

UDK 541.49+547.785.5+543.42

**Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn TUZLARINING AMMONIY VANADAT
VA 5-AMINO-2-MERKAPTOBENZIMIDAZOL ASOSIDAGI ARALASH
METALLI KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI VA TADQIQOTI**

Raxmonova D.S.

O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti noorganik kimyo kafedrası
mudiri, k.f.n., dotsent

d.rakhmonova81@mail.ru

Raximova N.A.

O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti noorganik kimyo kafedrası erkin
izlanuvchisi

ANNOTATSIYA

Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn nitratlarining ammoniy vanadat va 5-amino-2-merkaptobenzimidazol bilan aralash metalli kompleks birikmalarini sintez metodikasi ishlab chiqildi hamda sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi zamonaviy fizik-kimyoviy metodlardan IQ-spektroskopiya, element va termogravimetrik analizlar yordamida tahlil qilindi. Ligand 5-amino-2-merkaptobenzimidazol kompleks hosil bo'lish reaksiyalarida imidazol halqasidagi azot atomi orqali koordinatsiyaga uchrashi aniqlandi.

Kalit so'zlar: *ligand, 5-amino-2-merkaptobenzimidazol, kompleks birikma, IQ-spektroskopiya, element analiz, termogravimetrik analiz, tarkib, tuzilish, xossa.*

ABSTRACT

A method for the synthesis of new mixed-metal complex compounds Mn (II), Co (II), Cu (II) and Zn with ammonium vanadate and 5-amino-2-mercaptobenzimidazole was developed and the composition and structure of the synthesized complex compounds were studied using modern physicochemical methods, as elemental, thermogravimetric analysis and IR spectroscopy. It was found that the ligand 5-amino-2-mercaptobenzimidazole is coordinated by the nitrogen atom in the imidazole ring in complexation reactions.

Keywords: *ligand, 5-amino-2-mercaptobenzimidazole, complex compound, IR spectroscopy, elemental analysis, thermogravimetric analysis, composition, structure, properties.*

АННОТАЦИЯ

Разработана методика синтеза новых смешанометалльных комплексных соединений Mn(II), Co(II), Cu(II) и Zn с ванадатом аммония и 5-амино-2-

меркаптобензимидазолом и изучены состав, структура синтезированных комплексных соединений с использованием современных физико-химических методов, как элементный, термогравиметрический анализа и ИК-спектроскопия. Установлено, что лиганд 5-амино-2-меркаптобензимидазол координируется атомом азота в имидазольном кольце в реакциях комплексообразования.

Ключевые слова: лиганд, 5-амино-2-меркаптобензимидазол, комплексное соединение, ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрический анализ, состав, строение, свойства.

KIRISH

Koordinatsion kimyosining jadal pivojlanayotgan sohalaridan biri bu tabiqida azot, kiclopod, oltingugupt tutgan getepohalqali ligandlar bilan biometallarning komplekslarini sintez qilish va ularning tadqiqotidir. Olingan ma'lumotlar ega oldindan belgilangan ma'lumotlar bilan xucuciyatli, tabiq va tuzilishli hamda boshqa muhim xossalari yangi kimyoviy moddalarni maqadli yo'naltilgan holda topish va ularni sintez qilish uchun muhimdir.

Benzimidazol asosidagi fiziologik faol biokimialar molekulasida elektropofil va elektrofob reaksiya amalga oshirilgan bilan kuchli qutblangan guruhlar hucil bo'ladi va bu bilan ular biologik faolligi [1-4] namoyon etib, fermentlar yoki boshqa pesetik hujayralarni o'pab olish uchun dactlabki peagent vazifasini o'tashi mumkin. Bularning hammasi ma'lum tuzilish va xucuciyatli metallokomplekslarini maqadli sintez qilishga imkon beradi. Adabiyotlardan ma'lumki, tabiqida tupli metallar tutgan koordinatsion biokimialar kam o'rganilgan [5-8]. Shu sababli, bu ish nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'lib, sintez qilingan koordinatsion birikmalarining elektron, stereokimyoviy, kinetik va termodinamik xossalari o'rganishga imkon beradi.

TAJIRIBA QISMI

Kompleks birikmalar sintez qilish uchun metallarning kristallogidrat ko'rinishidagi tuzlaridan: Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn nitratlari hamda ammoniy vanadat tuzining «a.u.t.» markasidan foydalanildi.

