sintez qilingan kompleks birikmaning tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar: element analiz, IQ-spektroskopiya, rentgen tuzilish tahlil, termik analiz yordamida tahlil qilindi. Birikmalarning yutilish IQ-spektrlari 400-3800 sm^{-1} soha oralig‘ida IRAffinity-1S ″Shimadzu″ (Yaponiya) spektrofotometrda KBr tabletka ko‘rinishidagi diametri 7 mm bo‘lgan namunasidan va 4 sm^{-1} aniqlikda foydalanib o‘rganildi.

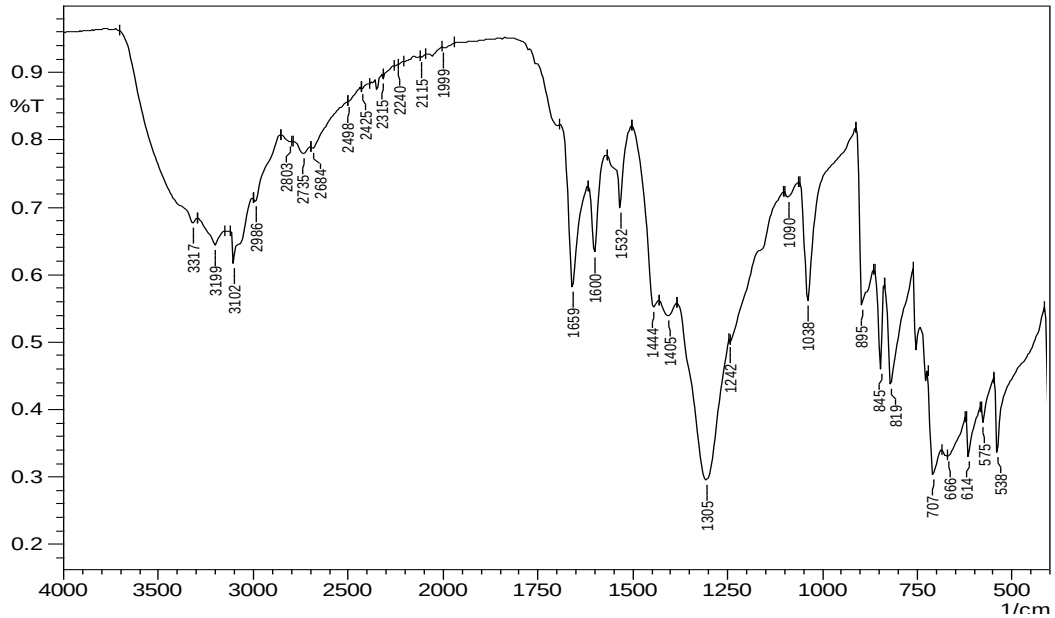
Ligand molekulasiga tegishli bo‘lgan =N-N= bog‘ining simmetrik va assimetrik valent tebranishlari 1018 sm^{-1} sohada namoyon bo‘ldi, NH_2 guruhining valent tebranishlari 3277 sm^{-1}, C=N- bog‘i 1614 sm^{-1}, 611 sm^{-1} sohada C-S-C bog‘larning yutilish maksimumlarini kuzatishimiz mumkin[2]. Geteroxalqadagi CH guruhining tebranishlari 2948-2983 sm^{-1} sohalarda yutilish chastotasini hosil qiladi(1-jadval).

1-jadval

IQ-spektrlarining asosiy tebranish chastotalari

Бирикма	ν (C-N)	ν (NN_2)	ν (COO^-)	ν (-N-N)	ν (C-S)	ν (M-N)	ν (M-O)
2-amino -1-3-4 tiadiazol	1614	3277	-	1018	611	-	-
$[Cd_2(L)_3(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_2](NO_3)_2$	1659	3317	1532	1033	666	575	538

2-amino -1-3-4 tiadiazolga nisbatan kompleks birikmaning IQ-spektri taqqoslanganda C=N bog‘ining simmetrik valent tebranishlari 15-20 sm^{-1}, geteroxalqadagi =N-N= bog‘ining valent tebranishlari 15-22 sm^{-1} quyi tebranish sohasiga siljiganligini ko‘rishimiz mumkin. Kompleks birikmaning tarkibida ligandda uchramagan yangi Me-O 533 sm^{-1}, Me-N bog‘lari 575 sm^{-1}sohada valent tebranishlari namoyon bo‘ldi (1-rasm).



