

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY TA'LIM, FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
FARG'ONA DAVLAT UNIVERSITETI

**FarDU.
ILMIY
XABARLAR**

1995-yildan nashr etiladi
Yilda 6 marta chiqadi

3-2024

**НАУЧНЫЙ
ВЕСТНИК.
ФерГУ**

Издаётся с 1995 года
Выходит 6 раз в год

F.B.Eshqurbonov, A.X.Raximov, X.X.Xudoyqulov, M.R.O'ralova Tuproqlarda uchraydigan organik uglerod miqdorini "Walkley-black" usuli yordamida aniqlash	130
Sh.B.Mamatova, M.J.Qurbanov Ikkilamchi polietilen chiqindisi asosidagi polimer kompozitsion materiallarning zichligini gidrostatik tortish usulida o'rganish	135
H.I.Файзуллаев, И.И.Мамадолиев, М.Х.Арипова Очистка природного газа от сероводорода сорбентами на основе цеолита	140
M.T.Rasulov, S.B.Murodova Olovga chidamli qoplama materiallarining zamonaviy holati, maqsadi va rivojlanish tendentsiyalari.....	146
G.A.Abdullayeva, C.C.Murodov, Sh.Sh.Daminoва, Sh.Sh.Turgunboev Синтез и исследование комплексного соединения Zn(II) с 2-меркаптобензтиазолом	153
M.E.Ziyadullayev, R.K.Karimov, S.X.Adilboyev 2-almashgan 3(h)-xinazolin-4-on hosilalari sintezi va ularni nitrolash reaksiyalari	161
H.R.Rahimova, A.A.Ibragimov <i>Phlomis speciosa</i> o'simligining mikroelementlar tarkibi va vitaminlari.....	168

BIOLOGIYA

M.T.Isag'aliyev, G.Yuldashev, M.V.Obidov, D.E.Djurayeva, T.X.Shermatov Bo'z tuproqlar va tabiiy dorivor o'simliklarda elementlar biogeokimyosi.....	173
Z.A.Jabbarov, N.Sh.Sultonova Fitoremedatsiya qobiliyatiga ega o'simliklar va ularning turlari	180
M.R.Shermatov Farg'ona vodiysi agroekotizimlari tangachaqanotli hasharotlarining rivojlanish sikllari va fenologik xususiyatlari	185
S.M.Xaydarov, J.G'.Raximov Mikrosuvu'klarini – tabiiy ozuqa manbai sifatida baholash	192
G.M.Zokirova Janubiy Farg'ona hududi koksineid qo'ng'izlari (<i>Coleptera: Coccinellidae</i>) ning bioekologiyasi	201
D.P.Jabborova, Z.A.Jabbarov, M.Dustova Bamiya barglaridagi plastid pigmentlar miqdoriga biochar va mineral o'g'itlarning ta'siri	205
Z.A.Jabbarov, T.Abdraxmanov, Sh.Z.Abdullayev, D.A.Yagmurova Qurg'oqchilik omili ta'sirida tuproq unumdorlik ko'rsatkichlarining o'zgarishi.....	211
M.R.Shermatov, M.M.Muhammedov Farg'ona vodiysi agroekotizimlari bargo'rar kapalaklari (<i>Lepidoptera, Tortricidae</i>).....	221
I.I.Musayev, A.T.Turdaliyev Sug'oriladigan och tusli bo'z tuproqlarda makroelementlarning geokimyoviy xususiyatlari	227
S.Sh.Axmadjonova Farg'ona vodiysi sharoitida no'xat donxo'ri (<i>Bruchas pisorum L.</i>)ning ayrim biologik xususiyatlari va zarar keltirishi.....	231
E.A.Botirov <i>Agrotis obesa</i> Boisduval, 1829 kapalagining (<i>Lepidoptera: Noctuidae</i>) morfologiyasi va bioekologik xususiyatlari	234
H.X.Salimova Buxoro viloyati G'ijduvon tumani sug'oriladigan tuproqlarining tarkibi va xossalari	239

GEOGRAFIYA

R.T.Pirnazarov, Sh.N.Axmadjonova O'rta Osiyo to'g'onli ko'llarining geografik tarqalishi va ularning xavflilik darajasini baholash masalalari	246
K.O.Daljanov, Sh.B.Qurbanov Qoraqalpog'iston Respublikasi qishloq xo'jaligi va uni rivojlantirish imkoniyatlari	254
A.A.Xalmirzayev, U.T.Egamberdiyeva Mintaqa qishloq xo'jaligini rivojlantirish istiqbollari	260



