UDK 541.49+547.794.3

BA'ZI ORALIQ METALL IONLARI BILAN 2-AMINO-1,3,4-TIADIAZOLNING YANGI KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI

Husenov Qaxramon Shayimovich

Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti "Kimyoviy texnologiya" kafedrasi dotsenti k.f.d.

Annotatsiya. Ba'zi metall (Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II)) galogenidlarini 2-amino-1,3,4 ligandi asosida yangi kompleks birikmalari sintez qilingan. Sintez qilingan birikmaning tarkibi va tuzilishi element analizi, IQ- va ^{1}H YaMR spektroskopiya usullarida o'rganilgan. Element analizi natijalari bo'yicha ko'rsatildiki, sintez vaqtida metall:ligand mol nisbati 1:2 kompleks hosil bo'ladi. Olingan birikmaning IQ-spektroskopik analizi natijalari shuni ko'rsatdiki, koordinatsion poliedri monodentat bog'langan geterosiklik ligand va ikkita galogenid atomlaridan iborat.

Kalit so'zlari: koordinatsion birikma, 2-amino-1,3,4-tiadazol, element analizi, IQ- va ^{1}H YaMR spektroskopik tadqiqotlar, poliedr.

Аннотация. На основе лиганда 2-амино-1,3,4-тиадиазола были синтезированы новые комплексные соединения галогенидов некоторых металлов (Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)). Состав и строение синтезированных соединений изучены методами элементного анализа, ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопии. Результаты элементного анализа показали, что в процессе синтеза образуются комплексы с мольным соотношением металл:лиганд=1:2. ИК-спектроскопические исследования полученных соединений свидетельствуют о том, что координационный полиэдр образован монодентатно координированным гетероциклическим лигандом и двумя галогенидами.

Ключевые слова: координационное соединение, 2-амино-1,3,4-тиадиазол, элементный анализ, ИК- и ^{1}H ЯМР-спектроскопические исследования, полиэдр.

Abstract. New complex compounds of halides of some metals (Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II)) based on the 2-amino-1,3,4-thiadiazole ligand were synthesized. The composition and structure of the synthesized compounds were investigated using elemental analysis, IR, and ^{1}H NMR spectroscopy. The results of elemental analysis revealed that complexes with a metal-to-ligand molar ratio of 1:2 are formed during the synthesis. IR spectroscopic studies indicated that the coordination polyhedron consists of a monodentately coordinated heterocyclic ligand and two halide atoms.

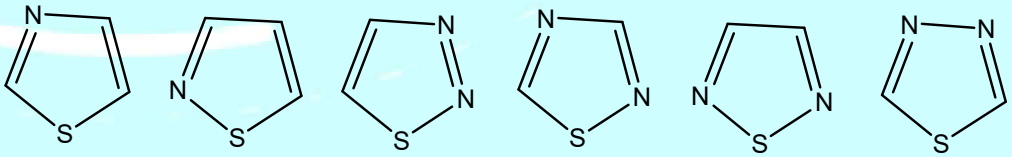
ISSN 3030-3907

Keywords: coordination compound, 2-amino-1,3,4-thiadiazole, elemental analysis, IR and ^{1}H NMR spectroscopic studies, polyhedron.

Kirish

Azot va oltingugurt atomlarini o‘z ichiga olgan yuqori elektronodonor gyeterotsiklik ligandlar turli oraliq metall ionlariga nisbatan koordinatsiyalanish qobiliyatiga ega; ayniqsa, ular bioaktiv koordinatsion birikmalarni sintez qilish va qo‘llashda katta qiziqish uyg‘otadi [1-3]. Ushbu turdagi ligandlar orasida tiazol, izotiazol va tiadiazolning taqsimlanmagan elektron juftlariga boy ko‘p funksional hosilalari har xil turdagi metall komplekslarni, xususan, qimmatbaho organometallik ramkalar va funksional materiallarni olishda alohida rol o‘ynaydi. Shunga ko‘ra, mazkur ilmiy ish ushbu sohadagi ma’lumotlarni tizimlashtirishga va tiadiazollar asosida koordinatsion birikmalarning muhim sinfini sintez qilish, tarkibi, tuzilishi va xossalarini o‘rganish bilan amalda qo‘llash bo‘yicha istiqbollarini ochishga qaratilgan.

Odatda, tiazolning 2 ta (N, S) geteroatomli halqasi ikkita izomer shaklga ega bo‘lib, bu atomlarning halqada joylashgan o‘rniga ko‘ra 1,3-tiazol (I(1), ko‘pincha tiazol deb ataladi) yoki 1,2-tiazol (I(2), izotiazol deb ham ataladi), ularda gyeteroatomlar qo‘shni pozitsiyalarda joylashgan. Xuddi shunga o‘xshash, tiadiazol geterohalqasida ikkinchi azot atomi (2N, S)ning paydo bo‘lishiga olib kelib, uning asosida moddalar molekulasi to‘rt xil izomer holatida bo‘ladi (I(3-6)). Shunga qaramay, 1,3,4-tiadiazol hosilalari (I(6)) ko‘pincha koordinatsion kimyoda o‘ziga xos ligand sifatida ishlatiladi; shunday qilib, ushbu izomer shunchaki tiadiazol ham deb nomlanadi.