1-rasm. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_2](NO_3)_2$ IQ-spektri

Termik analiz termodinamik asbob differensial skanerlovchi kalorimetr - Sinxron termoanalizator TGA/DYAK/TG STA PT 1600/LT (Simultaneous thermal balance TG-DTA/DSC STA PT 1600/LT) termo bug‘ va alyuminiy tigelda analiz qilindi. DTA va TG o‘lchashlar Germaniyaning Linsayz kompaniyasi tomonidan ishlab chiqarilgan STA PT 1600 sinxron termoanalizatorida bajarildi, o‘lchashlar 5S/min tezlikda argonli muxitda amalga oshirildi. Hamma o‘lchashlar inert argon atmosferasida oqim tezligi 20 ml/min olib borilgan.

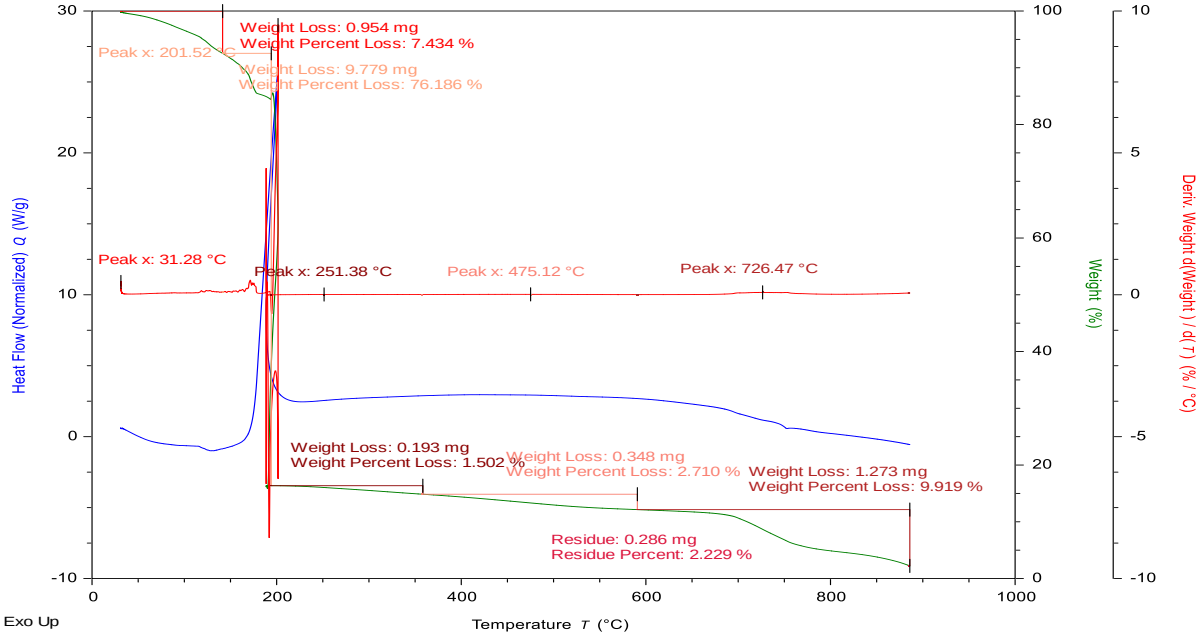
Analizning harorat oralig‘i 20- 900°C, qizdirish 5S/min tezlikda bajarilgan. Bir o‘lchashda namuna miqdori 10 -30 mg. Komleks birikmalarning termik barqarorligini va kompleks tarkibida suv molekulalari mavjudligini aniqlash maqsadida derivatografiya natijalari tahlil qilindi. Metall tuzlarining kompleks birikmalarini tarkibi va tuzilishini termik analiz yordamida o‘rganildi. Termik tahlil natijalariga ko‘ra koordinatsion birikmalarning bosqichma-bosqich parchalanishini kuzatildi va termik tahlil usuli asosida organik ligandning termik xususiyatlari tahlil qilindi. Bu derivatogrof tadqiqotlar natijasida ko‘rinadiki asosiy 97.73 % ya’ni massaning 12.547 mg modda parchalangan, umumiy moddaning massasidan 2.27 %, yani 0.286 mg oxirida qoldiq metall oksidi qolgan (2-jadval). Bir vaqtning o‘zida namunaning massasi, komplekslarning parchalanish massasi va termik barqarorligi temperatura ortib borishi bilan o‘zgarishi aniqlanadi.