UO'K 541.49+ 546.47+ 546.817

Zn(II) NING 2-MERKAPTOBENZTHIAZOL BILAN KOMPLEKS BIRIKMASI SINTEZI VA TADQIQOTI**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ Zn(II) С 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛОМ****SYNTHESIS AND STUDY OF THE COMPLEX COMPOUND OF Zn(II) WITH 2-MERCAPTOBENZTHIAZOLE****Abdullayeva Gulchexra Abduxalilovna¹** ¹O'zbekiston Milliy universiteti, mustaqil tadqiqotchi**Murodov Sardor Sobirjon o'g'li²** ²O'zbekiston Milliy universiteti, kimyo fakulteti, talaba**Daminova Shaxlo Sharipovna³** ³O'zbekiston Milliy universiteti, k.f.d, professor**Turg'unboyev Shavkatjon Shuhratjon o'g'li⁴** ⁴Farg'ona davlat universiteti, k.f.b.f.d., (PhD)**Annotatsiya**

Rux atsetatning 2-merkaptobenzthiazol bilan kompleks birikmasini 1:3 mol nisbatida sintez qilish usuli ishlab chiqilgan. Sintez qilingan kompleksning tarkibi va tuzilishi element, rentgenfazaviy, derivatografik tahlil, IQ-spektroskopiya, SEM-EDX usullari bilan aniqlangan. Metall ionlari bilan koordinatsiyalanish C-S guruhining oltingugurt va thiazol halqasidagi azot atomlari orqali sodir bo'lishi aniqlangan.

Аннотация

Разработана методика синтеза комплексного соединения ацетата цинка с 2-меркаптобензтиазолом в мольном соотношении 1:3. Состав и строение синтезированного комплекса определены методами элементного, рентгенофазового, дериватографического анализа, ИК-спектроскопии, SEM-EDX. Установлено, что координация с ионами металлов происходит через атомы серы C-S группы и азота тиазольного кольца.

Abstract

A method has been developed for the synthesis of a complex compound of zinc acetate with 2-mercaptobenzthiazole in a molar ratio of 1:3. The composition and structure of the synthesized complex were determined by the methods of elemental, X-ray phase, derivatographic analysis, IR spectroscopy, SEM-EDX. It has been established that coordination with metal ions occurs through sulfur atoms of the C-S group and nitrogen of the thiazole ring

Kalit so'zlar: лиганд, комплекс бирикма, таркиб, тuzилиш, хосса, 2-merkaptobenzthiazol, IQ spektroskopiya,

Ключевые слова: лиганд, комплексное соединение, состав, структура, свойства, - меркаптобензтиазол, ИК-спектроскопии,

Key words: ligand, complex compound, composition, structure, properties, 2-mercaptobenzthiazole, IR spectroscopy,

ВВЕДЕНИЕ

Последние четыре десятилетия стали свидетелями быстрого прогресса химия комплексов металлов, содержащих гетероциклические тиолато-лиганды из-за их структурного разнообразия, что важно биологическая роль и потенциальное применение в качестве предшественников для металлосульфидных материалов, а также медицинских вещества. Гетероциклические тиолы в принципе могут координировать как в «тиоловой», так

и в таутомерной «тионной» форме ($-N=C-SH \leftrightarrow NH-C=S$) и ключевые особенности этих гетероциклических тиолов, по их координационным свойствам, является наличие как азот, так и сера являются потенциальными атомами-донорами. Следовательно, эти лиганды могут координироваться с металлоцентрами по-разному, что дает богатое разнообразие структурных мотивов [1].

Среди азотсодержащих гетероциклов постепенно занимают достойное место 2-меркаптобензтиазол и их производные. Производные 2-меркаптобензтиазола также обладают биологическим действием, противогрибковой, фунгицидной активностью, являются антиоксидантами [2]. Некоторые производные могут проявлять антимикробные, противогрибковые, фунгицидные свойства [3-4]. Известны производные проявляющие биологическую активность [5-7].

Целью работы является синтез, изучение состава и строения комплексного соединения цинка с 2-меркаптобензтиазола (МБТ).

