



Annotatsiya.

Ushbu tadqiqot ishida 8-oksixinolinning nikel(II)xloridi va DEA ishtirokidagi yangi kompleks birikmasi sintez qilingan. Sintez qilingan kompleksning tarkibi va tuzilishi RTT usuli yordamida isbotlandi. Kompleksdagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar xarakterini tavsiflash uchun Hirshfeld sirtini Crystal Explorer17.5 dasturi yordamida tahlil qilindi. Shuningdek kompleksning termik tahlili TG va DTA usullari yordamida aniqlandi. Ligand va sintez qilingan kompleksning IQ-spektri tahlili o'tkazildi. Sintez qilingan kompleksning energetik ko'rsatkichlari DFT usulida hisoblab topildi.



**Kasimov Sh. (DSc),
Nazarov Y. (PhD),
Mo'minova Sh.**

**8-OKSIXINOLINNING
ARALASH LIGANDLI
KOMPLEKS BIRIKMASI**

**SINTEZI VA
TADQIQI**

Kalit soʻzlar.

8- oksixinolin (8-HQ), nikel(II)xlorid, RTT, DFT, Hirshfeld sirt tahlili, TG, DTA, IQ-spektri.

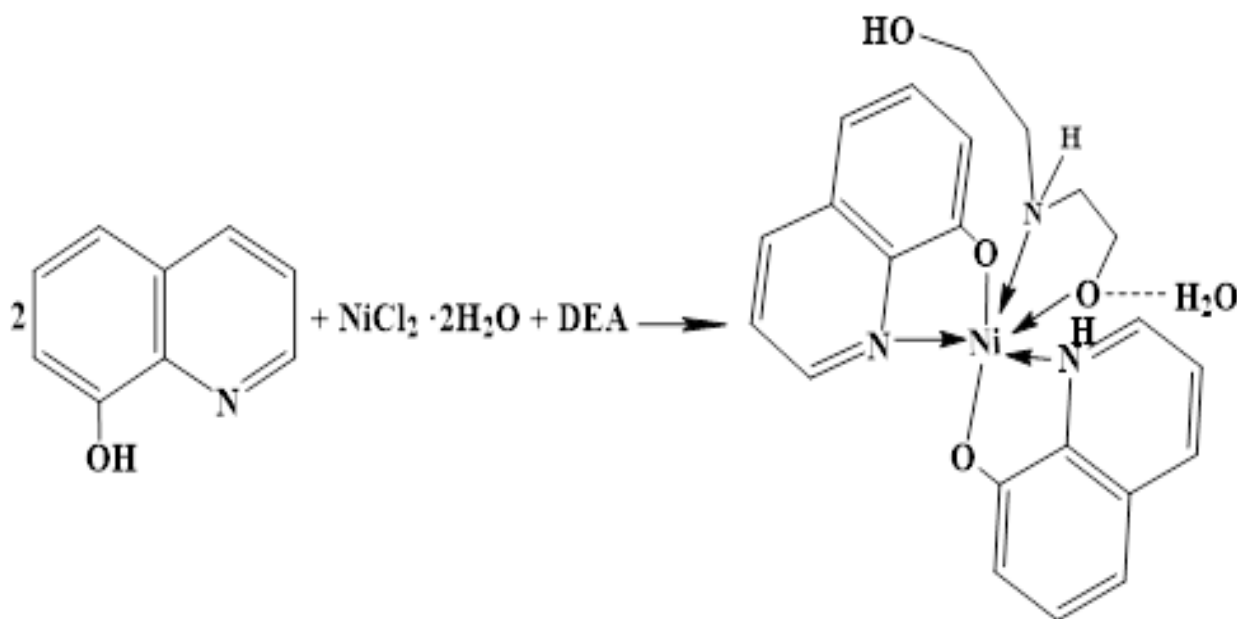
Kirish.

8-oksixinolin (8- HQ) qishloq xoʻjaligida fungitsid sifatida, yogʻoch va qogʻoz sanoatida ishlatiladigan, bioaktiv moddadir [1:105, 2:32]. 8-HQ ning bakteriyalarga qarshi faolligi uning metallarni kuchli xelatlash xususiyati bilan bogʻliqdir [3:1157, 4:813]. 8-oksixinolin 40 dan ortiq metall ionlari bilan erimaydigan ichki komplekslar (xelatlar) hosil qilganligi uchun kimyoviy analizda past selektivlikka ega boʻlgan guruh reagenti sifatida ishlatiladi [5:1050]. 8-HQ ning bir qancha metall komplekslari va aralash ligandli komplekslari sintez qilingan va ularning molekulyar tuzulishi va boshqa xususiyatlari oʻrganilgan [6:395, 7:2, 8:130]. Ushbu xususiyatlaridan kelib chiqib, uning yangi tarkibli kompleks birikmasi sintez qilindi.