2- jadval

$[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ ning termik tahlil natijalari

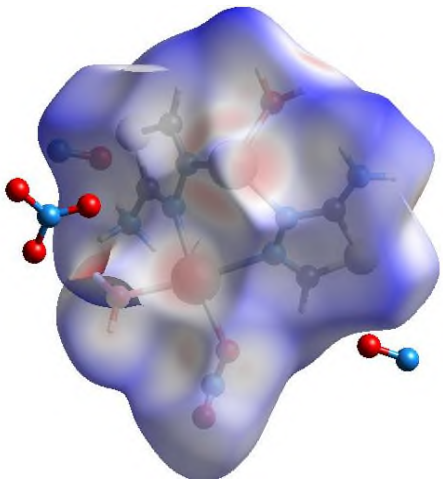
№	T °C	Effekt cho‘qqisi °C	Yo‘qotilgan massa, %	Yo‘qotilgan massa, mg
$[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$				
1	105.28	110	7.43	0.954
2	201.52	205	76.18	9.779
3	251.38	255	1.50	0.193
4	475.12	480	2.71	0.348
5	726.47	750	9.91	1.273

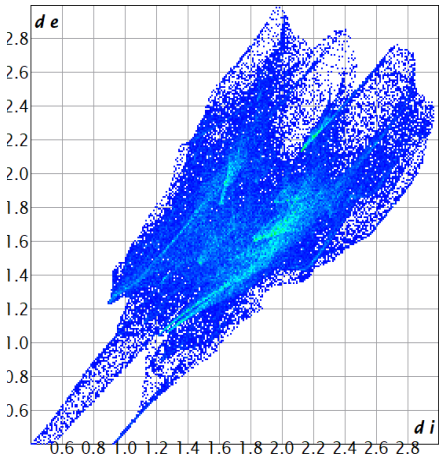
$[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ ning olingan derivatogrammasida 105°C harorat berilganda 0.954 mg modda 7.434% ga kamaydi. 201.52°Cda 9.799 mg modda 76.19 % ga kamaygan bo‘lsa, 251.38°C da 0.193 mg modda 1.502 % ga kamaygan. Harorat oshgan sari 274.30°C da 0.083 mg moddaning 0.862 % ga kamaygan bo‘lsa, 475.12°C da 0.348 mg dan 2.710% massa kamayishi kuzatilgan. 726.47°Cda 1.273 mg 9.919 % kamaygan (2-rasm).



2-rasm. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ derivatogrammasi

Xirshfeld yuza $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3\cdot(H_2O)_2](NO_3)_2$ molekulasi uchun standart yuqori sirt aniqligidan foydalangan holda d_{norm} (3-rasm) hisoblab chiqilgan.