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР И МЕТОДОЛОГИЯ

Для получения комплексов использовали соли $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и квалификации “ч”, 2-меркаптобензтиазол (L), КОН марки «х.ч.». Растворитель - этанол “ос.ч.”

В качестве методов исследования синтезированного комплексного соединения использовались методы SEM-EDX (JSM-IT200LA, JEOL, Япония), термический анализ (Thermo Scientific GC1310 combined Tsq 9000_TA), ИК- (Spectrum Two, Perkin-Elmer, США). Определение структуры соединений проводили с помощью дифрактометра Malvern Panalytical Empyrean в лаборатории «Физики твердого тела» Института ядерной физики УЗР ФА. Данные РФА записывали с использованием $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). В этом эксперименте ускоряющее напряжение генератора излучения было установлено равным 45 кВ, а ток эмиссии — 40 мА. Рентгенограммы записывали при $2\theta = 200-1200$ в геометрии луча Брегги – Брентано со скоростью непрерывного сканирования 0,33 град/мин. Анализ полученных результатов проводился с помощью программы VESTA.

Синтез комплекса $[Zn(C_7H_4NS_2)_3]$. В колбе снабжённой обратным холодильником и магнитной мешалкой при постоянном перемешивании при 70-80°C нагревали реакционную смесь, содержащую этанольный раствор 0,002 моль лиганда и водный раствор 0,002 моль едкого калия. Реакцию проводили в течение 1,5 часа, потом добавляли водный раствор 0,001 моль ацетата Zn (II), образовался осадок белого цвета, которого отфильтровывали, промывали несколько раз этанолом и сушили на воздухе. Выход – 72%. Рассчитано по массовой доле (%): C-52,40, N-12,42, S-19,73, Zn-13,27. Найдено (%): C-51,01, N-12,37, S-19,52, Zn-13,67.

Синтезированный комплекс хорошо растворяется в ДМФА, ДМСО, мало растворяется в ацетоне, хлороформе, в воде, спирте не растворяется.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных СЭМ и энергодисперсионного анализа можно сделать вывод, что комплексообразование ионов металла с лигандом приводит к изменению его микроструктуры, в частности, регистрируются многочисленные пики металлов, что подтверждается EDX (рис. 1.).

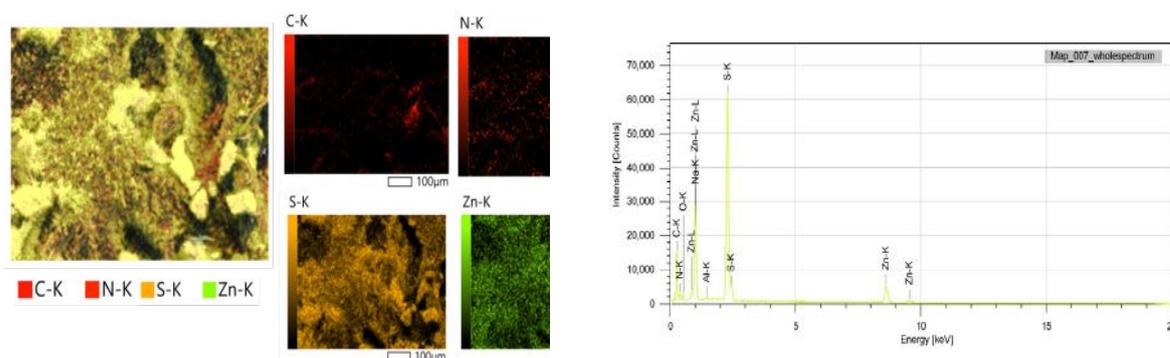


Рисунок 1. Микроструктура и EDX диаграмма комплекса $[Zn(MBT)_3]$

KIMYO

В ИК-спектре лиганда обнаружена характеристическая полоса поглощения ассиметричным и симметричным колебаниями функциональной группы C=N тиазольного кольца при $\sim 1496-1456 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2) [8]. Полосы, связанные с колебаниями C-H связи в ароматическом кольце, появились при $\sim 3019-3070 \text{ см}^{-1}$. Отсутствие полос поглощения ответственных за валентные колебания меркаптогруппы S-H в области длинных волн при $2600-2550 \text{ см}^{-1}$ указывает на то, что в сухом виде лиганд является тионной форме. При $\sim 1244 \text{ см}^{-1}$ проявляется полоса валентных колебаний связи C-N [9], а полоса поглощения, обнаруженная при $\sim 1076-1033 \text{ см}^{-1}$ связана с характерными ассиметричными и симметричными валентными колебаниями C=S групп. Полоса, отмеченная в коротковолновой области спектра при $\sim 749 \text{ см}^{-1}$ согласно [10, 11] отнесена к валентным колебаниям связи C-S.

