Cu (II) OKSALATATSETATLI KOMPLEKS BIRIKMALARINING SINTEZI VA IQ SPEKTROSKOPIK TAHLILI

Zaripova Dinora Ibragimovna
Xorazm Ma'mun akademyasi tayanch doktoranti
Kadirova Shaxnoza Abduxalilovna
O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti dekani, k.f.d., professor
Abdullayeva Zubayda Shavkatovna
Urganch Ranch texnologiya universiteti dotsenti, k.f.f.d. (PhD), dotsent
Masharipov Azamat Tursinboyevich
Urganch davlat universiteti akademik litseyi Kimyo-biologiya kafedrasi mudiri, k.f.f.d. (PhD)

Annotatsiya. Mazkur ishda Cu(II) oksalatining Ca, Pb (II), Zn atsetatlari bilan kompleks birikmalarining sintez qilish usullari o'rganildi va reaksiyalar amalga oshirildi. Olingan kompleks birikmalarning tarkibini o'rganish maqsadida element tahlili olindi va nazariy natijalar taqqoslandi. Kompleks birikmalar tarkibida hosil bo'lgan koordinatsion bog'larni aniqlash maqsadida IQ spektroskopik tahlili o'tkazildi. Natijada markaziy atom Cu metali va uning koordinatsion soni 6 teng ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: Cu(II) ioni, kompleks birikmalar, oksalat guruhi, atsetat guruhi, element tahlil, IQ-spektroskopiya, geterometall

Аннотация. В данной работе изучены методы синтеза комплексных соединений оксалата Cu (II) с ацетатами Ca, Pb (II), Zn и проведены соответствующие реакции. С целью исследования состава полученных комплексных соединений был проведен элементный анализ и сопоставлены теоретические и экспериментальные результаты. Для определения координационных связей, образующихся в составе комплексных соединений, был выполнен ИК-спектроскопический анализ. В результате было установлено, что центральным атомом является металл Cu, и его координационное число равно 6.

Ключевые слова: ион Cu (II), комплексные соединения, оксалатная группа, ацетатная группа, элементный анализ, ИК-спектроскопия, гетерометалл

Abstract. In this work, methods for the synthesis of complex compounds of Cu (II) oxalate with Ca, Pb (II), Zn acetates were studied and reactions were carried out. In order to study the composition of the obtained complex compounds, elemental analysis was carried out and the theoretical results were compared. IR spectroscopic analysis was carried out to determine the coordination bonds formed in the composition of complex compounds. As a result, it was found that the central atom is the metal Cu, and its coordination number is equal to 6.

ISSN 3030-3907

Keywords: Cu (II) ion, complex compounds, oxalate group, acetate group, elemental analysis, IR spectroscopy, heterometal

Kirish

Koordinatsion birikmalar zamonaviy kimyo va materialshunoslikda muhim o‘rin tutadi. Ayniqsa, Cu(II) ioni ishtirokida hosil bo‘lgan kompleks birikmalar katalizatorlar, dori vositalari, biologik tizimlar va yangi funksional materiallar sifatida keng qo‘llaniladi. Ushbu komplekslar tarkibidagi oksalat va atsetat guruhlari ligand sifatida metall ionlari bilan mustahkam bog‘lanib, turli xil struktura va fizik-kimyoviy xossalarga ega bo‘lgan birikmalar hosil qiladi. Bu kabi komplekslarning termik xossalarini o‘rganish - ularning barqarorligini, parchalanish bosqichlarini va haroratga nisbatan chidamliligini aniqlashda muhim ahamiyat kasb etadi.