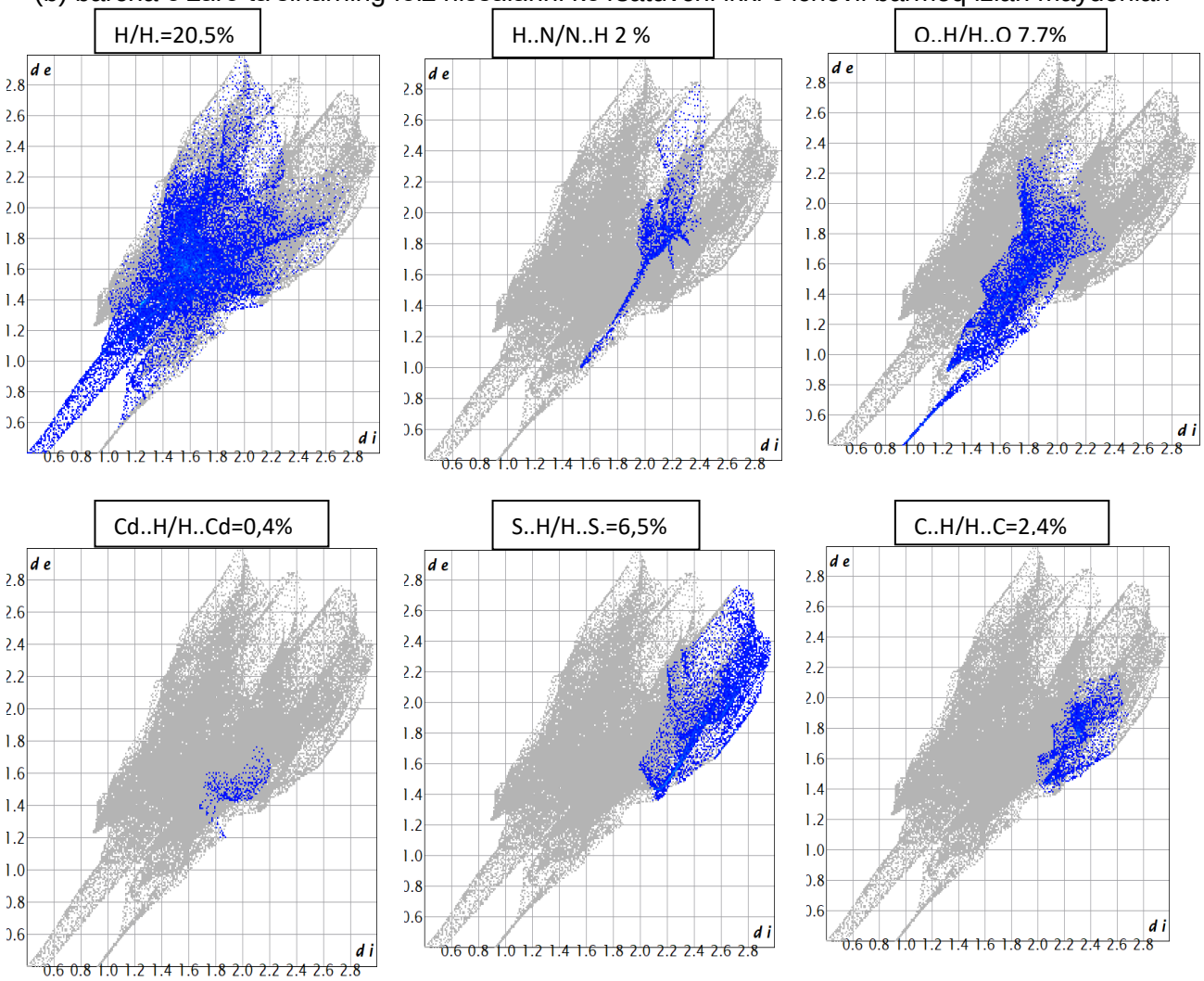




KIMYO

a) b)

3-rasm. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ kompleksining (a) d_{norm} bo‘yicha Xirshfeld yuzasi va (b) barcha o‘zaro ta’sirlarning foiz hissalarini ko‘rsatuvchi ikki o‘lchovli barmoq izlari maydonlari