На рис.3. представлен ИК-спектр синтезированного комплекса, в котором наблюдаются полосы поглощения лиганда с соответствующими сдвигами, обусловленными комплексообразованием. В ИК спектре комплекса наблюдаются интенсивные полосы поглощения лиганда с соответствующими сдвигами, обусловленными комплексообразованием (табл 1). Характерный сдвиг ($\Delta=71 \text{ см}^{-1}$) полосы поглощения группы C=N, зафиксированной в области 1385 см^{-1} , что указывает на координацию атома азота в комплексе [12]. Такую картину, по-видимому, можно объяснить смещением электронной плотности при комплексообразовании атома азота тиазольного кольца. Положение полосы валентных колебаний связи C-S смещаются в низких частот в области 747 см^{-1} . ($\Delta=2 \text{ см}^{-1}$).

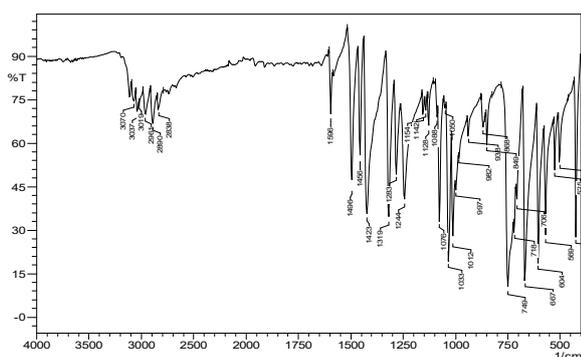


Рисунок 2. ИК-спектр лиганда
МВТ

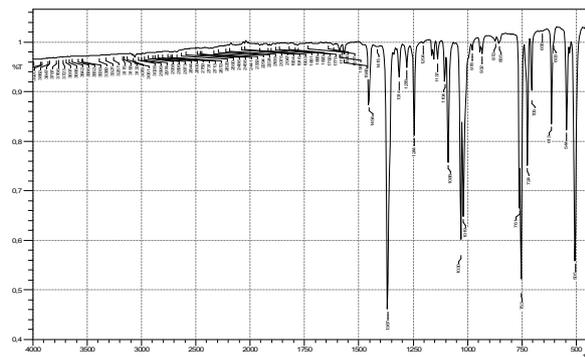


Рисунок 3. ИК спектр $[\text{Zn}(\text{MBT})_3]$

В отличие от спектра свободного лиганда в низкочастотной области при 613 см^{-1} и 426 см^{-1} проявляются полосы, отнесенные, к колебаниям связей M-S и M-N, соответственно [13], что подтверждает координацию гетероциклического лиганда с атомами серы и азота.

Таким образом, на основании изменения полос поглощения функциональных групп лиганда можно предположить, что координация с ионами металла происходит через атомы серы C-S группы и азота тиазольного кольца.

Таблица 1

Основные частоты в ИК-спектрах MBT и его комплексов (см⁻¹)

Соединение	ν_{C-N} см ⁻¹	$\nu_{C=N}$ as, s см ⁻¹	Δ	$\nu_{C=S}$ as, s см ⁻¹	ν_{C-S} см ⁻¹	Δ	M-S	M-N
MBT	1244	1496 1456	-	1076 1033	749	-	-	-
[Zn(MBT) ₃]	1244	1367	89	1088 1030	753	4	613	426

В результате термического анализа определяют разложение и разжижение комплексов, конечных продуктов комплексов. При изучении состава комплексных соединений данным методом можно получить дополнительную информацию о наличии в нем молекул координационной и кристаллизационной воды [14-16].

Термогравиметрические исследования комплекса [Zn(MBT)₃] проводились в температурном интервале от 20 до 800°C (рис. 4). В температуре 90°C наблюдается потери массы 0,057%, что свидетельствует о наличии влаги в образце. На кривой ТГ наблюдается участок потери веса с эндотермическим и экзотермическим процессом от 200°C до 600°C, с убылью массы 50,39%, что свидетельствует выделении лиганда из состава комплекса [17]. Дальнейшая потеря массы 3,71% происходит между 630-800 °C, что указывает на то, что остается последний остаточный оксид металла.