ADABIYOTLAR TAHLILI

Koordinatsion birikmalar, xususan, mis(II) ioni asosidagi komplekslar, so‘nggi yillarda kimyo fanining dolzarb yo‘nalishlaridan biri hisoblanadi. Ular noyob fizik-kimyoviy xossalarga ega bo‘lib, biologik faol moddalarda, elektrotexnika, kataliz, dori vositalari sintezi va materialshunoslikda keng qo‘llaniladi. Ayniqsa, oksalat va atsetat kabi ligandlar bilan hosil bo‘lgan Cu(II) komplekslari o‘zining yuqori reaktivligi va strukturaviy xilma-xilligi bilan ajralib turadi. Oksalat va atsetat guruhlari mis(II) ioni bilan bir necha yo‘l orqali koordinatsiyalanadi, bu esa hosil bo‘layotgan komplekslarning geometriyasiga (masalan, tetraedrik, kvadrat planar yoki oktaedrik tuzilmalarga) ta’sir ko‘rsatadi [1,2]. Koordinatsion kimyo sohasida aralash ligandli kompleks birikmalarining sintezi va tahlili dolzarb yo‘nalishlardan biri hisoblanadi. Xususan, oksalat va atsetat anionlari Cu(II) kabi d-blok metallari bilan kuchli koordinatsion faoliyat ko‘rsatib, murakkab strukturalarni hosil qilishi mumkin. Bunday komplekslar katalitik, magnit, optik va biologik faollik jihatidan katta qiziqish uyg‘otmoqda [3,4].

Oksalat anioni bifunksional ligand bo‘lib, ko‘pincha bidentat yoki ko’priksimon koordinatsiyalanadi. Uning Cu(II) ionlari bilan hosil qilgan komplekslari odatda diyadroli yoki poliyadroli tuzilishga ega bo‘ladi. Adabiyotlarda keltirilishicha, oksalat ligandli Cu(II) komplekslari kristall holatda aniq simmetriyali strukturani egallaydi va ular IQ spektrlarida 1700–1300 sm^{-1} oraliqda xos karboksilat vibratsiyalari bilan aniqlanadi [5]. Atsetat ligandi esa yengil koordinatsiya qiluvchi anion bo‘lib, monodentat yoki bidentat tarzda metallar bilan bog‘lana oladi. Cu(II) atsetat komplekslari odatda diyadroli tipidagi tuzilmalarga ega bo‘lib, ularda ikki Cu markazi atsetat ko‘priklari bilan bog‘langan bo‘ladi [6].

ISSN 3030-3907

Aralash ligandli komplekslar, ya’ni oksalat va atsetat ionlarini birgalikda o‘z ichiga olgan Cu(II) komplekslari haqidagi ma’lumotlar adabiyotda nisbatan kam uchraydi. Bu turdagi komplekslarning sintezi orqali yangi koordinatsion muhitlar va strukturaviy motivlar aniqlanishi mumkin. Cu(II) aralash ligandli komplekslarida oksalat ionining ko’priksimon koordinatsiyasi va atsetat ionining monodentat roli kuzatilgan. Ularning IQ spektrlarida ikkala ligandning o‘ziga xos vibratsion chiziqlari aniqlanib, koordinatsiya shakli tahlil qilingan [7-8].

Ko‘pgina tadqiqotlarda bu turdagi komplekslarning termik xossalari – ya’ni harorat ta’sirida qanday bosqichlarda va qanday mahsulotlarga parchalanishi TG/DTA analiz usullari yordamida o‘rganilgan. Jumladan, oksalatli komplekslarning 150–300°C oralig‘ida CO_2 va boshqa gazsimon mahsulotlar ajralishi bilan parchalanishini kuzatganlar. [9] Shuningdek, Cu(II)-oksalat-atsetat komplekslarining issiqlikka chidamli, barqaror tuzilmalar hosil qilishi va ularning parchalanish mahsulotlarida mis(II) oksidi (CuO) hosil bo‘lishi aniqlangan [10-11]. Shunday qilib, Cu(II) oksalat–atsetat komplekslari kimyoviy strukturasi va fizik-kimyoviy xossalari bilan o‘ziga xos bo‘lib, ularning sintezi va spektroskopik tahlili zamonaviy koordinatsion kimyoning muhim masalalaridan biri hisoblanadi. Ushbu turdagi birikmalarni chuqur o‘rganish yangi funksional materiallarni yaratish imkoniyatlarini kengaytiradi.