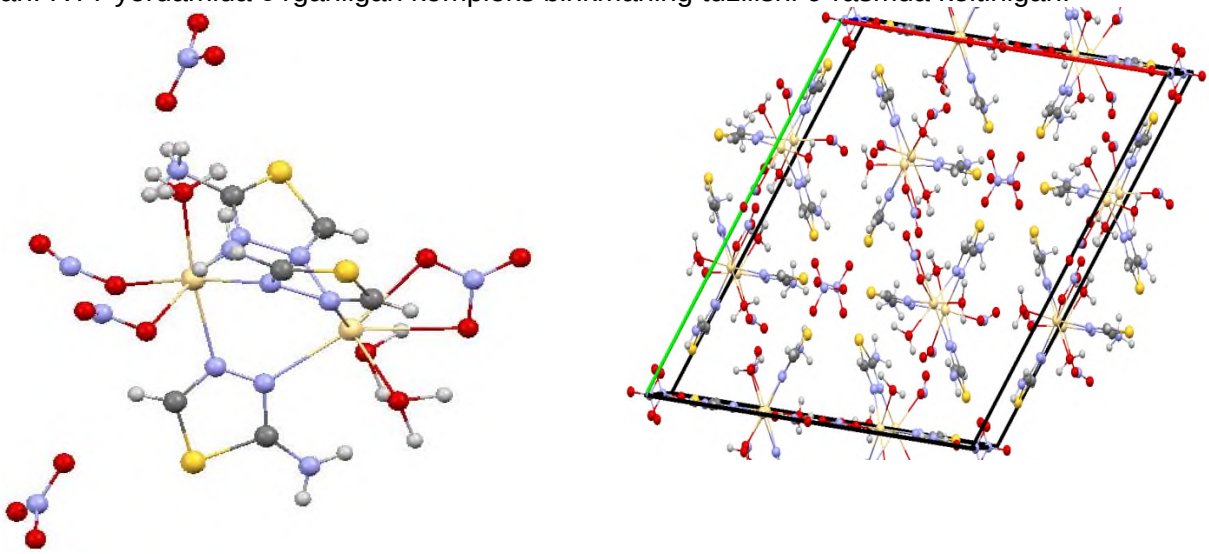


4-rasm. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ kompleksining kristall tarkibidagi alohida atomlarining o‘zaro ta’sir masofalari (ikki o‘lchovli barmoq izlari maydonlari va ularning Xirshfeld yuzasidagi nisbiy nisbati) o‘rganildi.

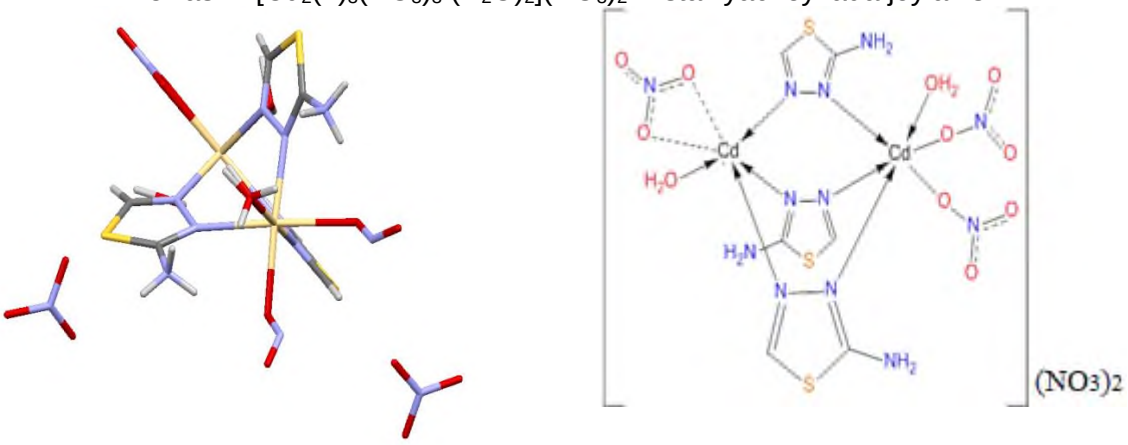
Ikki o‘lchovli barmoq izlari sohasi chizmalarining tahlili shuni ko‘rsatadiki, H...H (20,5%), S…H/H…S (6,5%) va O…H/H…O (7,7%) o‘zaro ta’sirlari Xirshfeld yuzasiga eng ko‘p hissa qo‘shishini ko‘rsatadi. Umumiy yuzaning eng ko‘p ulushi amino guruhning va nitrat anionining vodorodlarining o‘zaro ta’siri natijasi hosil bo‘lgan H··H ta’sirlashuvlari tomonidan band qilinadi. O···H/H···O ta’sirlarning eng ko‘p hissa qo‘shishi molekulalararo va ichki molekulalararo vodorod bog‘larning ko‘pligi bilan izohlanadi. Shuningdek, N...H/H…N (2.0 %) va C...H/H…C (2,4 %) va ta’sirlar ham sezilarli bo‘lgan holda, H...Cd/Cd…H (0.4%) ta’sirining hissasi esa kamroq ulushini ko‘rsatadi. Xirshfeld yuzasi tahlilidagi molekulalararo o‘zaro ta’sirlarni oson va tezkor tarzda to‘liq tushunishini ta’minlaydi (4-rasm).

Sintez qilingan $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ kompleks birikmaning monokristallari o‘stirilib, RTT yordamida o‘rganildi. Monokristalning rengenstrukturaviy analiz tahlili avtomatik difraktometrda CrysAlis Red Oxford Diffraction Ltd. olib borildi. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ kristallari geksagonal, parametr yacheykasi: a = 15.4529(3), b= 6.298220(10), c = 19.5312(4) Å, β= 105.823(3), V = 1900.88(6)Å^3, Z = 17, pr. gr. $R2_1/n$. Barcha hisoblashlar “SHELXL-2014” programmasida bajarilgan [8].