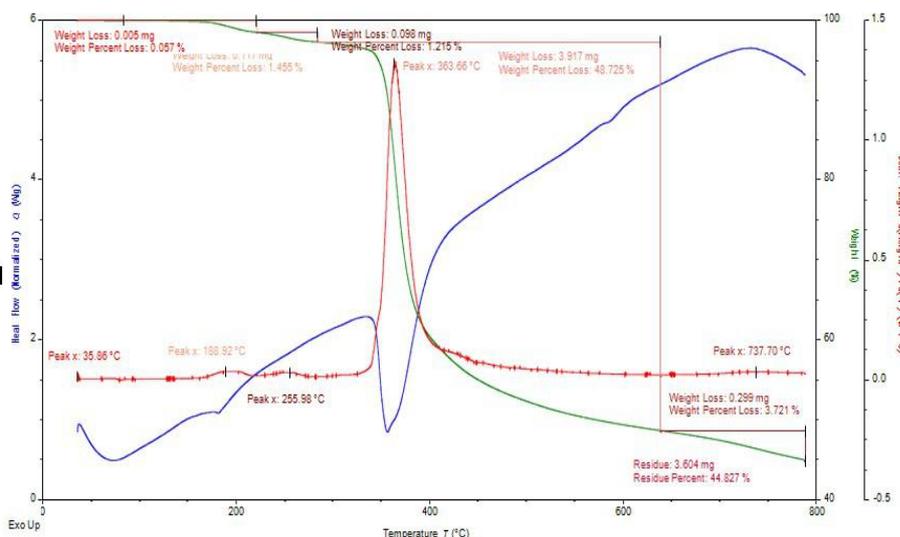


Рисунок 4. Термограмма комплексного соединения [Zn(MBT)₃]

Для подтверждения индивидуальности кристаллических решеток координационных соединений 2-меркаптобензтиазола, синтезированных с ацетатом цинка был проведен рентгенофазовый анализ исходных и синтезированных координационных соединений и проведено сравнение дифрактограмм (рис. 5).

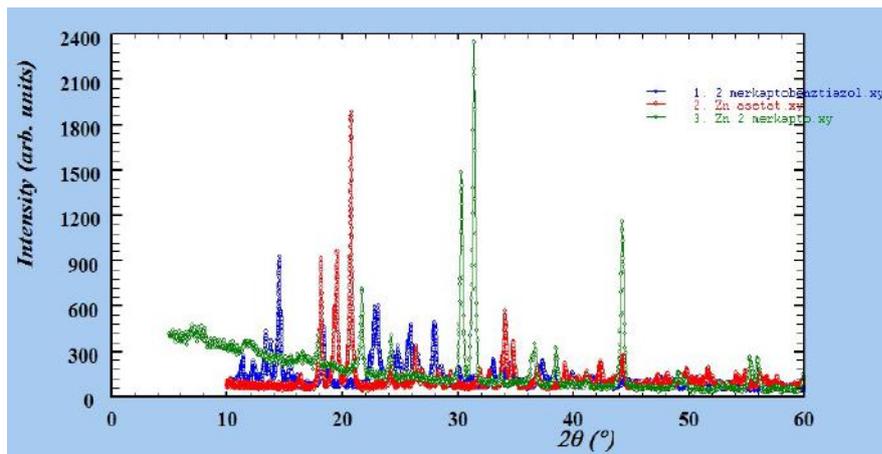


Рисунок 5. Рентгенограмма комплексного соединения $[Zn(MBT)_3]$ по сравнению с исходными материалами

Значения межплоскостного расстояния и интенсивности были рассчитаны по дифрактограммам и полученные результаты представлены в табл. 2. Как видно из значений межплоскостного расстояния и интенсивности, полученные соединения не повторяют исходные соединения, и на основании полученных данных установлено, что синтезированные комплексы имеют индивидуальную кристаллическую решетку, которая не встречается в кристаллографической базе данных.