Tajribaviy qism.

Yuqori sifatli kristallarni olish muhimligini hisobga olib, barcha ishlatiladigan kimyoviy reagentlar tijorat manbalaridan (Sigma-Aldrich) olingan. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) va $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ (99%) qoʻshimcha tozalashsiz ishlatilgan.

$[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}]\text{H}_2\text{O}$ kompleksi sintezi. Nikel(II)xlorid kristallogidratidan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1185 gr (0.5 mmol), 0.145 gr (1mmol) 8-oksixinolinni tegishli suv va etil spirtida eritib, 1: 2 nisbatdagi eritmalari tayyorlandi. Eritma qizdirilgan holatda DEA eritmasidan 2 tomchi tomizildi. Soʻngra mexanik aralashtirgich yordamida 60 °C da 30 minut davomida intensiv aralashtirildi. Eritma xona haroratida qoldirildi. Natijada 14 kundan soʻng idish tubida jigar rangli kompleks birikma kristali oʻsganligi kuzatildi. RTT uchun yaroqli monokristallar ajratilib, tekshirilganda $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ tarkibli ekanligi aniqlandi. Reaksiya tenglamasi quyidagicha (1-sxema).



1-sxema. $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}] \text{H}_2\text{O}$ kompleksi hosil boʻlish reaksiyasi.

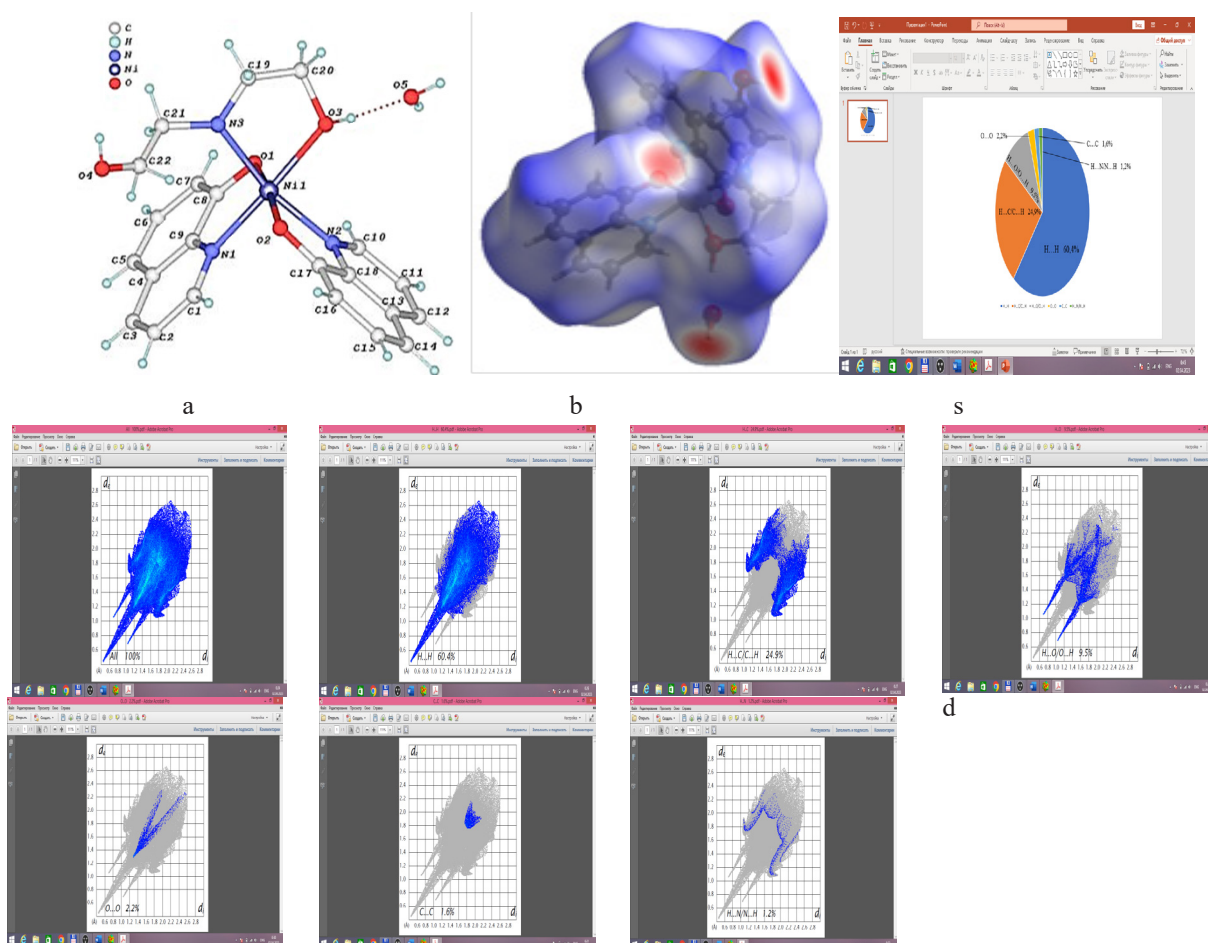
Olingan natijalar tahlili. $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}] \text{H}_2\text{O}$ tarkibli kompleks birikma sintez qilindi. Uning tuzilishi RTT yordamida aniqlandi. Kompleks birikmaning kristallografik maʼlumotlari Kembridj kristallografik maʼlumotlar bazasiga (Cambridge Crystallographic Data Center) ga kiritildi (CCDC 2256725). $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}]\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasi singoniyasi monoklinik boʻlib, kristallarning elementar yacheyka-