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Cu(II) oksalatining Ca atsetati bilan kompleks birikmasi sintezi quyidagi usul bo‘yicha amalga oshirildi: 0,01 mol Cu (II) atsetat suvdagi eritmasi va 0,02 mol Ca atsetatning 1:1 nisbatdagi suv:asetonitril aralashmasida eritilgan eritmalari aralashtirilib, issiq suv hammomida (60-65 ^{0}C haroratda) qizdirildi. So‘ngra aralashma hajmi 1,5 marta kamayguncha 4 soat davomida bug‘latildi. Hosil bo’lgan eritma 3 kunga qoldirildi. Hosil bo‘lgan kukunsimon modda 4 ml distillangan suv va 2 ml spirt aralashmasida eritildi hamda qayta kristallash uchun 72 soatga qoldirildi.

$$Cu(COO)_2 + 2Ca(CH_3COO)_2 \rightarrow Ca_2[Cu(COO)_2(CH_3COO)_4]$$

Cu (II) oksalatning Pb (II) atsetati bilan kompleks birikmasi sintezi: 0,02 mol Pb (II) asetati muz sirka kislotada 0,01 mol Cu (II) oksalati eritmasi bilan aralashtirildi. Olingan aralashma teskari sovutgich o’rnatilgan tubi dumaloq kolbaga solinib, suv hammomida 1.5 soat davomida qaynatildi. Eritma filtrlanib, rotorli bug’latgichda quruq qoldiq olinguncha bug’latildi. Olingan qoldiq 20 ml asetonitril va 10 ml sovuq suv aralashmasida eritilib, 10 ml ga bug’latildi va 72 soatga qoldirildi.

$$Cu(COO)_2 + 2Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow [Cu(COO)_2Pb_2(CH_3COO)_4]$$

Cu(II) oksalatining Zn atsetati bilan kompleks birikmalari sintezi: 0,01 mol Cu (II) oksalati magnitli aralashtirgich (400C) yordamida 10 ml suvda eritildi va

ISSN 3030-3907

aralashma ustidan 0,02 mol Zn atsetatining asetonitrildagi eritmasi tomchilatib qo‘shildi va magnitli aralashtirgichda 500C, minutiga 900 aylanma tezlikda aralashtirish davom ettirildi. Olingan eritma kristallash uchun 4 kunga xona haroratida qoldirildi.

$$Cu(COO)_2 + 2Zn(CH_3COO)_2 \rightarrow [Cu(COO)_2Zn_2(CH_3COO)_4(H_2O)_4]$$

MUHOKAMA VA NATIJALAR

Moddalar tarkibidagi elementlar miqdorini skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) yordamida aniqlash materiallarni tahlil qilish uchun yuqori axborot mazmuni va olingan tadqiqot natijalarining ishonchliligi tufayli aniq ilmiy-texnologik muammolarni hal qilishda keng qo‘llaniladi [12]. Hosil bo‘lgan kompleks birikmalardagi uglerod, kislorod va metallarning miqdorlarini SEM-EDA usulida aniqlandi (1-jadval).

1-jadval

Mis (II) oksalat bilan atsetatlar asosida olingan kompleks birikmalarning element tahlili natijalari

Birikma	Cu		M		C		O		Chiqish unumi, %
	Hisoblandi	topildi	Hisoblandi	Topildi	Hisoblandi	topildi	Hisoblandi	topildi	
Ca2[Cu(COO)2(CH3COO)4]	13.67	13.71	17.09	17.11	25.64	25.62	41.02	41.07	92
[Cu(COO)2Zn2(CH3COO)4(H2O)4]	10.84	10.83	22.03	22.08	20.33	20.31	43.39	43.43	87
[(Cu(COO)2Pb2(CH3COO)4]	7.98	8.01	51.62	51.59	14.96	14.98	23.94	23.97	69

Sintez qilingan birikmalarning koordinatsiya markazlari va koordinatsiyalanish yo‘llarini aniqlash maqsadida sintez qilingan birikmalarni IQ-spektroskopik usulda taxlili olib borildi.

Dastlabki moddalar molekulalarini tashkil qiluvchi funktsional guruhlarning tebranish chastotalari quyidagi sohalarda kuzatildi, sm^{-1}

CuC_2O_4: δ(Cu-O)- 479, 529, $\nu_s(COO^-)$=1389, $\nu_{as}(COO^-)$=1558

$Ca(CH_3COO)_2$: δ(Ca-O)- 621, 689, $\nu_s(COO^-)$=1435, $\nu_{as}(COO^-)$=1551

$Pb(CH_3COO)_2$: δ(Pb-O)- 615, 656, $\nu_s(COO^-)$=1385, $\nu_{as}(COO^-)$=1531

$Zn(CH_3COO)_2$: δ(Zn-O)- 615, 648, $\nu_s(COO^-)$=1410, $\nu_{as}(COO^-)$=1549

Cu (II) ionining atsetatlar bilan koordinatsion birikmalarini tahlil qilish natijasida IQ-spektrlarda o‘zgarishlar sodir bo‘lganini ko‘rsatdi. Bunda asosiy o‘zgarishlar M-O bog‘da kuzatilgan, shuningdek atsetat guruhining assimetrik va simmetrik tebranishlarida ham o‘zgarishlar bo‘lgan. Bunga sabab dastlab atsetat anioni monodentat koordinatsiyalangan bo‘lsa, koordinatsiyalangandan keyin