Межплоскостные расстояния для исходного вещества и лиганда следующие: 2-меркаптобензотиазол - 4,15 (100%), 3,88 (33%) и 3,72 Å (31%), ацетат цинка - 6,20 (96%), 2,97 (96%) и 2,23 Å (100%) (табл.2). Для синтезированных комплексных соединений: $[Zn(MBT)_3]$ – 3,96 (92%), 2,50 (100%), 1,980 (90%) и 1,665 Å (97%). Кристаллографические параметры приведены в (табл.3).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния ацетата цинка, 2-меркаптобензотиазола и их комплекса

Ацетат цинка		МБТ		$[Zn(MBT)_3]$	
d	I	d	I	d	I
6.20	96	5.62	87	13.50	21
4.87	16	4.32	45	5.75	80
3.75	31	4.12	26	4.49	16
3.06	15	3.55	62	4.24	19
2.97	96	3.40	81	3.91	100
2.61	66	3.24	100	3.88	17
2.55	41	3.17	64	3.83	15
2.43	17	2.61	18	3.63	67
2.41	41	2.19	19	3.59	52
2.23	100	2.18	20	3.46	21
1.909	17	2.16	17	3.33	28

На рис. 6-7. представлены пространственная структура, межатомные длины связей и упаковка в кристаллической ячейке комплексного соединения $[Zn(MBT)_3]$.

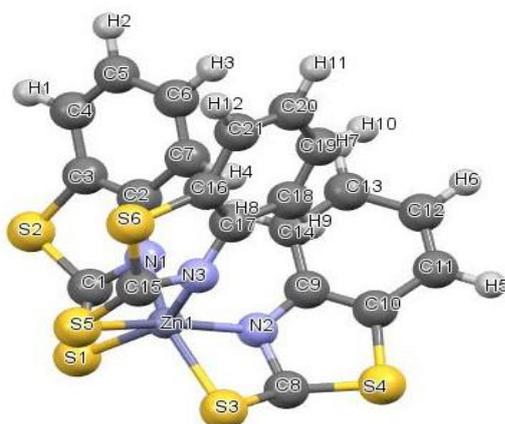


Рисунок 6. Пространственная структура синтезированного комплексного соединения $[Zn(MBT)_3]$

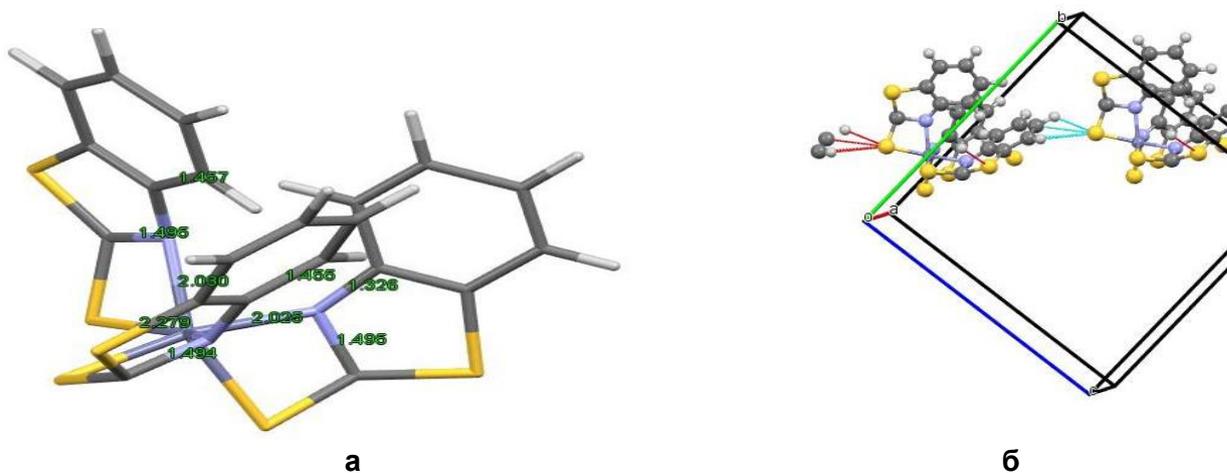


Рисунок 7. Межатомные длины связи (а) и кристаллическая упаковка в элементарной ячейке (б) комплекса $[Zn(MBT)_3]$

Таблица 3

Кристаллографические данные и параметры, уточняющие структуру комплексного соединения Zn