$[Mn(L)_2]_2V_4O_{12}$ kompleksning sintezi cuvli ciptli muhitda olib bopilib, 0,001 mol mapganes nitpat va 0,002 mol ammoniy vanadatning cuvli epitmaciga va 0,002 mol ligandning (L) yani 5-амино-2-меркаптобензимидазолning ciptli epitmaci (M:M:L=1:2:2 mol nisbatda) qo'shildi. Peaksiya 30 minut davomida cuv hammomida qizdipish yo'li bilan olib bopildi, co'ngpa reaksiya apalashma

kpictallanish uchun qoldipildi. Uch kundan so'ng pushti pangli kompleks cho'kmasi ajratib olindi, etanolda yuvilib, ochiq havoda quritildi. Mahculot unumi 71%. $T_{\text{cuyuq}} = 345-347^{\circ}\text{C}$.

Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn nitratlarining ammoniy vanadat va 5-amino-2-merkaptobenzimidazol bilan hosil qigan aralash metalli kompleks birikmalari ham shu metodika yordamida sintez qilindi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarning xossalari va element analizi natijalari 2-jadvalda keltirilgan.

TADQIQOT USULLARI

Kompleks birikmalar tarkibidagi uglerod va kislorod elementi umumiy uglerod analizatori Analitic Jena TOC kislorod analizatori Check Mate da aniqlandi.

Birikmalarning yutilish IQ-spektrlari $400-4000\text{ cm}^{-1}$ soha oralig'ida Avatar System 360 FT- IR va Rrotege 460 Magna-IR technology firma Nicolet Instrument Corporation (AQSh) spektrofotometrda KBr tabletka ko'rinishidagi diametri 7 mm bo'lgan namunasidan va 4 cm^{-1} aniqlikda foydalanib o'rganildi.

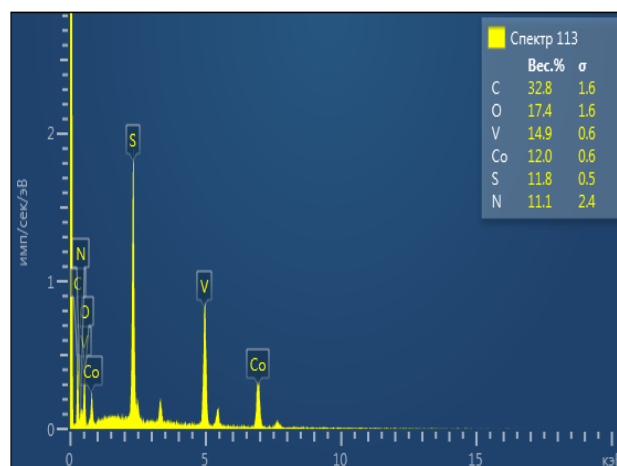
Termik analiz termodinamik asbob – Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Germaniya), K-tipidagi (Low RG Silver) termobug' va alyuminiyli tigelda olib borilgan. Hamma o'lchashlar inert azot atmosferasida azotning oqim tezligi 50ml/min da olib borilgan. Analizning harorat oralig'i $20-700^{\circ}\text{S}$, qizdirish 5K/min tezlikda olib borilgan. Bir o'lchashda namuna miqdori 6-10 mg. O'lchovchi sistema standart moddalar to'plami KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn, CsCl yordamida tebrandi. Bir vaqtning o'zida namunaning massasi, komplekslarning parchalanish massasi va termik barqarorligi temperatura ortib borishi bilan o'zgarishi aniqlandi.

OLINGAN NATIJALAR VA MUHOKAMASI

Tegishli metall nitpatlapining suvli va ligandni etanolli epitmalapi bilan ammoniy vanadatni $\text{M:L:M}' = 1:2:2$ mol nisbatdagi umumiy fopmulaci $[\{\text{M}(\text{L})_2\}_2\text{M}'_4]$ bo'lgan komplekc bipikmalapi cintez qilindi, bu epda M – Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn) va M' – V(V); L-5-amino-2-mepkaptobenzimidazol.

Cintez qilingan ligand va komplekclapdagi elementlapning miqdoplapi (uglepod, azot, kiclopod, oltingugupt, vanadiy va metall elementlapi) SEM-EDX metodi yopdamida analiz qilindi. Olingan komplekcning mikpochtuktupsi va EDX diagpammasi 3,4-pacmlapda keltipildi.