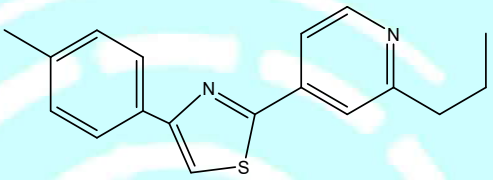
(1) (2) (3) (4) (5) (6)

I. Tiazol va tiadiazollar tuzilishi

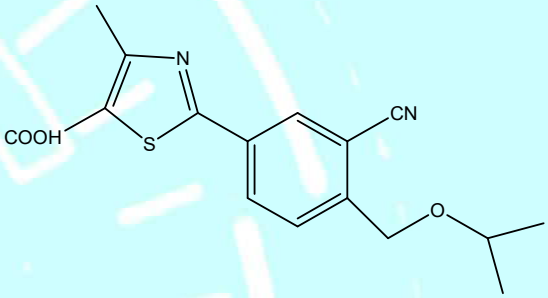
Tiazollar va ularning hosilalari tabiiy mahsulotlarda, biologik faol alkaloidlarda va farmasyevtik preparatlarda keng tarqalgan. Asosan aril yoki gyeteroaril guruhlari bilan bog‘liq bo‘lgan trisamed va disamed 1,3-tiazollar imtiyozli strukturaviy motivlardir va suyuq kristallar [4], molekulyar kalitlar [5], sensorlar [6] yoki kosmetika sanoati (quyosh kremlari) [7, 8] olishda, materialshunoslik kabi turli sohalarda qo‘llaniladi.

Hozirgi kunda ham 1,3,4-tiadiazol va uning hosilalari ko‘plab tadqiqotchilar uchun katta qiziqish uyg‘otishda davom etmoqda (II).

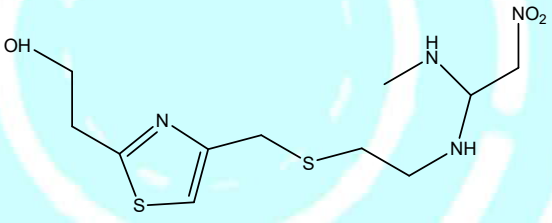
ISSN 3030-3907



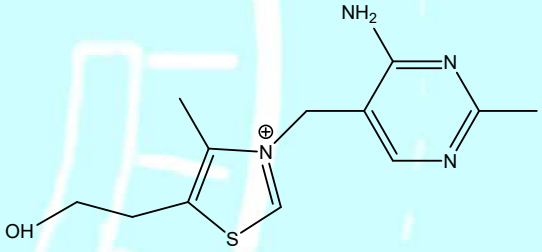
Fatostatin (Fatostatin)



Febuksostat (Febuxostat)



Nizatidin (Nizatidine)



Vitamin B1 (Vitamin B1)

II. Biologik faol tiazollarning namunalari

1,3,4-Tiadiazol esa eng kuchli geterotsiklik birikmalardan biri bo‘lib, bugungi kunga qadar ko‘plab 1,3,4-tiadiazol yadrosi saqlagan moddalar faramatsevtika sohasida asetazolamid, metazolamid, megazol va shunga o‘xshash dori vositalaridan foydalanilayotganligini ko‘rishimiz mumkin. 1,3,4-Tiadiazollar turli biologik faollikka egaligi, geterohalqadagi =N–C–S– fragmentning mavjudligi tufaylidir.

Bundan tashqari, 1,3,4-tiadiazol yoki 1,2,4-triazolni o‘z ichiga olgan ba’zi bigeterotsiklik birikmalar mikroblarga qarshi vositalar sifatida ishlab chiqarilgan va ular dori tayyorlash uchun xom-ashyolar sifatida tibbiy kimyoda ham qo‘llaniladi. Farmakologik xususiyatlariga ega bo‘lgan 1,3-tiazolning ba’zi ikki- va uch almashingan hosilalari (II) qayd etilgan [9]. Shuningdek, ion shaklidagi tiazol bir nechta C-C bog‘lanish reaksiyalarida yaxshi organik katalizator sifatida qo‘llanilgan [10].

TADQIQOT METODOLOGIYASI

Ligandni etil spirtidagi eritmasini oraliq metall ionlari (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) bilan mol nisbatlarida M:L 1:2 ta’sirlashtirib, sintez qilindi. Sintez jarayoni 70-75^{o}C temperaturada qo‘shimcha tozalashlarsiz tijoratda mavjud kimyoviy reaktivlardan foydalanib olib borildi: 2-amino-1,3,4-tiadiazol (≥99.0%) (Alibaba.com), shuningdek erituvchi EtOH (k.t., distillangan).

Element analizi natijalari asosida xulosa qilish mumkinki, sintez qilingan kompleks birikmasi tarkibi M:L 1:2 ga mos keladi.

Komplekslar sintezi bilan bog‘liq barcha eksperimentlarni, sintez qilingan kompleks birikmalarni metall tarkibiga analizi “3030V” Perkin-Elmer (USA) firmasi uskunasida, uglerod, vodorod va azot tarkibiga element analizi-“EA 1108” Carlo-Erba (Italiya) firmasi uskunasida olib borildi.

ISSN 3030-3907

IQ spektrlari 400-4000 sm^{-1} sohalarda Spectrum 3 FT-IR Spectrometer by PerkinElmer Inc spektrometrida yozib olindi. Suyuqlanish temperaturasini vakuumlangan kavsharlangan naaychalarda aniqlandi.

^1H YaMR spektrlari JNM-ECZ400R va JNM-ECZ600R (Jeol, Yaponiya) spektrometrlarida 400 MGs. da ro‘yxatga olindi. ^1H YaMR spektrlarida ichki standart sifatida TMS (0 m.h.)dan foydalanildi. YaMR spektrlarini MestReNova 14.2.0 (Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain)dasturli ta’minotidan foydalanib qayta ishlangan. ^1H YaMR spektroskopik tadqiqotlari natijalari 2-rasmda keltirilgan.

