KADMIY (II) KATIONINING AROMATIK DIAMINLI KOMPLEKSI SINTEZI VA TADQIQOTI

D.Boltayeva
X.X.Turayev
B.A. Normurodov
A.A.Ahatov

Annotatsiya. Maskur tadqiqot ishida tris(1.2-fenilendiamin) kadmiy (II) sulfat monogidrati kompleksining sintez sharoitlari, kristall tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari bayon etilgan. Olingan kompleks birikmada metall atomining koordinatsion soni 6 ga teng va fazoda sp^3d^2 burchak hosil qilib gibridlanadi. RTT usullari yordamida ushbu kompleksning singoniyasi monoklinik, shakli buzilgan oktaedral va fazoviy guruhi P21/c ekanligi hamda bog‘lanish energiyalari, bog‘lar orasigi masofa aniqlandi. Crystal Explorer17.5 dasturi yordamida ilk marta ushbu molekulaning Hirshfeld sirt yuza tahlili olindi. Elektron zichliklarning uzoq va yaqin o‘zaro ta’sirlashish energiyalari ranglar seriyasi orqali tahlil qilindi. Olingan Hirshfeld sirt yuza tahlillari asosida elektron bulutlarning asosiy ta’sirlashuvlarini H…H (61%), H…C/C…H (15.8%) va O…H/H…O (19.7%) ta’sirlar hosil qilishi aniqlandi.

Kalit so‘zlar. O-fenilendiamin, sintez, Hirshfeld sirt yuza tahlili, kristall tuzilish, elektron bulut, IQ-spektroskopiya, fazoviy guruh, RTT usuli.

Abstract. The synthesis conditions, crystal structure, and physicochemical properties of tris(1.2-phenylenediamine) cadmium (II) sulfate monohydrate complex are described in this research paper. Using RTT methods, the syngonia of this complex was determined to be monoclinic, distorted octahedral, and space group P21/c, as well as bond energies and bond distances. In the resulting complex compound, the coordination number of the metal atom is equal to 6, and it is hybridized by forming an sp^3d^2 angle in space. Hirschfeld surface analysis of this molecule was obtained for the first time using Crystal Explorer17.5 software. The long-range and short-range interaction energies of electron densities were analyzed using a series of colors. Based on the obtained Hirshfeld surface analysis, it was determined that the main interactions of electron clouds are H...H (61%), H...C/C...H (15.8%) and O...H/H...O (19.7%).

Key words. O-phenylenediamine, synthesis, Hirschfeld surface analysis, crystal structure, electron cloud, IR-spectroscopy, space group, RTT method.

Аннотация. В исследовательской работе маскура описаны условия синтеза, кристаллическая структура и физико-химические свойства комплекса моногидрата сульфата кадмия(II) Трис (1,2-фенилендиамина). В полученном комплексном соединении координационное число атома металла равно 6, а в пространстве sp3d2 гибридизуется с образованием угла.отация. В

ISSN 3030-3907

исследовательской работе маскура описаны условия синтеза, кристаллическая структура и физико-химические свойства комплекса моногидрата сульфата кадмия(II) Трис (1,2-фенилендиамина). В полученном комплексном соединении координационное число атома металла равно 6, а в пространстве sp3d2 гибридизуется с образованием угла. С помощью методов RTT было обнаружено, что сингония этого комплекса является моноклинной, октаэдрической с искаженной формой и пространственной группой P21/C, а также энергии связи, расстояния между связями. С помощью программы Crystal explorer17.5 впервые был получен поверхностный анализ этой молекулы по хиршфельду. Энергии дальних и близких взаимодействий электронных плотностей анализировались с помощью цветовых рядов. На основе полученного анализа поверхности Хиршфельда было обнаружено, что основные столкновения электронных облаков вызваны столкновениями Hil H (61%), Hil c/CIL H (15,8%) и Oil H/Hil o (19,7%).С помощью программы Crystal explorer17. впервые был получен поверхностный анализ этой молекулы по хиршфельду. Энергии дальних и близких взаимодействий электронных плотностей

Ключевые слова. О-фенилендиамин, синтез, анализ поверхности по хиршфельду, кристаллическая структура, электронное облако, ИК-спектроскопия, пространственная группа, метод RTT.