ISSN 3030-3907

atsetat guruhi bidentat – ko‘prikli tipga o‘tadi. Dastlabki oksalatlarda M-O bog‘ning tebranish chastotalari 461-476 sm^{-1} va 503-567 sm^{-1} larda kuzatilgan bo‘lsa, koordinatsiyalangandan keyin tebranish chastotalari ortadi va 426-500 sm^{-1} va 503-615 sm^{-1} ga o‘tadi. Erkin atsetatlarda Me-O bog‘ uchun xos bo‘lgan 615-638 sm^{-1} va 648-689 sm^{-1} tebranish chastotalari koordinatsiyalanganda 608-654 sm^{-1} va 652-700 sm^{-1} sohaga o‘tadi.

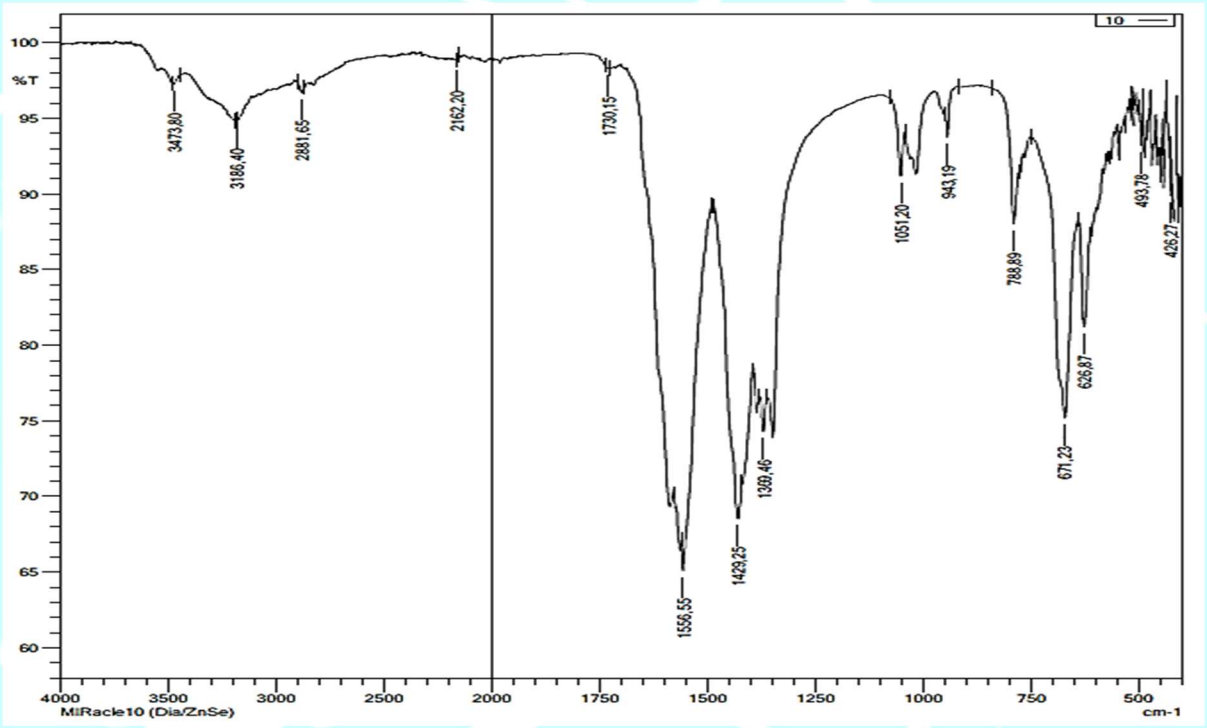
Dastlabki metallar atsetatlarida atsetat-anionining assimetrik va simmetrik tebranishlari $\nu_s(COO^-)$=1380-1447 sm^{-1} va $\nu_{as}(COO^-)$=1531-1551 sm^{-1} larda kuzatilgan. Koordinatsiyalangan xolatga o‘tganda tebranish sohalarida o‘zgarishlar kuzatilib, $\nu_s(COO^-)$=1371-1443 sm^{-1}, $\nu_{as}(COO^-)$=1514-1609 sm^{-1} ga o‘zgargan. Bu esa bidentat-ko‘prikli koordinatsiyalanishga mos keladi va atsetat anioni markaziy atom bilan ko‘prikli bog‘ hosil bo‘lganini bildiradi. Atsetat guruhini sintez qilingan birikmalarda mavjudligini isbotlovchi yana bir dalil, bu sintez qilingan birikmalar IQ-spektlarida 1013-1036 sm^{-1} va 2797-2988 sm^{-1} da yutilish sohasida metil guruhining deformatsion va valent tebranishlari mavjudligidir (2-jadval).