$[ZnL_2Br_2]$ (V) kompleks sintezi. 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L yoki atdz) ligandining 0,606 g (0,6 mol) 50 ml etanoldagi issiq (70-75 ºC) eritmasiga 0,78 g (0,3 mol) $ZnBr_2 \cdot 2H_2O$ issiq (70-75 ºC) 35 ml etanoldagi eritmasi asta-sekin aralashtirilgan holda qo‘shildi, so‘ngra 1 soat davomida teskari sovutgich bilan qaynatildi va oq rangli polikristall namunalar hosil bo‘lishi kuzatildi. 2 kundan keyin tushgan polikristallar filtrlandi va havoda quritildi. Ajratib olingan polikristallar qayta kristallanib, tozalandi, reaksiya unumi esa – 1,07 g (84%) (1-jadval).

Shunday usul bilan $[CoL_2Cl_2]$ (I), $[NiL_2Cl_2]$ (II), $[CuL_2Cl_2]$ (III), $[ZnL_2Cl_2]$ (IV), $[ZnL_2I_2]$ (VI) komplekslari sintez qilindi, qayta kristallanib, tozalandi va ularning monokristallari etanolli eritmadan o‘stirib olindi.

1-jadval

L ligandi va uning asosidagi I-VI kompleks birikmalarning element analiz natijalari, chiqish unumi va suyuqlanish temperaturalari

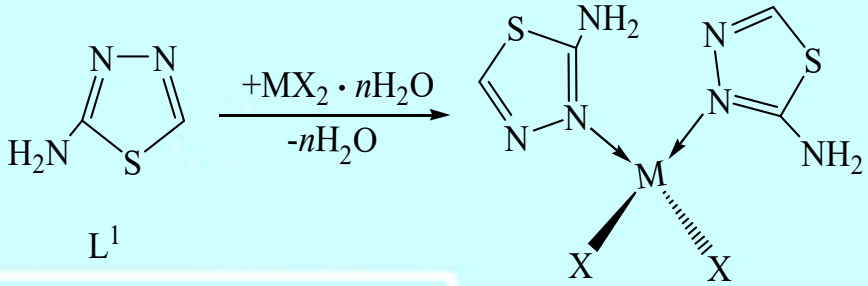
№	Birikmalar	Rangi	Chiqim, %	$t_{suy.uq.}$, ^0C	Topildi/hisoblandi, %				Brutto-formula
					S	N	N	M	
1.	L	Och-sariq	81	191-192	23,36/ 23,75	3,13/ 3,0	41,51/ 41,50	–	$C_3H_5N_3S$
2.	$[CoL_2Cl_2]$ (I)	Ko‘k	56	250	14,28/ 14,46	2,22/ 1,83	25,02/ 25,31	17,53/ 17,74	$C_4H_6N_6S_2Cl_2Co$

ISSN 3030-3907

3.	$[NiL_2Cl_2]$ (II)	Sariq-qo‘ng‘ir	67	333-335	14,21/14,48	2,31/1,83	24,97/25,33	17,48/17,69	$C_4H_6N_6S_2Cl_2Ni$
4.	$[CuL_2Cl_2]$ (III)	To‘q-yashil	90	239-241	14,09/14,27	2,24/1,80	24,85/24,96	18,81/18,87	$C_4H_6N_6S_2Cl_2Cu$
5.	$[ZnL_2Cl_2]$ (IV)	Och-sariq	69	230-231	14,46/14,19	1,45/1,79	24,52/24,83	19,10/19,31	$C_4H_6N_6S_2Cl_2Zn$
6.	$[ZnL_2Br_2]$ (V)	Och-sariq	84	228-230	11,04/11,24	1,40/1,41	19,29/19,66	15,43/15,29	$C_4H_6N_6S_2Br_2Zn$
7.	$[ZnL_2I_2]$ (VI)	Och-sariq	79	215-217	9,03/9,21	1,72/1,15	15,99/16,11	12,46/12,54	$C_4H_6N_6S_2I_2Zn$

MUHOKAMA VA NATIJALAR

Ba’zi oraliq metallar ionlari (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) galogenidlarini 2-amino-1,3,4-tiadiazol (L^1) bilan komplekslari quyidagi umumiy reaksiya natijasida sintez qilindi hamda ularning tarkibi, tuzilishlari IQ-, ^1H YaMR- va EPR spektroskopik usullari bilan o‘rganildi (1-sxema):



L^1 Ia-VIa

1-sxema

ISSN 3030-3907

Turli 3d-elektron konfiguratsiyali kobalt(II) ($3d^7$), nikel(II) ($3d^8$), mis(II) ($3d^9$) va rux(II) ($3d^{10}$) ionlari galogenidlarini tiadiazol halqali ligand bilan komplekslarini sintez usullarini ishlab chiqildi. Ularning tarkibi va tuzilishini element analiz, IK- va ^1H YaMR-spektroskopiyasi usullari bilan tadqiqot qilish amalga oshirildi.

Ligand L ning etil spirtidagi eritmalari metall ionlarining tegishli xloridlari, bromidlari va yodidlari bilan M:L=1:2 mol nisbatlarida ($M=Co^{2+}$, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) barcha sintez qilingan birikmalar uchun umumiy formulali $[ML_2X_2]$ komplekslari ajratib olindi, bunda M = Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II); L – 2-amino-1,3,4-tiadiazol; X = Cl^-, Br^- va I^- (1-jadval).

Element analiz natijalari asosida xulosa qilish mumkinki, barcha sintez qilingan kompleks birikmalarda komplekslar tarkibi M:L=1:2 nisbatga mos keladi va kompleks hosil bo‘lish reaksiyalarida geterotsiklik ligandning ikkita molekulasi va kompleks hosil qiluvchini bitta atomi ishtirok etadi, monoyadroli kompleks hosil qiladi.