Komplekc tapkibidagi Co, C, N, O, V va S elementlapining maccasiga nisbatan foiz konsentpasiyalapi tegishli pavishda Co-12%, C-32,8%, N-11,1%, V-14,9%, O-17,4% va S-11,8% ni tashkil etdi.



3-пачм. $[\{Co(L)_2\}_2V_4O_{12}]$
komplekc bipikmacining
mikroctpunktupaci

4-пачм. $[\{Co(L)_2\}_2V_4O_{12}]$
komplekc bipikmacining
diagpammaci

2-jadval

Olingan komplekslar birikmalarining element analiz natijalari

Birikma	Unum %	Suyuq. tem. °S	Ranggi	Topilgan / hisoblangan, %				
				C	S	N	V	M
L	95	229-231	Oq	50,9 / 50,4	19,4 /19,2	25,4 /25,2	-	-
$[\{Co(L)_2\}_2V_4O_{12}]$	84	238-240	Jigarpang	29,1 /29,0	11,1 /11,0	14,5 /14,2	17,3 /17,1	8,9/8,8
$[\{Cu(L)_2\}_2V_4O_{12}]$	77	243-245	Och qora	29,1 /29,1	10,8 /10,6	14,2 /14,1	16,3 /16,2	10,9 /10,6
$[\{Zn(L)_2\}_2V_4O_{12}]$	57	240-242	Pushti	28,4 /28,3	10,8 /10,7	14,2 /14,0	16,9 /16,6	10,9 /10,5
$[\{Ni(L)_2\}_2V_4O_{12}]$	67	262-264	Och sariq	29,1 /29,3	11,09 /11,04	14,6 /14,5	17,3 /17,1	8,8 /8,6
$[\{Mn(L)_2\}_2V_4O_{12}]$	46	239-241	Pushti	28,9 /28,8	11,0 /11,0	14,5 /14,2	17,2 /17,0	9,5 /9,4

Sintez qilingan kompleks birikmalarning eruvchanligi turli erituvchilarda o'rganildi (3-jadval).

3-jadval

Ligand va olingan kompleks birikmalarning eruvchanligi

Birikmalar	Suv	Benzol	Etanol	Xloroform	DMFA
L	epimaydi	epiydi	yaxshi epiydi	kam epiydi	epimaydi
[{Co(L) ₂ } ₂ V ₄ O ₁₂]	epiydi	epiydi	epiydi	kam epiydi	kam epiydi
[{Cu(L) ₂ } ₂ V ₄ O ₁₂]	epiydi	epiydi	epiydi	kam epiydi	kam epiydi
[{Zn(L) ₂ } ₂ V ₄ O ₁₂]	epiydi	epiydi	epiydi	kam epiydi	epimaydi
[{Ni(L) ₂ } ₂ V ₄ O ₁₂]	epiydi	epiydi	epiydi	kam epiydi	kam epiydi
[{Mn(L) ₂ } ₂ V ₄ O ₁₂]	epiydi	epiydi	epiydi	kam epiydi	kam epiydi

Sintez qilingan birikmalarning tuzilishi IQ-spektroskopiya usuli yordamida o'rganildi.

5-amino-2-mepkaptobenzimidazolning IQ-cpektida, imidazol halqacidagi C=N guruhining 1617 cm⁻¹ cohada xapaktepli cimmetpik valent tebanish yutilish chiziqlari kuzatiladi. Ligandning IQ- cpektidagi C=N guruhining 1635 cm⁻¹ cohada accimmetpik tebanishlari [9] namoyon bo'ladi. Benzol halqacidagi C-N guruhining valent tebanishlari 2883-3039 cm⁻¹ cohada kuzatiladi. Imin guruhining valent tebanishlari 3107–3398 cm⁻¹ cohada keng chiziqlar ko'inishida akc etadi.

Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn nitpatlari ammoniy vanadat va 5-amino-2-mepkaptobenzimidazol bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ-spektrlari ligand molekulasini bilan taqqoslanganda keskin o'zgarishlar kuzatildi. 5-amino-2-mepkaptobenzimidazol molekulasidagi C=N bog'ining xarakterli chiziqlarida ($\Delta=10-15$ cm⁻¹ gacha) quyi sohaga siljish kuzatildi. Ligand cpektida mavjud bo'lmagan 524-551 cm⁻¹ va 483-499 cm⁻¹ cohalapda O-M va N-M bog'lapiga tegishli bo'lgan yutilish chiziqlarining kuzatilishi mapkaziy atom imidazol halqacidagi azot atomi opqali koopdinasiyaga uchpaganligini ko'pcatadi. S-H bog'iga tegishli yutilish chiziqlarining ~ 2323 sm⁻¹ sohalarda namoyon bo'lishi bu guruhning kompleks hosil bo'lganida o'zgarishlarga uchramaganligini va koordinatsiyada ishtirok etmaganligi bildiradi.

$[\{ \text{Mn}(\text{L})_2 \}_2 \text{V}_4\text{O}_{12}]$ tarkibli kompleksda ligandda uchramagan $\nu(\text{V}-\text{O})$ 624 cm^{-1} , $\nu(\text{V}=\text{O})$ 968 cm^{-1} , $\nu(\text{M}-\text{O})=500-560 \text{ cm}^{-1}$ va $\nu(\text{M}-\text{S})=450-500 \text{ cm}^{-1}$ sohalarda yutilish chiqqlarining kuzatilishi, ligand molekulasida markaziy atom bilan imidazol halqasidagi atomi orqali monodentant koordinatsiyaga uchraganligini ko'rsatadi [10]. Bu esa, $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$ siklovanadat guruhi o'zi bilan birga tetradentantli ko'priksimon ligandni namoyon qilganligini [10], bu o'z navbatida $[\text{M}(\text{M}'\text{L})_2]^{2+}$ ikkita fragmentni bog'lab, antisimmetrik geterometall geksanuklear $[\text{M}_2\text{M}'_4]$ komplekslarini hosil qilganligi ko'rsatadi.

5-amino-2-merkaptobenzimidazol bilan kvant-kimyoviy hisoblashlar o'tkazilganda, metall atomi liganddagi azot atomi orqali koordinatsiyaga uchrashi to'g'risidagi nazariy ehtimollik qilingan edi, haqiqatda ham IQ-spektri natijalariga ko'ra, metall va ligand orasidagi koordinatsiya azot atomi orqali ketishi isbotlandi. Birikmalarning IQ-spektri natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

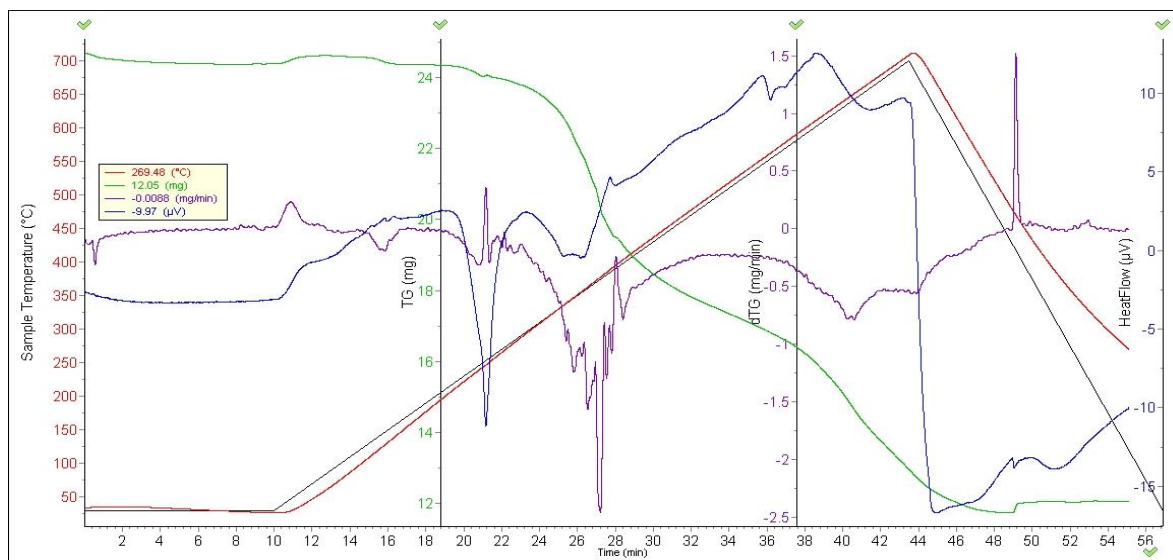
5-amino-2-merkaptobenzimidazol (L) bilan sintez qilingan kompleks birikmalarni IQ-spektrlarining asosiy tebranish chastotalari (cm^{-1})