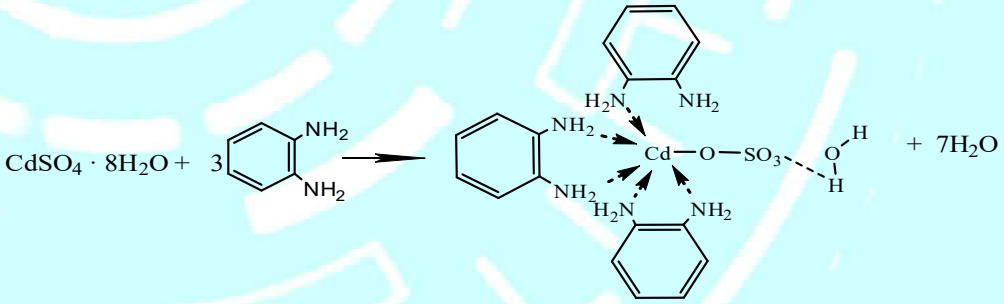
Kirish.

Aromatik diaminlar organik sintez reaksiyalarida va koordinatsion kimyoda muhim ligand sifatida keng foydalaniladi [1]. Uning ba’zi d-metallar bilan turli xil kompleks birikmalari va ular o‘rtasida bog‘lanish mexanizmlari o‘rganilgan hamda metall atomlari bilan ligandlar o‘rtasidagi koordinatsion qonuniyatlar aniqlangan [2]. Bu qonuniyatlar kompleks birikma tarkibidagi atomlarning elektron tuzilishi, atom radiusi, ionlanish energiyasi, elektronga moyilligi hamda metall atomi va ligand tabiati bilan bog‘liq [3]. O-fenilendiamin asosida hosil qilingan komplekslar koordinatsion kimyoda uzoq vaqtdan beri ma’lum [4]. O‘tgan asrning oxirlarida ushbu ligand asosida sintez qilingan va tuzilishi o‘rganilgan komplekslar soni qirqdan ortiq edi [5]. O-fenilendiamin komplekslarini sintez qilish va kristall strukturasini tahlil qilish uchun monokristallarni olish ancha murakkab jarayon hisoblanadi [6]. Metall atomlari bilan o-fenilendiaminning metallokomplekslarida ligand tarkibidagi aminoguruhning azot atomi donor vazifasini va vodorod atomi esa kuchli vodorod bo‘lanish hosil qiladi [7]. Shu xususiyatlar tufayli o-fenilendiamin asosida olingan komplekslar boshqa shu tipdagi komplekslarga qaraganda barqarorligi yuqori hisoblanadi [8]. Ayrim molekulyar komplekslarda o-fenilendiamin tarkibidagi azot atomi akseptorlik vazifasini bajaradi [9]. Bundan tashqari o-fenilendiamin faol oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishadi [10].

ISSN 3030-3907

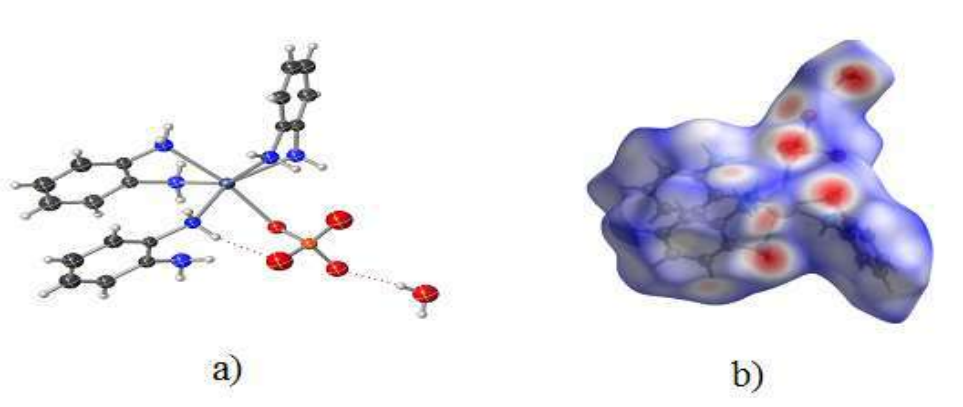
Ushbu maqolada o-fenilendiaminning Cd(II) ioni bilan hosil qilgan kompleks birikmasining kristall tuzilishi, bog‘ energiyalari va boshqa fizik-kimyoviy xossalari bayon etilgan.