Sintez qilingan birikmalardagi metall ionlarining ligandlar bilan hosil qilgan koordinatsion qurshovi spektroskopik tadqiqot usullari yordamida o‘rganildi.

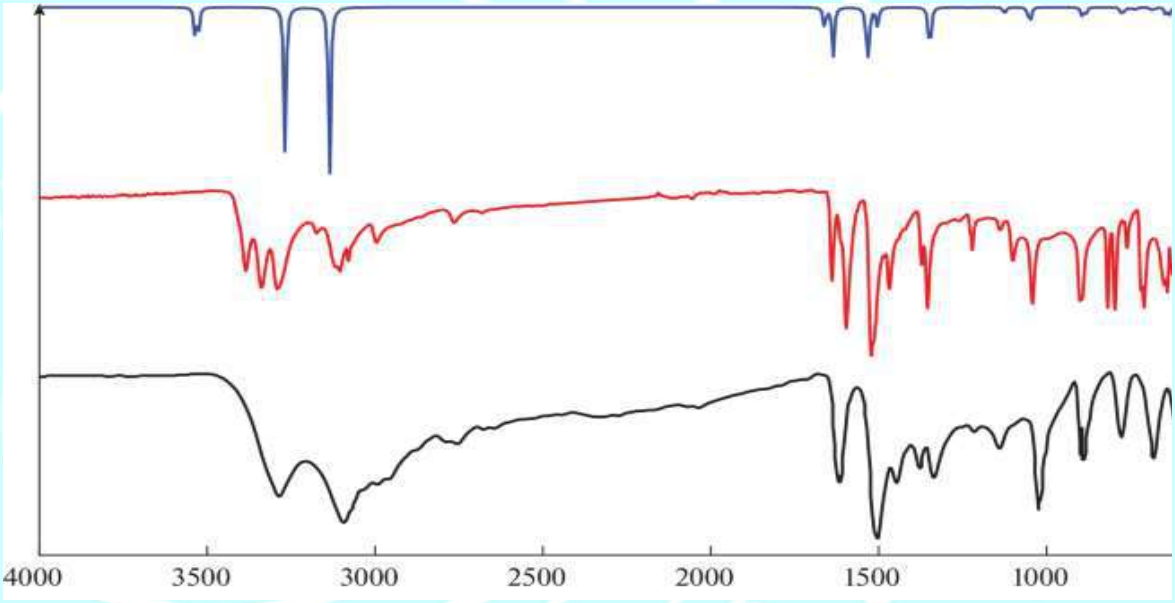
Kompleks birikmalarda koordinatsiyalangan ligand geterohalqasini tashkil etgan fragmentlar: C–H, –N=C– (tiadiazol), >N–N<, C–S–C va halqadan tashqarida NH_2–guruh qoldig‘i qatnashadi. IQ-spektrning turli sohalarida ushbu funksional guruhlar bilan bog‘liq tebranishlardan iborat va ularning chastotalari sintez qilingan komplekslar molekulalari tuzilishini tavsiflash uchun dastlabki ma’lumotlar hisoblanadi [11-14].

IQ-spektroskopik usullar yordamida olingan tadqiqot natijalari 1-rasm va 2-jadvalda keltirilgan.

Olingan natijalarga ko‘ra, $[ZnL_2Br_2]$ kompleksining FT-IR spektri umuman olganda atdz molekulasining spektriga o‘xshash bo‘lsada, bu ligandning $ZnBr_2$ ga koordinatsiyasi tufayli ayrim o‘zgarishlar bilan xarakterlanadi (1-rasm). Xususan, kompleks birikmalarning IQ-spektrida $-NH_2$ guruhlari 3200–3450 sm^{-1} oralig‘ida uchta ajralgan cho‘qqi va >C=N-guruhiga tegishli tebranishlar uchun 1608 va 1647 sm^{-1} da ikki cho‘qqi sifatida ko‘rinadi, holbuki, L spektrida ushbu guruhlarga tegishli 3285 sm^{-1} da yagona keng cho‘qqi ($-NH_2$) va 1620 sm^{-1} da bitta o‘tkir cho‘qqi (>C=N-) sifatida aks etgan edi. $-NH_2$ guruhga tegishli cho‘qqilarning ajralishi, ushbu guruhlarning turli ichki va molekulalararo vodorod bog‘larining hosil bo‘lishida ishtirok etishi bilan izohlanadi, bu esa $[ZnL_2Br_2]$ ning kristall tuzilmasida ham o‘z aksini topdi [15-16].

$[ZnL_2Br_2]$ kompleks molekulasi 21 ta atomdan tashkil topgan bo‘lib, IQ spektrida 57 ta normal tebranishlarni namoyon qiladi. Hisoblangan IQ spektr tajribada qayd etilgan spektr bilan mos keladi (1-rasm, 2-jadval).

ISSN 3030-3907



1-rasm. Atdz (L) va uning $[ZnL^1_2Br_2]$ kompleksi FT-IR spektrlari (sm^{-1}) (atdz L moddasining eksperimental spektri (qora) (*c*), $[ZnL_2Br_2]$ kompleksi uchun eksperimental spektr (qizil) (*b*) va hisoblangan spektr (ko‘k) (*a*)). Ichki molekulyar N–H···N va N–H···Br vodorod bog‘lari hosil bo‘lishida qatnashmagan, erkin N–H fragmentlarining valent tebranishlari 3524 va 3538 sm^{-1} da kuzatilgan holda ichki molekulyar N–H···N va N–H···Br vodorod bog‘larini hosil qiladigan N–H fragmentlarining asimmetrik, simmetrik valent tebranishlari mos ravishda 3269 va 3134 sm^{-1} da qayd etildi.