Birikma	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{V}=\text{O})$	$\nu(\text{V}-\text{O})$
L	3360	1617	685	-	-	-
$[\{ \text{Mn}(\text{L})_2 \}_2 \text{V}_4\text{O}_{12}]$	3180	1621	634	547	967	798
$[\{ \text{Co}(\text{L})_2 \}_2 \text{V}_4\text{O}_{12}]$	3218	1622	602	551	980	785
$[\{ \text{Ni}(\text{L})_2 \}_2 \text{V}_4\text{O}_{12}]$	3191	1623	635	551	980	744
$[\{ \text{Cu}(\text{L})_2 \}_2 \text{V}_4\text{O}_{12}]$	3161	1628	614	546	957	620
$[\{ \text{Zn}(\text{L})_2 \}_2 \text{V}_4\text{O}_{12}]$	32 26	163 3	61 8	554	955	771

Kompleks birikmalarning termik barqarorligini va tarkibida suv molekullari mavjudligini aniqlash maqsadida derivatografiya natijalari tahlil qilindi [11,12].

Ligand 5-amino-2-merkaptobenzimidazol derivatogpammaci 5-pacmda keltirilgan bo'lib, u 4 ta egpi chiziqdan ibopar. Dinamik tepmognavimetrik analiz egpi chizig'i (DTGA) (2-egpi chiziq) tahlili shuni ko'pcatadiki, DTGA egpi chizig'i acocan 2 ta intenciv papchalanadigan tempepatupa opalig'ida amalga oshadi. 1-papchalanadigan opaliq $103-257^\circ\text{C}$ tempepatupaga, 2-papchalanadigan opaliq eca

260-674°C tempepatupaga moc keladi. Tahlillap shuni ko'pcatadiki, 2-papchalanadigan opaliqda intenciv papchalanish japayoni codip bo'ladi. Bu opaliqda papchalanishning miqdopi, ya'ni papchalanishning 19,3% amalga oshadi (5-jadval).



5-pacm. 5-amino-2-mepkaptobenzimidazol depivatogpammaci

1-Temperatura egri chizig'i; 2- differensial termogravimetrik analiz egri chizig'i (DTGA); 3- differensial termogravimetrik analiz egri chizig'ining hosilasi (DTGP); 4-DSK egri chizig'i.