Tajribaviy qism. Dastlab kadmiy sulfat kristallogidrat tuzidan ($CdSO_4 \cdot 8H_2O$) 0.176 g (0.5 mmol) olinib, 0.1 M li suvli eritmasi tayyorlandi. O-fenilendiamin ligandidan ham 0.054 g (0.5 mmol) olinib 0.1 M li spirtli eritmasi tayyorlandi. Hosil qilingan eritmalarda 1:3 mol nisbatda olinib (M:L) aralashtirildi. Reaksion aralashma dastlab xona haroratida, so‘ngra esa 55-60℃ haroratda, magnitli aralashtirgichda 90 minut aralashtirildi. Jarayon oxirida reaksion aralashma xona haroratiga keltirildi va 10 sutka o‘zgarmas haroratli termostatda qoldirildi. Sekin bug‘latish usulida olingan qoraptir-qizg‘ish rangli monokristallarning tuzilishi RTT usullari yordamida o‘rganildi.

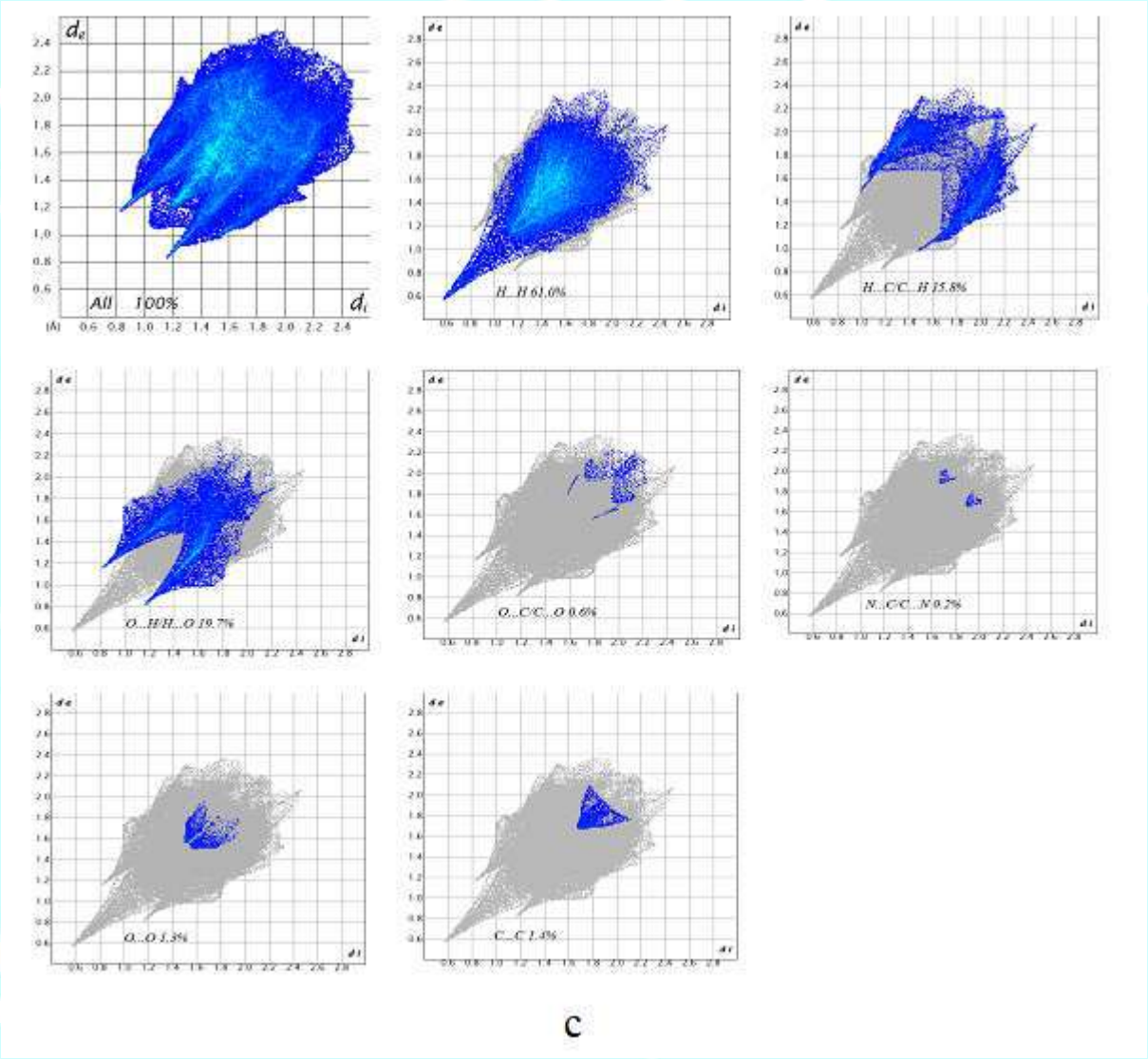


1-rasm. $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksining sintez reaksiyasi.

$[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksining tuzilishida punktir chiziqlar orqali vodorod bog‘lar aks ettirilgan. Metall atomining koordinatsion soni 6 ga teng. O-fenilendiaminning ikkita molekulasi markaziy atom bilan bidentat holatda, bitta molekulasi esa monodentat holatda birikkan hamda markaziy atomni xelatlangan holatda o‘rab