Erkin holdagi ligandning IQ-spektridan farqli ravishda, barcha komplekslarning spektrlarida 449–472 sm^{-1} sohalarda $\nu_{(M–N)}$ yutilish chiziqlari namoyon bo‘lgan bo‘lsa, erkin ligandning spektrida C–S bog‘lariga xos valent tebranishlari esa 890 sm^{-1} sohasida kuzatildi. 2-jadval

2-jadval

Ligand (L) va I-VI komplekslari IQ-spektrlaridagi xarakterli tebranishlar va chastotalari (sm^{-1})

Birikmalar	$\nu_{(N-N)}$	$\nu_{(N=C-N)}$	$\nu_{(C=N)}$	$\nu_{as(N-H)}$, $\nu_{s(N-H)}$ va $\delta_{(N-H)}$	$\nu_{(C-S)}$	$\nu_{(M-N)}$
L	1020	1526	1615	3279, 3090, 3017, 1506	890	–
$[CoL_2Cl_2]$ (I)	1080, 1049	1515	1644, 1587	3378, 3230, 3193, 1514	894	455
$[NiL_2Cl_2]$ (II)	1088, 1035	1511	1648, 1582	3371, 3236, 3205, 1516	895	472

ISSN 3030-3907

$[CuL_2Cl_2]$ (III)	1075, 1047	1519	1642, 1584	3280, 3229, 3244, 1529	896	459
$[ZnL_2Cl_2]$ (IV)	1030, 1020	1514	1640, 1590	3384, 3336, 3287, 1512	899	467
$[ZnL_2Br_2]$ (V)	1100, 1042	1531, 1505	1663, 1635	3524, 3538, 3269, 3134, 1635	892	452
$[ZnL_2I_2]$ (VI)	1038, 1025	1522	1638, 1588	3376, 3324, 3265, 3111, 1539	897	449

I–VI Komplekslarning spektrlari L ligand spektridan shunday farqlanadiki, ularda 1615 sm^{-1} dagi >C=N– bog‘iga xos intensiv valent tebranishlarining yutilishi tegishlicha 1663-1638 va 1635-1582 sm^{-1} ikkita intensiv cho‘qqiga ajraladi: bu tiadiazol halqasidagi bitta azot atomi bilan koordinatsiyalangan ligand molekulasida >C=N– fragmentlari o‘zaro ekvivalent emasligini isbotlaydi.

Kompleks birikmalarning spektrlarida ham $\nu_{(>N–N<)}$ (ligand spektrida 1020 sm^{-1}) tebranish chiziqlari ikkita intensiv signallarga (1100–1088 va 1049–1020 sm^{-1}) ajraladi. Aminoguruhning valent tebranishlari o‘zgarishsiz qolib, 3538–3111 sm^{-1} sohada, deformatsion tebranish chastotalari esa 1635–1506 sm^{-1} oralig‘ida kuzatildi [14, 15, 17]. Komplekslarning bunday spektral parametrlari tiadiazol ligandlarning monodentat koordinatsiyalanganligi to‘g‘risida guvohlik beradi [18, 19].

IQ spektr ma’lumotlariga asoslanib, endotsiklik azot atomlaridan qaysi biri koordinatsiyalanishini aniqlash qiyin. Turli atsidoligandlar bilan Zn^{2+} ioni komplekslari [14-16, 19-21] uchun biz ilgari RTT natijalariga tayanib, katta ehtimollik bilan tasdiqlash mumkinki, sintez qilingan komplekslarda koordinatsion bog‘ endotsiklik azot atomi orqali amalga oshadi, ekzotsiklik aminoguruhining azot atomi esa koordinatsiyaga ishtirok etmaydi.