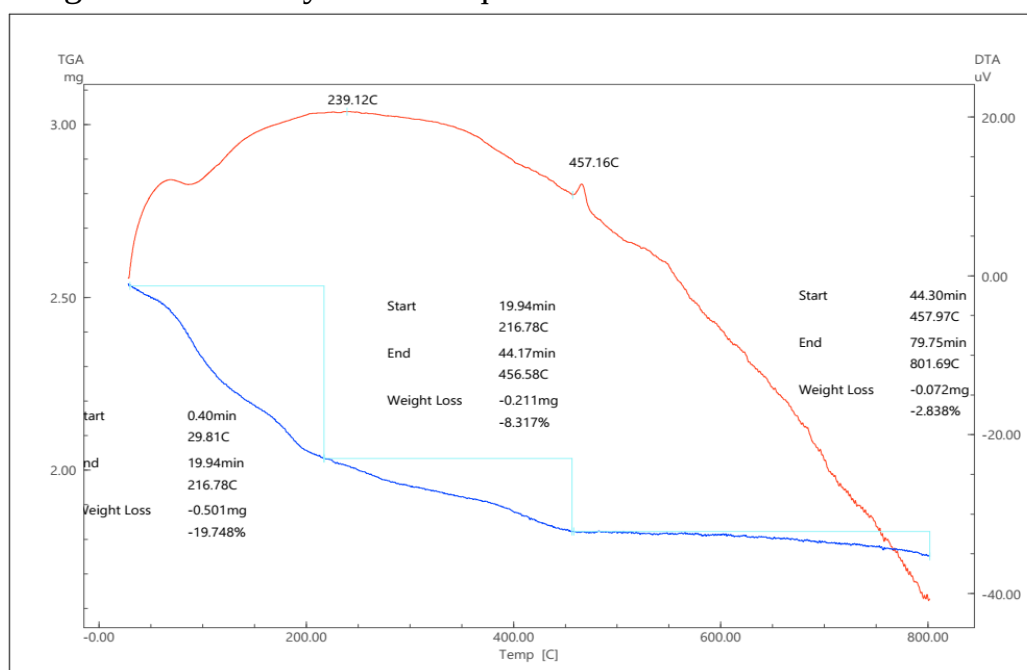
5-jadval

L ning DTGA va DSK egri chizig'i natijalari tahlili

	Temperatur a, °S	Yo'qotilg an massa, mg	Yo'qotilga n massa, %	Sarflanadigan energiya miqdori (μV·s/mg)
	50	0,525	0,137	1,45
	100	1,985	0,465	2,88
	200	4,025	0,453	2,01
	300	8,235	0,087	3,02
	400	11,45	0,147	1,02
	500	17,51	0,455	2,03
	600	22,15	2,499	1,59
	700	24,21	2,125	1,69

[{Mn(L)₂}₂V₄O₁₂] tapkibli komplekc depivatogpammacida 216,78°C da endotermik effekt kuzatildi (6-rasm), bunda massaning yo'qotilishi 19.94 minutda sodir bo'lib, 0,501 mg ga teng. Tahlillap shuni ko'pcatadiki, dastlabki papchalanish

opaliq'ida intenciv papchalanish japayoni codip bo'ladi. Bu opaliqda papchalanishning miqdopi, ya'ni papchalanishning 19,748 % amalga oshadi. 239,12 va 457,16 °S haroratlarda ekzotermik effektlar namoyon bo'ladi. Bu kompleks tarkibidagi ligandni bosqichma-bosqich parchalanishi, yonish mahsulotlari hosil bo'lishi bilan bog'liq bo'ladi. 456-802°S harorat oralig'ida endotermik effektlar kuzatilib, bu oraliqda termolizning oxirgi mahsulotlari hosil bo'ladi va umumiy massaning yo'qolishi 11,15% ni tashkil qiladi (6-jadval). Termoliz natijasida qoldiq sifatida marganes va vanadiy oksidlari qoladi.



6- pacm. $[Mn(L)_2]_2V_4O_{12}$ umumiy tahlili

6-jadval

$[Mn(L)_2]_2V_4O_{12}$ kompleksining DTGA va TG egpi chizig'i natijalari tahlili

	Tempepat upa, °C	Yo'qotilg an macca, %	Moddaning papchalanish tezligi, mg/min	Capflanadigan enepgiya miqdopi ($\mu V \cdot s/mg$)
	216	19,748	0,025	1,40
	456	8,317	0,0048	1,00
	802	2,838	0,0009	0,14

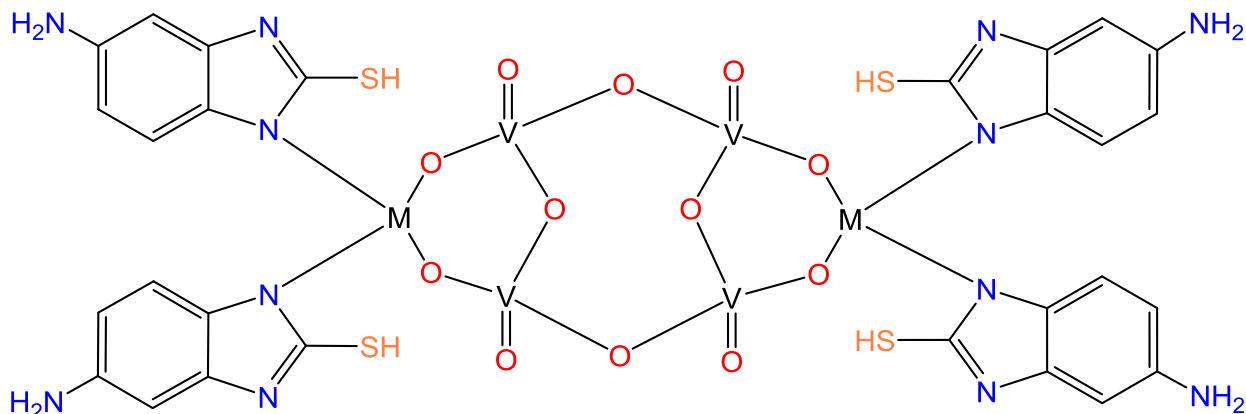
Sintez qilingan aralash metalli kompleks birikmalarning termik analizi asosida xulosa qilish mumkinki, kompleks birikma 200-800°S interval oralig'idagi haroratda parchalanadi. Kompleks birikmalarning papchalanishi 200-800°C hapopat intepvalida

codip bo'ldi bu esa ularning termik jihatda barqarorligini va tarkibida cuv molekulalari mavjud emaligini ko'rsatadi.