olgan. $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksi tarkibidagi Cd1-N3 va Cd1-N4 bog‘lar orasidagi masofasi mos ravishda 2,425Å va 2,436 Å bo‘lsa, Cd1-N1, Cd1-N2 va Cd1-N5 atomlari orasidagi masofa esa mos ravishda 2,475 Å, 2,464 Å, 2,461 Å ga tengligi aniqlandi. Molekula sp^3d^2 tipidagi gibridlangan holatda bo‘ladi.



ISSN 3030-3907



2-rasm. $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ monokristalining molekulyar tuzilishi(a), Hirshfeld sirtlari 3D ko‘rinishi (b) va Hirshfeld barmoq izi 2D ko‘rinishi (c).

Hirshfeld yuza tahlillari kompleks birikma tarkibidagi atomlar elektron bulutlarining o‘zaro ta’sirini aks ettiradi. Bu ta’sirlar kovalent yoki ion bog‘lanishga nisbatan juda kichik energiyaga ega bo‘ladi va molekulaning mexanik mustahkamligini ham belgilab beradi. $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksi tarkibida asosiy ta’sirlashuvlarni H…H (61%), H…C/C…H (15.8%) va O…H/H…O (19.7%) ni tashkil qiladi. Hirshfeld yuza sirtidagi qizil dog‘lar eng yaqin va ko‘k dog‘lar esa eng uzoq elektron bulutlarining ta’sirlashuvini aks ettiradi. Molekulaning ikki o‘lchamli barmoq izi grafiklari “*de*” va “*di*” funksiyali grafiklarda keltirilgan (3-rasm).