2-jadval

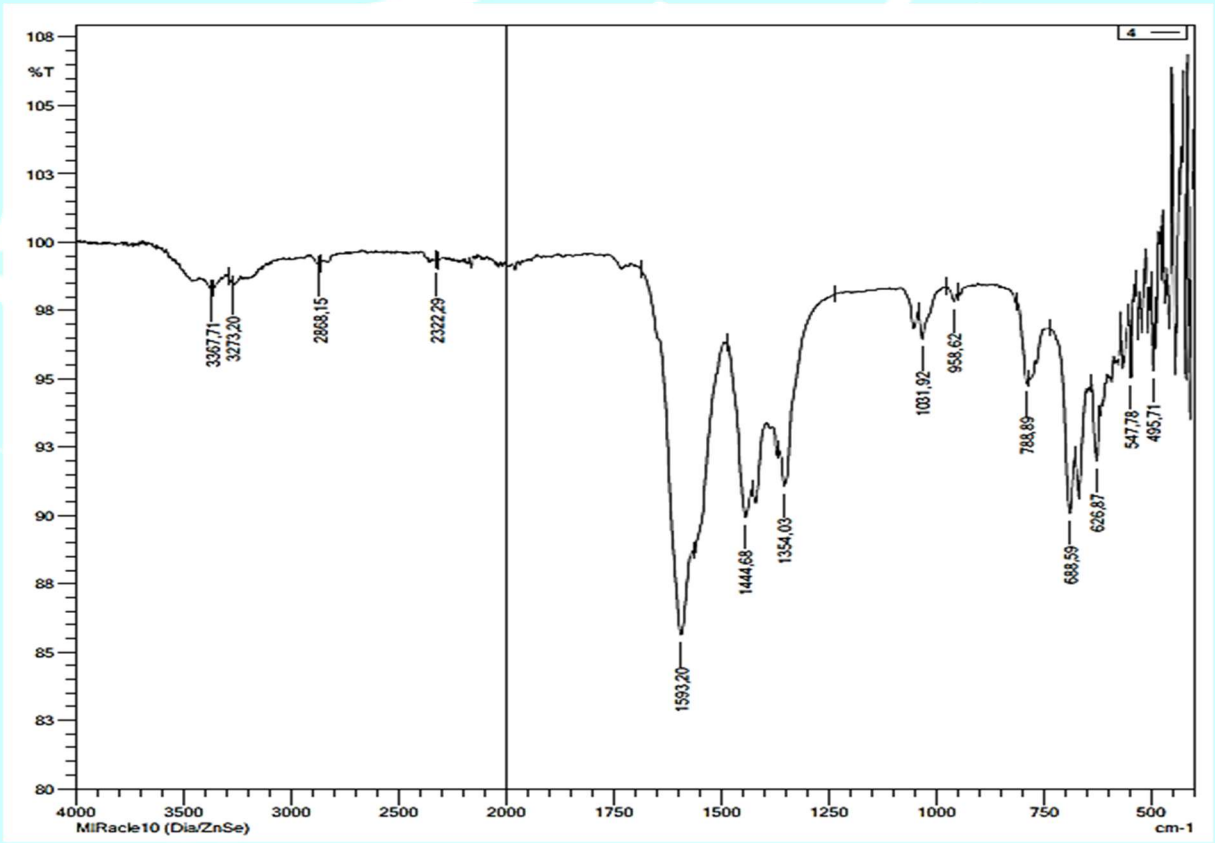
Koordinasion birikmalarning IQ-spektrlaridagi yutilishlarining xarakterli chastotalari