si parametrlari quyidagicha: fazoviy guruhi $P 2_1/c$, $a=7.2768(2) \text{ \AA}$, $b= 27.1976(7) \text{ \AA}$, $c=11.1226(3) \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.579(3)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ $V=2163.87 \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $T=293 \text{ K}$. (1-jadval). Ni1-O1 2.049 $\text{ \AA}$, O1-C1 1.305 $\text{ \AA}$, C1-C2 1.306 $\text{ \AA}$, N1-Ni1 2.051, Ni1-O2 2.119 $\text{ \AA}$ ga tengdir. Ni1-O1-C1 bogʻlari orasidagi burchak 111.64 ($^\circ$), O1-C1-C2 123.57 ($^\circ$), N3-Ni1-O2 90.16 ($^\circ$).

[Ni(8-HQ)₂DEA]H₂O kompleks birikmasining kristallografik ma'lumotlari

Parametr	Qiymatlar	Parametr	Qiymatlar
Brutto formulasi	[Ni(C ₉ H ₆ NO) ₂ DEA]H ₂ O	Z	4
Molekulyar massa	469.15	Dcalc (Mg m ⁻³)	1.439
Singoniya	Monoklinik	F(000)	980
Fazoviy guruhi	P2 ₁ /c	Kristall o'lchami (mm)	0.06×0.08×0.30
a, Å	7.2777	Diffraktometr	CCD diffract tome ter Bruker APEXII
b, Å	27.1984	Radiatsiya turi, λ (Å)	Mo-Kα, 0.71073Å
c, Å	11.1226	T (K)	293 K
α, β, γ°	90, 100.580, 90	Skannlash oralig'i (°)	1.4–25.5
V /Å ³	2164.82	Jami reflekslar	4179
Dx, g/cm ³	1.7242	μ(CuKα), mm ⁻¹	1.625
Aniqlangan parametrlar	156	Mustaqil reflekslar soni	1419
Strukturani aniqlash sifati	1.10	CCDC	2256725

8-oksixinolinning nikel(II)xlorid kristallogidрати ishtirokida sintez qilingan [Ni(8-HQ)₂DEA]H₂O kompleksi monokristalining molekulyar tuzilishi (a) rentgen nurlari difraksiyon tahlili bilan aniqlandi. Molekulararo o'zaro ta'sirlar (b) xarakterini tavsiflash uchun Hirshfeld sirtini Crystal Explorer17.5 [9:1] dasturi yordamida tahlil qilindi (1-rasm).