Формула	[Zn(MBT) ₃]	Размер кристалла, [mm]	0.21×0.18×0.15
Молекулярная масса	564.09	T, °K	296
Сингония	триклин	θ, °град.	2,14; 30,0
Пространственная группа	A1	Интервал h, k, l	999:-99 ; 999:-99; 999:-99
a, Å	10.81270	Рефлекс	5316
b, Å	15.29150	Показатель преломления	1552
c, Å	15.29150	R _{int}	0.71073
α, β, γ, deg	90; 90; 90	F ² ≥2σ(F ²) Критерий	R ₁ =0.058
V, Å ³	2528.333	Параметр	3526
Z	2	Критерии приемлемости (F ²)	570
D _x , g/cm ³	0.741	R ₁ , wR ₂ (I>2σ(I))	R ₁ =0.0544, wR ₂ =0.1478
μ(CuKα), mm ⁻¹	0.740		

Таким образом, данные рентгенофазового анализа синтезированного координационного соединения показали наличие в комплексе индивидуальной кристаллической решетки, не обнаруженной в кристаллографической базе данных.

ВЫВОДЫ

На основании данных элементарного, термического, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопического изучения лиганда и его комплекса можно сделать вывод, что лиганд при синтезе комплекса с Zn(II) координируется бидентатно через атомы серы C-S группы и азота тиазольного кольца с образованием хелатного цикла в соотношении 1:3.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ghosh et al. / Inorganica Chimica Acta 384 (2012) 76–82.
2. Рамазанова П. А., Али А. М. М., Магомедова Х. А., Гаджимурадова Р. М. Синтез производных 2-меркаптобензотиазола // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. (2017), Т. 11. № 3. С. 27-34.
3. Huang W., Yang G. F. Microwave-assisted one-pot synthesis and fungicidal activity of polyfluorinated 2-benzylthiobenzothiazoles. Bioorganic and Medicinal Chemistry. (2006), No. 14. P. 8280-8285.
4. Sidoova E., Loos D., Bujdakova H., Kallova J. New anticandidous 2-alkylthio-6-aminobenzothiazoles. Molecules. (1997), No. 2. P. 36-42.
5. Gutsu Ya. E., Pascal A. S., Zhungietu G. I. C. C. No. 1574601 A 1, USSR. Appl. 4405832/23- 04, 06.04.1988. Publ. 30.06.1990. Bull. No. 24 // [Electronic resource] / Mode of access: <http://patents.su/3-1574601-sposobpolucheniya-2-merkaptobenzimidazolov.html> [accessed: 08.09.2017]
6. Aikawa K., Aoki K. Pat. 07. 228. 530. Japan // C. A. 1995. Vol. 124. Pp. 784.
7. Herban J., Crisan L., Baliu S., Luca M., Iordache G. Pat. 90456. Rom. Chem. Abstr. 1988. Vol. 108. P. 150474.
8. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы – Москва: МГУ, 2012, 54 с.
9. Маткаримова Н.О., Парпиев Н.А., Хасанов Ш.Б. Синтез и исследование координационных соединений двухвалентных кобальта, никеля и меди с 2-меркаптобензотиазолом // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. (2019), № 11 (68). С.1039-1043.

10. Рамазанова П. А., Али А. М. М., Магомедова Х. А., Гаджимурадова Р. М. Синтез производных 2-меркаптобензотиазола//Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. (2017), Т. 11. № 3. С. 27-34.
11. Рамазанова П.А., Гаджимурадова Р.М., Мусакадиева Б.Ш., Хибиев Х.С. Реакции 2-меркаптобензотиазола с различными галогеналканами. Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. (2020), Т. 35. Вып. 1, С. 93.
12. I. P. Khullar and U. Agarwala. Complexes of 2-Mercaptobenzothiazole with Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ag(I), and Tl(I). Can. J. Chem. Vol. 53, (1975). P. 1165-1171.
13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд-во. Мир, Москва, 1966, 204 с.
14. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. - СПб.: Изд-во Политех. ун-та, – 2016.- С.367.
15. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. - М.: Изд-во МГУ, – 1987. – 190 с.
16. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. -Тошкент: Фан, – 1986. – 198 с.
17. Fazael Mosaferi, Farid Delijani and Fateme Ekhtiary Koshky. Spectrophotometric Determination of 2-Mercaptobenzothiazole in Cooling Water System. Thermal Power Plants, Tabriz, Iran, (2012). P. 255-266.