$[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ yangi polimorf shakli, $C_6H_7N_3O_4SCd$, fazoviy C2/c (Z=8) guruhda kristallanadi. Ushbu notekis molekulaning karboksil guruhi sinplanar konformatsiyaga ega. Kristall struktura spirallari *b* o'q bo'ylab uzluksiz davom etadigan O-H···N vodorod bog'lariga ega bo'lib, ma'lum polimorfga o'xshash [7]. Kristall strukturaning parametrlari 2-jadvalda keltirilgan. C atomiga bog'langan vodorod atomlari hisoblangan. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ kristalidagi kompleks molekulalarining tekislikdagi (5-rasm a) va kristall yacheykada joylanishi (5-rasm b) keltirilgan. RTT yordamida o'rganilgan kompleks birikmaning tuzilishi 6-rasmda keltirilgan.



5-rasm. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ kristall yacheykada joylanishi



6-rasm. $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ molekulasining tuzilishi

2-jadval

$[Cd_2(L)_3(NO_3)_3{\cdot}(H_2O)_2](NO_3)_2$ komleks birikmadagi atomlarning(x,y,z) koordinatalar qiymatlari

Atom	*x*	*Y*	*Z*	U_{iso}*/U_{eq}
Cd01	1.000000	0.32144 (7)	0.61596 (14)	0.0302 (6)
Cd02	1.000000	0.33903 (7)	0.24681 (18)	0.0464 (8)
S003	1.000000	0.1192 (2)	0.3986 (8)	0.051 (2)
S004	0.7917 (3)	0.3363 (5)	0.4486 (12)	0.094 (3)
N005	1.000000	0.2391 (9)	0.353 (3)	0.064 (8)
O006	1.000000	0.0577 (8)	0.651 (2)	0.070 (7)
O008	1.000000	0.4121 (9)	0.739 (3)	0.072 (7)
H00A	1.003913	0.453497	0.694925	0.109*
H00B	1.036974	0.429899	0.796390	0.109*

XULOSA

Kompleks birikmalarning molekulalararo ta'siri Xirshfeld dasturi yordamida o'rganildi. IQ, termik analiz, rentgen tuzilish tahlili usullar yordamida sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishi tahlil qilindi. Sintez qilingan $[Cd_2(L)_3(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_2](NO_3)_2$ kompleks birikmada 2 ta L molekulasigagi azot atomlari 2 ta metall atomi bilan ikki yadroli kompleks birikmasini hosil qilgan, Cd atomi 2 ta nitrat anioni va 2 molekula suvni bog'laganligi aniqlandi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Yusif E., Majeed A., Al-Sammarrae K., Salimon J., Abdullah B. (2013). Schiff base metal complexes: preparation, characterization and antibacterial activity.// Arab Chem. (doi: 10.1016/j.arabjc.2013.06.006).

2. Li Y., Geng J., Liu Y., Yu S., Zhao G.(2013). Thiadiazole is a promising structure in medicinal chemistry // London. -2013 .

3. Sharma A.K. (2011). Spectroscopic andmycological studies osCo(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 4-aminoantipyrine derivative // SpectrochimicaActa Part A: Molecular andBiomolecular Spectroscopy.. http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2011.06.032.

4. Raper E.S. (1984).Copper complexes of heterocyclic thioamides and related ligands //Coordination Chemistry Reviews .-1984.- № 129(1-2).-P.91-156. http://dx.doi.org /10.1016/ 0010-8545(94)85019-4.

5. Harrowfield J.M. (2005). Biological coordination chemistry,a confluence of chemistry and biochemistry //ComptesRendusChimie. http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2004.12001.

6. Maw-CherngSuen Chun-Wei.(2011). 1-catena-Poly[(l-2-amino-1,3,4-thia-diazole-j2N3:N4)di-l-chlorido-cadmium] //Technology, Chung-Li 320, Taiwan, Department of Chemistry, Chung-Yuan Christian University, Chung-Li,

7. Dudka A. P. (2015). Calibration of X-Ray diffractometer by the experimental comparisonmethod//Crystallography Reports. https://doi.org/10.1134/S1063774515040100