Birikmalar	**δ(M-O)**	**$\nu_s(COO^-)$ 1300-1420 sm^{-1}**	**$\nu_{as}(COO^-)$ 1500-1600 sm^{-1}**	**$\delta(-CH_3)$ 1013-1076 sm^{-1}**
$Ca_2[Cu(COO)_2(CH_3COO)_4]$	688	1385	1609	1018
$[(Cu(COO)_2Pb_2(CH_3COO)_4]$	675	1396	1593	1025
$[Cu(COO)_2Zn_2(CH_3COO)_4(H_2O)_4]$	700	1396	1531	991

ISSN 3030-3907

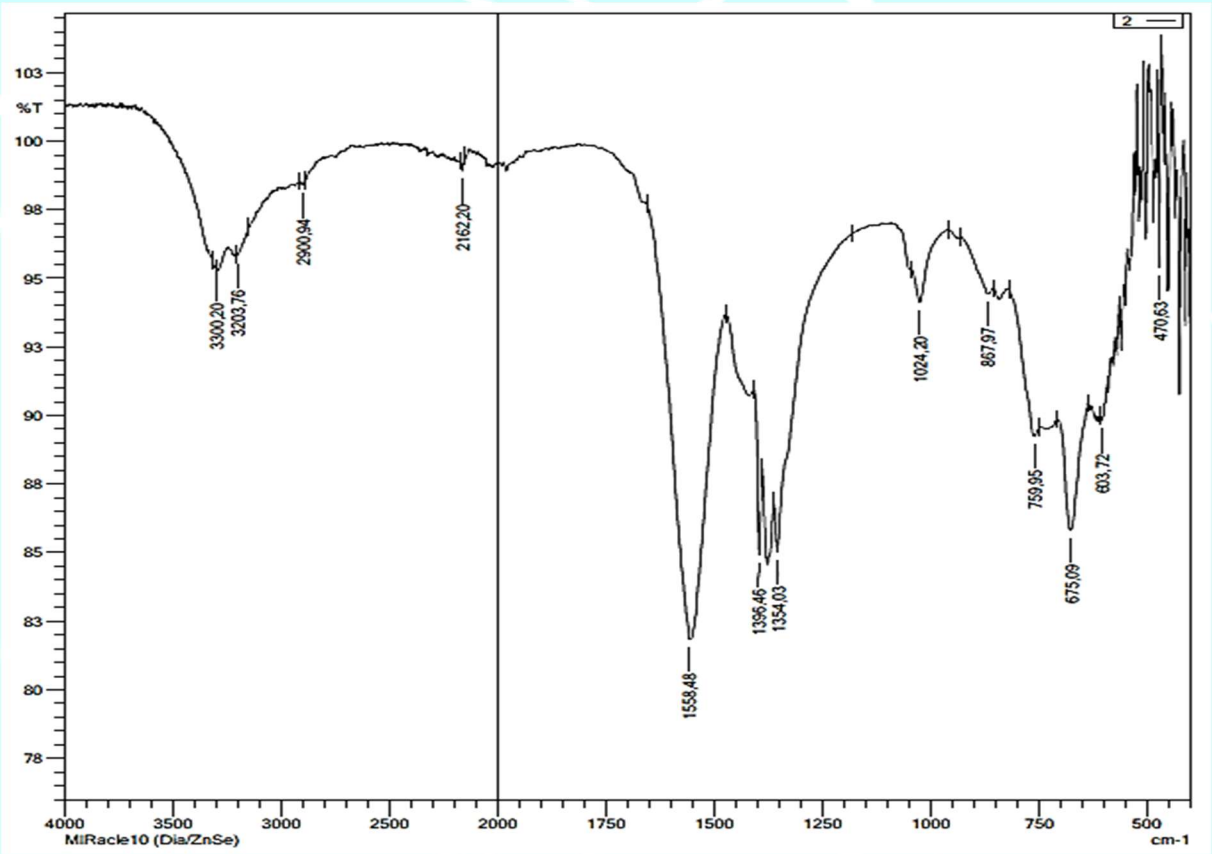


1-rasm. $Ca_2[Cu(COO)_2(CH_3COO)_4]$ kompleks birikmasining IQ-spektri



2-rasm. $[(Cu(COO)_2Pb_2(CH_3COO)_4]$ birikmasining IQ-spektri

ISSN 3030-3907



3-rasm. $[Cu(COO)_2Zn_2(CH_3COO)_4(H_2O)_4]$ birikmasining IQ-spektri

XULOSA VA TAKLIFLAR

IQ-spektroskopik tahlil natijasida Cu(II) oksalati bilan metallar atsetatlari ta'sirlashuvida hosil bo'lgan koordinatsion birikmalar geterometalli kompleks birikmalari bo'lishi isbotlandi, bunda koordinatsion bog' atsetat guruhlarining bidentat-ko'prikli koordinatsiyalanishi orqali amalga oshadi. Sintez qilingan birikmalarda asetat anionlari mavjudligi metil guruhining valent va deformatsion tebranishlari mavjudligi bilan isbotlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Кутырева М.П., Улахович Н.А., Усманова Г.Ш., Кутырев Г.Л. Полиядерные комплексы Cu(II) с гиперразветвлёнными полиэфиркарбоксилатами // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80, № 4. – С. 625–628.

2. Hao Y.M. Syntheses, Characterization, and Antibacterial Property of Polynuclear Cobalt (III) and Copper (II) Complexes Derived from Similar Tridentate Schiff Bases // Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2018. – Vol. 44, № 1. – P. 45–51.

3. Зеленов В.И., Цокур М.Н. Координационные соединения d-элементов с карбоновыми кислотами // VIII Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2007. – С. 95–96.

ISSN 3030-3907

4. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Корольков И.В., Байдина И.А., Коренев С.В. Вторичная координация в структурах оксалатопалладатов(II) цинка(II) и марганца(II) // Журнал структурной химии. – 2020. – Т. 61, № 5. – С. 760–767.