Hirshfeld yuza tahlillari kimyoviy bog‘lanishning geometrik mezoni hisoblanadi. Molekula tarkibidagi elektron bulutlarning zaryad taqsimoti va ularning energetik yacheykalardagi taxlanishga qo‘shgan hissasi ham Hirshfelt sirt yuza tahlillari yordamida topiladi. Hirshfeld yuzasidagi zaryad zichligida atomlarning ulushi yuqori hisoblanadi. Crystal Explorer17.5 dasturida elektron

ISSN 3030-3907

zichlilarning energetik farqi ranglar xaritasi yordamida ajratiladi. Ushbu predsedurada zichlik funksiyasining minimal va maksimal qiymatlari qizil va ko‘k ranglar oralig‘ida bo‘ladi. Sirt yuzasiga eng yaqin ichki zichliklar ta’siri “*di*” va sirtga eng yaqin tashqi zichlilar ta’sirini esa “*de*” ikki o‘lchamli funksiyalar yordamida topiladi.

1-jadval

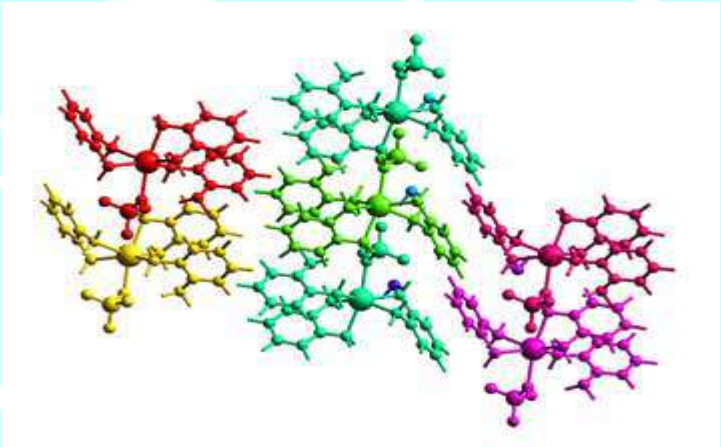
$[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksining Hirshfeld sirt energiyalari taqsimoti

	N	*Energetik yacheyka*	*R*	*Elektron zichlik*	E_{ele}	E_{pol}	E_{dis}	E_{rep}	E_{tot}
	2	-x, y+1/2, -z+1/2	12.34	HF/3-21G	0.0	-1.6	0.0	0.0	-1.1
	0	-x, -y, -z	15.26	HF/3-21G	0.0	-0.4	0.0	0.0	-0.2
	1	-x, -y, -z	12.71	HF/3-21G	0.0	-1.2	0.0	0.0	-0.8
	1	x, -y+1/2, z+1/2	7.28	HF/3-21G	-83.1	-42.4	-65.0	60.0	-122.1
	1	x, y, z	8.13	HF/3-21G	5.1	-4.9	-17.6	12.0	-4.1
	0	-	4.47	HF/3-21G	0.0	nan	0.0	0.0	nan
	1	x, -y+1/2, z+1/2	6.90	HF/3-21G	-150.9	-80.5	-74.5	413.3	61.8
	0	-	7.28	HF/3-21G	-83.1	-42.4	-65.0	60.0	-122.1
	0	-	4.98	HF/3-21G	5.1	-4.9	-17.6	12.0	-4.1
	0	-x, -y, -z	10.73	HF/3-21G	-33.6	-8.3	-47.3	29.1	-58.7
	0	-	5.18	HF/3-21G	-83.1	-42.4	-65.0	60.0	-122.1
	0	-	9.53	HF/3-21G	-33.6	-8.3	-47.3	29.1	-58.7