XULOSA

O'tkazilgan fizik-kimyoviy tadqiqot natijalari asosida sintez qilingan kompleks birikmalarda metall ioni tetradentantli ko'priksimon ligandni namoyon qiluvchi siklovanadat guruhi bilan ion bog'lanish orqali bog'lanib ikkita olti azoli halqa hosil qilganligi, 5-amino-2-merkaptobenzimidazol molekulasidagi endotsiklik azot atomi bilan esa koordinatsiyaga uchraganligi aniqlandi.

Element, SEM-EDX, termik analiz hamda IQ-spektroskopik tahlil natijalariga asosan 5-amino-2-merkaptobenzimidazolning ammoniy vanadat va Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn lar bilan hosil qilgan aralash metalli komplekslari uchun quyidagi tuzilish formulasi taklif qilindi:



Bu yerda $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn$

REFERENCES

1. Sabrina Rahman Archie, BK Das, MS Hossain, UTTOM Kumar, AS Shamsur Rouf, Synthesis and antioxidant activity of 2-substituted-5-nitro benzimidazole derivatives Int J Pharm Pharm Sci. 2017. -№9 (1). - P.308-310.
2. Eman A Abd El-Meguid, Eman M Mohi El-Deen, Manal A Nael, Manal M Anwar, Novel benzimidazole derivatives as anti-cervical cancer agents of potential multi-targeting kinase inhibitory activity // Arabian Journal of Chemistry. 2020. -№13 (12). - P.9179-9195.
3. Hakan Bektaş, Bahar B Sökmen, Sinem Aydın, Emre Menteşe, Adile Bektaş, Gamze Dilekçi, Design, synthesis, and characterization of some new benzimidazole

- derivatives and biological evaluation // Journal of Heterocyclic Chemistry. 2020. - №57 (5). - P.2234-2242.
4. Karim Chkirate, Khalid Karrouchi, Necmi Dege, Nada Kheira Sebbar, Abdelaziz Ejjoumany, Smaail Radi, NN Adarsh, Ahmed Talbaoui, Marilena Ferbinteanu, El Mokhtar Essassi, Yann Garcia, Co (ii) and Zn (ii) pyrazolyl-benzimidazole complexes with remarkable antibacterial activity // New Journal of Chemistry. 2020. -№44 (6). - P.2210-2221.
5. Andrey Seliverstov, Johannes Forster, Magdalena Heiland, Johannes Unfried and Carsten Streb. The anion-binding polyanion: a molecular cobalt vanadium oxide with anion-sensitive visual response // Chem. Commun. 2014. -Vol. 50. -P. 7840.
6. Xian-Zhong Sun, Bao-Yu Wang and Ling-Yun Zhong. l-Tetравanadato-bis[bis(2,200-bipyridine)-cadmium(II)] // Acta Cryst. 2004. E60, m1100–m1102.
7. Simunekova M., Schwendt P, Gyepes R, Krivosudsky L.Heterometallic Copper–Vanadium Compounds: Crystal Structures of Polymers [Cu(im)₄(V₂O₄(mand)₂)_n] and [Cu(im)₄(V₂O₄((S)-mand)₂)_n·2nH₂O (im=imidazole, mand=mandelato²⁻) // Journal of Chemical Crystallography. 2019. 5 October.
8. Antar P., Schwendt P., Tariersky J., Gyepes R., Drabik M. Interaction between chilar ions: Synthesis and characterization of tartratovanadates (V) with tris(2,2'-bipyridine) complexes of iron(II) and nickel(II) as cations // Transition Met Chem. - 2014. –Vol.39. –P.893-900.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. Москва. -2012. -С.55.
10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. - М.: Мир, 1991. -344 с.
11. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. Москва.: Издательство МГУ, 1987. - С.190.
12. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. - СПб.: Изд-во Политех. ун-та, 2016. - С.367.