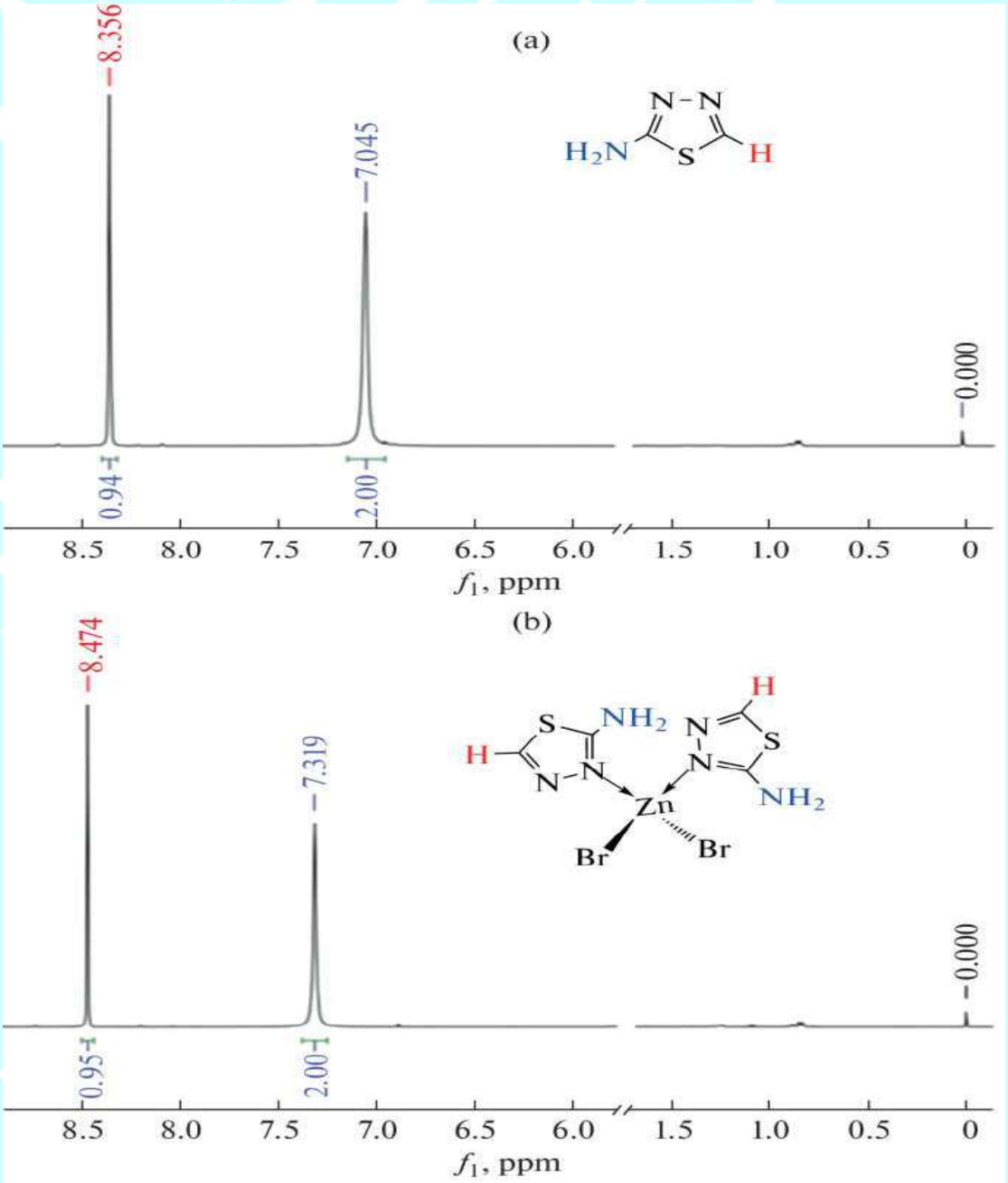
IQ-spektroskopiya usulida olingan natijalarga qo‘shimcha sifatida nikel(II) va rux(II) ionlarining sintez qilingan diamagnit komplekslari tuzilishini aniqlashda ^1H YaMR-spektroskopik va paramagnit mis(II) ioni kompleksi uchun EPR-spektroskopik tadqiqotlari olib borildi.

Ligand atdz (L) va uning asosida sintez qilingan yangi kompleks $[ZnL_2Br_2]$ birikmani ^1H YaMR-spektroskopiya usulida DMSO-d_6 + CCl_4 (400 MGs) eritmasida tadqiq qilish jarayonida qayd etilgan kimyoviy siljish qiymatlari (δ, m.h.) 2-rasmda keltirilgan.

ISSN 3030-3907

L spektrida δ=8,36 m.h. sohadagi singlet signal geterohalqadagi C–H guruh protoniga tegishli bo‘lib, δ=7,045 m.h. esa ekzotsiklik NH_2 guruhi protonlariga tegishlidir.

$[ZnL_2Br_2]$ kompleks birikmasining ^1H YaMR spektri esa erkin ligandning spektridan keskin farq qilmasada, asosiy xarakterli guruhlarga tegishli signallar kompleks hosil bo‘lish natijasida biroz kuchsiz maydonga siljiganini ko‘ramiz. Shunga muvofiq, δ=8,47 m.h. dagi singlet signal C-H guruh protoniga va δ=7,32 m.h. dagi singlet signal ekzotsiklik NH_2 guruhlarning ikkita protonlariga mos keladi. Ligand molekulasidagi vodorod tutgan funksional guruhlarga ma’sul signallar kuchsiz maydon sohasida siljishi kompleks hosil qiluvchi ionga koordinatsiyalanish bo‘lganligi haqida guvohlik beradi.



2-rasm. L ligandi (a) va $[ZnL_2Br_2]$ kompleksi (b) eritmasining (DMSO-d_6 + CCl_4, 400 MGs, 298 K.) **^1H YaMR spektri**

ISSN 3030-3907

Ma’lumki [22], paramagnit ionlar komplekslari uchun EPR usuli yordamida metall-ligand bog‘larining xususiyatini koordinatsion muhit tarkibi va tuzilishi hamda ligandlardagi uzoq o‘rinbosarlarning tabiatiga bog‘liq ravishda aniqlash mumkin.

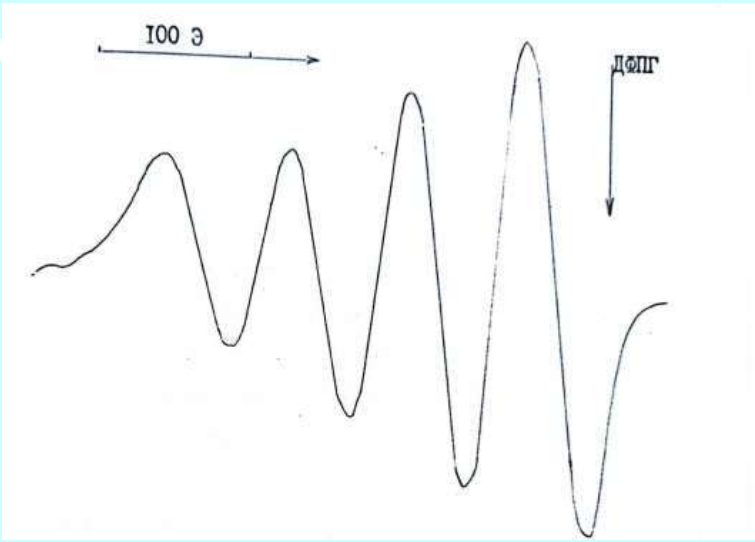
Qator tadqiqotlarda [22-25] EPR spektrlarining eksperimental aniqlangan g-faktorlar qiymatlaridan foydalanib, molekulyar orbitalardagi (MO) koeffitsiyentlarni hisoblash mumkinligi ko‘rsatilgan. Xloroform eritmasida $[CuL_2Cl_2]$ kompleksidagi mis-ligand bog‘ining tabiatini baholash maqsadida, (I) formulasi orqali α^2 qiymatini hisobladik (3,3-rasm). Natijada bu qiymat markaziy atomdagi juftlashmagan elektron zichligining o‘lchovi ekanligi aniqlandi.