5. Гаркуль И.А., Задесенец А.В., Плюснин П.Е. и др. Оксалатопалладаты(II) цинка(II) и марганца(II) как предшественники биметаллических наноматериалов // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65, № 10. – С. 1371–1376.
6. Zadesenets A.V., Garkul I.A., Filatov E.Y. et al. Oxalato complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as single-source precursors for bimetallic nanoalloys // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2019. – Vol. 138. – P. 111–121.
7. Garkul I., Zadesenets A., Filatov E. et al. Oxonium trans-bis(oxalato)rhodate and related sodium salts: a rare example of crystalline complex acid // Acta Crystallographica Section B. – 2021. – Vol. 77, № 6. – P. 1048–1054.
8. Задесенец А.В., Гаркуль И.А., Коренев С.В. Oxalatopalladates of Co, Ni and Zn as precursors of nanoalloys: from thermal properties to supported catalysts // The Twentieth Annual Conference YUCOMAT. – Херцег-Нови (Черногория), 2018.
9. Smith J.A., Tanaka K. Thermal decomposition behavior of copper(II) oxalate-acetate complexes // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – Vol. 129, № 2. – P. 815–823. DOI: 10.1007/s10973-017-6352-9.
10. Xudoyberganov O.I., Yadgarova M.M., Abdullayeva Z.Sh. et al. Kobalt (II) ionining indometatsin bilan kompleks birikmasi sintezi va strukturaviy tadqiqoti // “Kimyoning dolzarb muammolari” respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari. – Urganch: UrDU, 2024. – B. 262–263.
11. Abdullayeva Z.Sh., Kadirova Sh.A., Khasanov Sh.B., Qahorova S.I. Synthesis of coordinating compounds of nickel (II) formiate with zinc and calcium accetates // Electronic Journal of Actual Problems of Modern Science, Education and Training. – Urgench, 2021. – № 8. – P. 92–95.
12. Khasanov Sh.B., Ibodullaeva T.A., Abdullayeva Z.Sh., Khudoyberganov O.I. Synthesis and properties of the coordination compounds calcium stearate with thiocarbamide // Azerbaijan Chemical Journal. – 2023. – № 2. – P. 111–115. DOI: 10.32737/0005-2531-2023-2-111-115.

ISSN 3030-3907