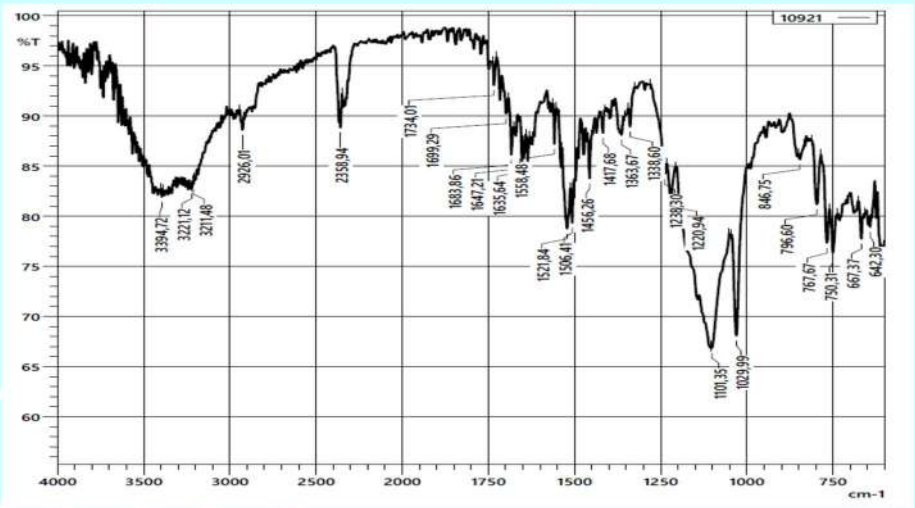
ISSN 3030-3907

	0	-x, y+1/2, -z+1/2	13.49	HF/3-21G	0.0	-1.7	0.0	0.0	-1.1
	0	-x, -y, -z	13.26	HF/3-21G	0.0	-1.3	0.0	0.0	-0.9

$[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleks birikmasining sirt shakli va molekula geometriyasiga oid qiymatlar 1-jadvalda keltirilgan. Unga ko‘ra molekulaning 4-rasmda tasvirlangan strukturaviy taxlanishga muvofiq, energetik va fazoviy qiymatlar keltirilgan. Molekula simmetriyasining x, -y+1/2, z+1/2 fazofiy guruhida joylashgan energetik sathning (qutblanish energiyasi E_{pol}=-1.6) elektron zichliklari qizil rangli dog‘larni hosil qiladi va ular sirt yuzaga yaqin joylashadi. Molekula simmetriyasining -x, -y, -z fazoviy guruhida joylashgan energetik sathning (qutblanish energiyasi E_{pol}=-8.3) elektron zichliklari esa ko‘k dog‘larni hosil qiladi va ular sirt yuzadan uzoqda joylashadi. Sariq va yashil dog‘lar tutashgan elektron zichliklarda esa (qutblanish energiyasi E_{pol}=-42.4) π-π o‘zaro ta’sirlarni ko‘rishimiz mumkin.



3-rasm. $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ monokristalining Hirshfeld sirt yuzasida energetik taxlanishi



5-rasm. $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksining IQ-spektri.

ISSN 3030-3907

5-rasmda tasvirlangan IQ-spektr tahlillarida spektrning yuqori chastotali 3394 sm^{-1} qisqa sohada vodorod bog‘lanishlar borligini ko‘rishimiz mumkin. Spektrning 3221 sm^{-1} va 3211 sm^{-1} dublet sohadagi qismida esa NH_2-guruhining valent tebranishini ko‘ramiz. NH_2-guruhining 1506 sm^{-1} va 1521 sm^{-1} quyi chastotali qismlarida deformatsion tebranishini ham kuzatishimiz mumkin. Aromatik halqalarning halqa tekisligi bo‘yicha 1647 sm^{-1} , 1683 sm^{-1} va 1699 sm^{-1} yutilish sohalarida oberton chastotalar tufayli tebranishi yuzaga keladi. S-O guruhlarining valent tebranishi esa 1338 sm^{-1} va 1417 sm^{-1} yutilish sohalari oralig‘ida ko‘rishimiz mumkin. M-O va M-N o‘rtasidagi donor-akseptor bog‘ni xarakterlovchi quyi chastotalar esa 642 sm^{-1} va 796 sm^{-1} sohalar oralig‘ida kuzatiladi.

Olingan $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksining turli xil erituvchilarda barqarorligi va eruvchanligi o‘rganildi. Olib borilgan tahlillar natijasida sintez qilingan kompleks boshlang‘ich ligandga qaraganda turli erituvchilarda eruvchanligi kamroq ekanligi aniqlandi.