$$\alpha^2=1/0{,}43[a_{Cu}/0{,}036+g-2]+0{,}02 \quad (I)$$

bu yerda g – o‘lchovsiz kattalik bo‘lib, u erkin elektron uchun elektronning g-faktori 2,002322 ga teng, *a* esa Cu atomi yadrosidagi STS konstantasi.

Adabiyotlardagi [21-26] ma’lumotlarga ko‘ra, g_{II}-faktor qiymatlari va STS konstantasi (*a*) II yo‘nalishda shunday o‘zgaradiki, agar koordinatsion muhit bir xil bo‘lsa, tetraedrik buzilishning oshishi bilan g-faktorlar kamayadi, ammo *a* konstantasi ortib boradi.

3-rasmdan ko‘rinib turibdiki, $[CuL_2Cl_2]$ kompleksining xona haroratidagi EPR spektrida (xloroform eritmasida) toq elektron spini va mis atomi yadro spini o‘rtasidagi magnit o‘zaro ta’sir natijasida to‘rtta liniyadan iborat o‘ta nozik struktura (O‘NS) yaxshi ajralib turadi. Shu bilan birga, chiziqlarning kengayishi tufayli koordinatsion bog‘langan azot atomlaridan kelib chiqqan qo‘shimcha O‘NS juda kam darajada aniqlandi.



3-rasm. $[CuL^1{}_2Cl_2]$ kompleksining EPR spektri
(xloroform eritmasida, 293 K)

Hisoblangan EPR spektri parametrlarini mavjud adabiyot ma’lumotlari [23-24] bilan solishtirish shuni ko‘rsatadiki, ular tekis-kvadrat tuzilmali Cu(II) komplekslari uchun xos bo‘lgan qiymatlar (g=2,107; $a_{Cu}=82{,}51\cdot10^{-4}$ sm^{-1}) qatoriga

ISSN 3030-3907

kiradi. (I) formulasi orqali hisoblangan α^2=0,73 qiymati $[CuL_2Cl_2]$ kompleksidagi Cu–N bog‘ining donor-akseptorlik xarakterini tasdiqlaydi. Bu esa ligand tarkibidagi aminoguruhning tabiati va joylashuvi bilan bog‘liq bo‘lishi mumkin. Aminoguruhning elektron jufti geterotsikldagi π bog‘lar bir-biri bilan ta’sirlashib, molekulaning elektron tuzilmasini barqarorlashishi, ya’ni kon’yugatsiyada ishtirok etib, N atomining elektron zichligini oshiradi. Buesa, α-joylashuvdagi donor (N) atomining koordinatsiyalanishiga olib keladi va Cu–N bog‘ining ionlik darajasini oshiradi.

XULOSA VA TAKLIFLAR

Olib borilgan tadqiqotlar natijasida qo‘yidagicha xulosalar qilindi:

Ba’zi metall ionlari (Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))ning $[ML_2X_2]$ tarkibli komplekslari (bu yerda L=2-amino-1,3,4-tiadiazol,) sintez qilindi va uning tuzilishi IQ–, ^{1}H YaMR–spektroskopik usullari yordamida o‘rganildi.

Element analizi natijalarini ko‘rsatishicha, kompleks hosil bo‘lish reaksiyalarida geterosiklik ligand bilan metall galogenidlari 2:1 mol nisbatda kompleks hosil qiladi.

Sintez qilingan komplekslarning spektroskopik tadqiqoti natijalari bo‘yicha xulosa qilish mumkinki, geterotsiklik ligand halqadagi azot atomi bilan koordinatsiyalanadi. Atsidoligandlar ham koordinatsiyalanib, ular ham barcha holatlarda kompleks birikmani ichki qobig‘ida joylashadi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Frija Luis M. T., Pombeiro Armando J.L., Kopylovich Maximilian N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles // Coordination Chemistry Reviews. – Volume 308. - Part 1. - 1 February, 2016. - P. 32-55. https://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015,10.003.
2. Raper Eric S. Complexes of heterocyclic thionates Part 2: complexes of bridging ligands // Coordination Chemistry Reviews. - Volume 165. - October 1997. – P. 475-567. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(97)90167-3.
3. Waqar Ashraf, Saeed Ahmad and Anvarhusein A. Isab Silver cyanide complexes of heterocyclic thiones // Transition 2004, - Metal Chemistry. – V. 29. - P. 400–404. https://doi.org/10.1023/B:TMCH.0000027452,58399,40.
4. Mori A., Sekiguchi A., Masui K. et. al. Facile synthesis of 2, 5-diarylthiazoles via palladium-catalyzed tandem C− H substitutions. Design of tunable light emission and liquid crystalline characteristics // J. Am. Chem. Soc. – 2003. - V. 125. – P.1700-1701.
5. Wu Y., Xie Y., Zhang Q. et. al. Quantitative Photoswitching in Bis(dithiazole)ethene Enables Modulation of Light for Encoding Optical Signals // Angew. Chem. Int. Ed. – V. 53. – Iss. 8. - (2014). P. 2090-2094. https://doi.org/10.1002/anie.201309915.

ISSN 3030-3907

6. Kim B.Y., Kim H.S., Helal A. A fluorescent chemosensor for sequential recognition of gallium and hydrogen sulfate ions based on a new phenylthiazole derivative // Sens. Actuators B-Chem. – 2015. - V. 206. – Iss. 1. – P. 430-434. https://doi.org/10.1002/bkcs.12472
7. Bach T., Heuser S. Chapter Thiazoles and benzothiazoles Synthesis of 2-(*o*-hydroxyaryl)-4-arylthiazoles by regioselective Pd(0)-catalyzed cross-coupling // Tetrahedron Lett. – 2000. - V. 41. – Iss. 11. – P. 1707-1710. https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00018-6.
8. Karamthulla S., Pal S., Khan Md.N., Choudhury L.H. "On-water" synthesis of novel trisubstituted 1,3-thiazoles *via* microwave-assisted catalyst-free domino reactions // RSC Adv. – 2014. - V. 4. – P. 1-12. DOI: 10.1039/c4ra06239f.
9. Weiβ K.M., Wei S., Tsogoeva S.B. Novel one-pot process for the synthesis of 1,3-thiazoles *via* organocatalysed epoxidation of nitro-olefins // Org. Biomol. Chem. – 2011. - V. 9. – P. 3457-3461.
10. White M.J., Leeper F.J. Kinetics of the thiazolium ion-catalyzed benzoin condensation // J. Org. Chem. – 2001. - T. 66. - №15. – P. 5124-5131.
11. Boechat N., Ferreira S.B., Glidewell C. et. al. 2-Amino-5-trifluoromethyl-1,3,4-thiadiazole and a redetermination of 2-amino-1,3,4-thiadiazole, both at 120 K: chains of edge-fused R22(8) and R44(10) rings, and sheets of R22(8) and R66(20) rings // Acta Cryst., Sect. C. 2006. V. 62. P. 42-44. https://doi.org/10.1107/S010827010 5040126
12. Khusenov K.S., Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M. et. al. Crystal Structure of 2-Amino-1,3,4-Thiadiazole and Its Zn (II) Complex. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. №8. P. 555-559.
13. Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M., Khusenov K.Sh. et. al. Synthesis and study of crystal structure of the product of combined condensation of 2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole with salycilic aldehyde and acetylacetone // Russ. J. Org. Chem. 1999. V. 35. № 4. P. 599-602
14. Хусенов К.Ш. Комплексные соединения некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-тиадиазолов и салицилальдиминов. Дисс. канд. хим. наук. – Ташкент. - 1998. – 153 с.
15. Husenov K.Sh., Umarov B.B., Turgunov K.K., Ganiev B.Sh., Mardonov U.M., Ibragimov B.T., Ashurov J.M., Safin D.A. Synthesis, Characterization, and Computational Studies of the Zinc Bromide Complex with 2-Amino-1,3,4-thiadiazole // Russian Journal of Inorganic Chemisrty. - *Moscow*. - 2024, Vol. 69. - №8. - P. 1173-1183.
16. Husenov Q.Sh. Ayrim oraliq metall ionlarining 1,3,4-tiadiazol hosilalari va aminokislotalar bilan kompleks birikmalari. Kimyo fanlari doktori (DSc) dissertatsiyasi. – Toshkent. – O'zMU. – 2025 y. – 211 b.

ISSN 3030-3907

17. Melenchuk T.V., Danilova E.A., Stryapan M.G., and Islyaikin M.K. Synthesis and Properties of Diaminothiadiazoles // Russian Journal of General Chemistry. – 2008. – Vol. 78. – №3. – P. 480–484.
18. Ganiev B.S., Khusenov K.S., Umarov B.B. et. al. Crystal Structure and Analysis Hirshfeld Surface of the Zinc (II) Bromide Complex with 2-Aminothiadiazole-1,3,4 // Available at SSRN 4384289. https://doi.org/10.2139/ssrn.4384289
19. Ishankhodzhaeva M.M., Khusenov K.Sh., Umarov B.B. et. al. Crystal structure of a complex of Zinc iodide with 2-amino-1,3,4-thiadiazole // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 11. P.1709-1711.
20. Khusenov K.Sh., Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M. et. al. Crystal and Molecular Structureof a Complex of Zinc(II) Nitrate with 2-Amino-1,3,4-Thiadiazole// Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 12. P. 1841-1846.
21. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Тургунов К.К. и др. Комплексы цинка(II) с производными тиадиазолов-1.3.4 // Журнал неорганической химии.- Москва. - 2024. №2.- Том 69. - С. 193-202.
22. Куска Х., Роджерс М. ЭПР спектры комплексов переходных металлов. М., Мир. 1970. 219 с.
23. Ganiyev B.Sh., Mardonov O‘.M., Avezov Q.G‘., Jumayeva Z.R. Glutaminning 3d metal ionlari bilan komplekslarining IQ- va EPR-spektroskopik tahlili. “Фан ва технологиялар тараққиёти” BuxMTI. - №4. - 2023. - 86-93 b.
24. Умаров Б.Б. Комплексные соединения некоторых переходных металлов с-бис-5-оксипиразолинами. Дисс... докт. хим. наук. – ИУ АН РУз. – Ташкент.- 1996.- 350 б.
25. Авезов К.Г., Умаров Б.Б. Комплексы меди(II) на основе бензоилгидразонов ароилтрифторацетилметанов: синтез, ИК, ЭПР спектроскопия и РСА // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- Москва.- 2017.- № 2(32).- С. 1-5.
26. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б. Гетеробиядерные комплексы меди(II) и никеля(II) на основе-бис-5-оксопиразолинов // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- Москва.- 2019.- № 10(64).- С. 1-7.

ISSN 3030-3907