2-jadval

$[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ kompleksining ayrim erituvchilarda eruvchanligi

№	Modda	Suv	Etil spirt	Sirka kislota	DMSO	DMF	Atseton	Xloroform
1	$C_6H_8N_2$	OE	E	E	E	OE	EM	EM
2	$[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$	OE	OE	OE	E	E	EM	EM

Xulosa. Xulosa qilib aytganda O-fenilendiamin asosida ilk marotaba $[Cd(C_6H_8N_2)_3SO_4]\cdot H_2O$ tarkibli kompleks birikma olindi va fizik-kimyoviy xossalari o‘rganildi.

Olingan kompleks birikmaning RTT usuli yordamida kristall tuzilishi, bog‘lar orasidagi masofa va bog‘ burchaklari aniqlandi. Molekulaning fazoviy shakli oktaedr shaklda va sp^3d^2 gibridlanish burchaklarini hosil qiladi.

Ushbu kompleksning Hirshfeld sirt yuza tahlillarini amalga oshirish asosida molekula tarkibidagi energetik qatlamlarning taxlanishi va zarrachalarning sirt yuzadagi ulushi o‘rganildi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Ali M. et al. Schiff base complexes of Cu (II) and Ni (II) derived from N, N’-bis (salicylidene)-o-phenylenediamine as potential ionophores in the construction of PVC membrane iodide sensors //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – T. 639. – C. 128369. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128369

ISSN 3030-3907

2. Kakazai B. J. A., Melson G. A. Aromatic diamine complexes. I. Nickel (II) complexes with o-phenylenediamine, 1, 8-diaminonaphthalene and 2-2-diaminobiphenyl //Inorganica Chimica Acta. – 1968. – T. 2. – C. 186-190. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)87023-1
3. Alaqeel S. I. Synthetic approaches to benzimidazoles from o-phenylenediamine: A literature review //Journal of Saudi Chemical Society. –
4. 2017. – T. 21. – №. 2. – C. 229-237. https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.08.001
5. Broere D. L. J., Plessius R., van der Vlugt J. I. New avenues for ligand-mediated processes–expanding metal reactivity by the use of redox-active catechol, o-aminophenol and o-phenylenediamine ligands //Chemical Society Reviews.–2015.–T.44.–№.19.–C.68866915.https://doi.org/10.1039/C5CS00161G
6. Khan I. M., Ahmad A., Ullah M. F. Synthesis, spectroscopic investigations, antimicrobial and DNA binding studies of a new charge transfer complex of o-phenylenediamine with 3, 5-dinitrosalicylic acid //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – T. 102. – C. 82-87. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.027
7. Renovitch G. A., Baker W. A. Complexes of iron with o-phenylenediamine //Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1969. – C. 75-78. https://doi.org/10.1039/J19690000075
8. Bittner M. M. et al. Dioxygen reactivity of biomimetic Fe (II) complexes with noninnocent catecholate, o-aminophenolate, and o-phenylenediamine ligands //Inorganic Chemistry. – 2014. – T. 53. – №. 8. – C. 4047-4061. https://doi.org/10.1021/ic403126p
9. Khan I. M., Ahmad A. Synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of a new proton transfer (H-bonded) complex of o-phenylenediamine with L-tartaric acid //Journal of Molecular structure. – 2013. – T. 1050. – C. 122-127. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.07.015
10. Суюнов Ж.Р., Тураев Х.Х., Алимназаров Б.Х., Назаров Ю.Е., Менгноров И.Ж., Ибрагимов Б.Т., Ашуров Ж.М. Синтез, кристаллическая структура и анализ поверхности Хиршфельда диаквабис(о-фенилендиамин-k2N,N)-никель(II) нафталин-1,5-дисульфонат // Кристаллографическая связь. Акта Крист. E79, 2023. 1083-1087, https://doi.org/10.1107/S2056989023009350
11. Supriya S., Das S. K. Solid-to-solid formation at the solid–liquid interface leading to a chiral coordination polymer from an achiral monomer //Chemical Communications. – 2011. – T. 47. – №. 7. – C. 2062-2064. https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1039/C0CC04375C

ISSN 3030-3907