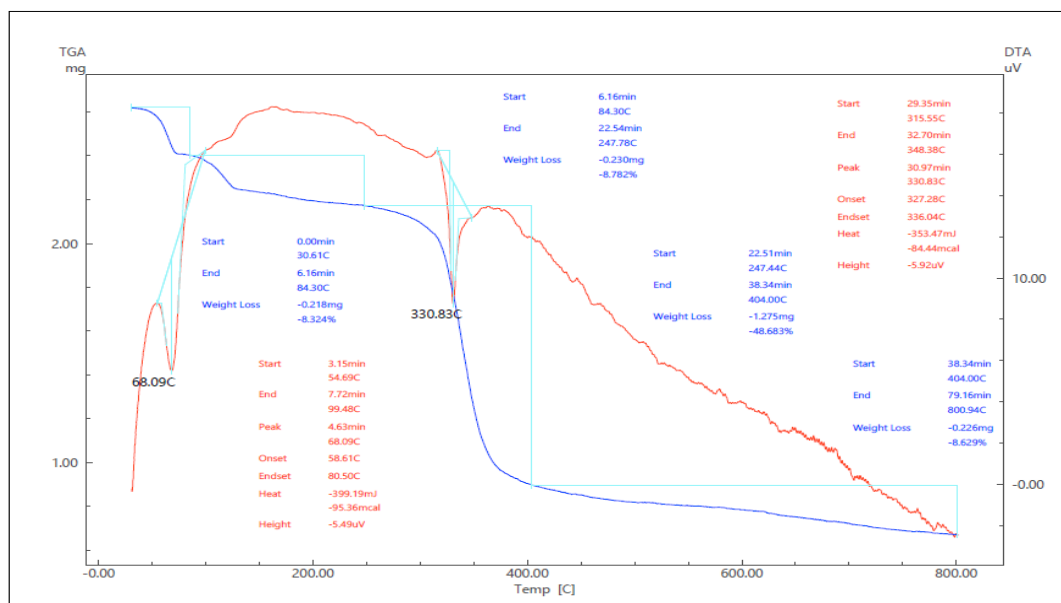


1-rasm: [Ni(8-HQ)₂DEA]H₂O kompleksi monokristalining molekulyar tuzilishi(a), Hirshfeld sirtlari (b), Hirshfeld barmoq izi diagrammasi (s), 2D Hirshfeld barmoq izigrafigi(d).

1-rasmdagi «b» rasmda $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}]\text{H}_2\text{O}$ kompleksi monokristalining Hirshfeld sirlari tasvirlangan, qizil rang eng yaqin ta'sirlashuvlarni va ko'k rang eng uzoq ta'sirlashuvlarni ifodalaydi. «s» rasmda Hirshfeld barmoq izi diagrammasi keltirilgan. «d» rasmda kristall qadoqlashning shakillanishiga individual o'zaro tasirlarning hissasini ko'rsatuvchi d_e va d_i funksiyalari yordamida olingan ikki o'lchamli barmoq izining grafiklari keltirilgan. Shunday qilib Xirshfeld sirtini tahlil qilish H...H (60,4%), H...C/C...H (24,9%), H...O/O...H (9,5%), O...O(2,2%), C...C (1,6%), H...N/N...H (1,2%) ta'sirlashuvlar kristall qadoqlashning shakillanishiga asosiy hissa qo'shadi. Demak Hirshfeld

sirt tahlilidan ko'rinib turibdiki o'zaro tasirlarning asosiy qismini H...H (60,4%) va H...C/C...H (24,9%) tashkil qiladi.

Sintez qilingan kompleks kristalining termik turg'unligi differensial-termik va termogravimetrik usullarda Yaponiyaning SHIMADZU-DTG 60 firmasining qurilmasida tahlil qilindi. Tahlil uchun 2,62 mg kompleks birikma kristalidan olinib, jarayon 800 °C gacha haroratda olibborildi. Derivatografda 10 grad/min tezlikda, T-900, TG-200, DTA – 1/10, DTG – 1/10 galvanometr sezgirligida, derivatogrammani avtomatik yozib olish yo'li bilan o'rganildi (2-rasm).



2-rasm. $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}]\text{H}_2\text{O}$ kompleksining termogravimetrik (TG) va differensial termik (DTA) analizi tahlili

Sintez qilingan kompleks birikma kristalining termogravimetrik egri chizig'i tahlili shuni ko'rsatadiki, TG egri chizig'i asosan 4 ta intensiv massa yo'qotiladigan harorat oralig'ida amalga oshadi. 1-massa yo'qotiladigan oraliq 30,6 – 84,30 °C haroratga, 2 – oraliq 84,30 – 247,78 °C haroratga, 3- oraliq 247,78 – 404 °C haroratga, 4-massa yo'qotiladigan oraliq esa 404 – 800.94 °C haroratga mos keladi. 1- massa yo'qotilishi 0,218 mg, ya'ni 8,324

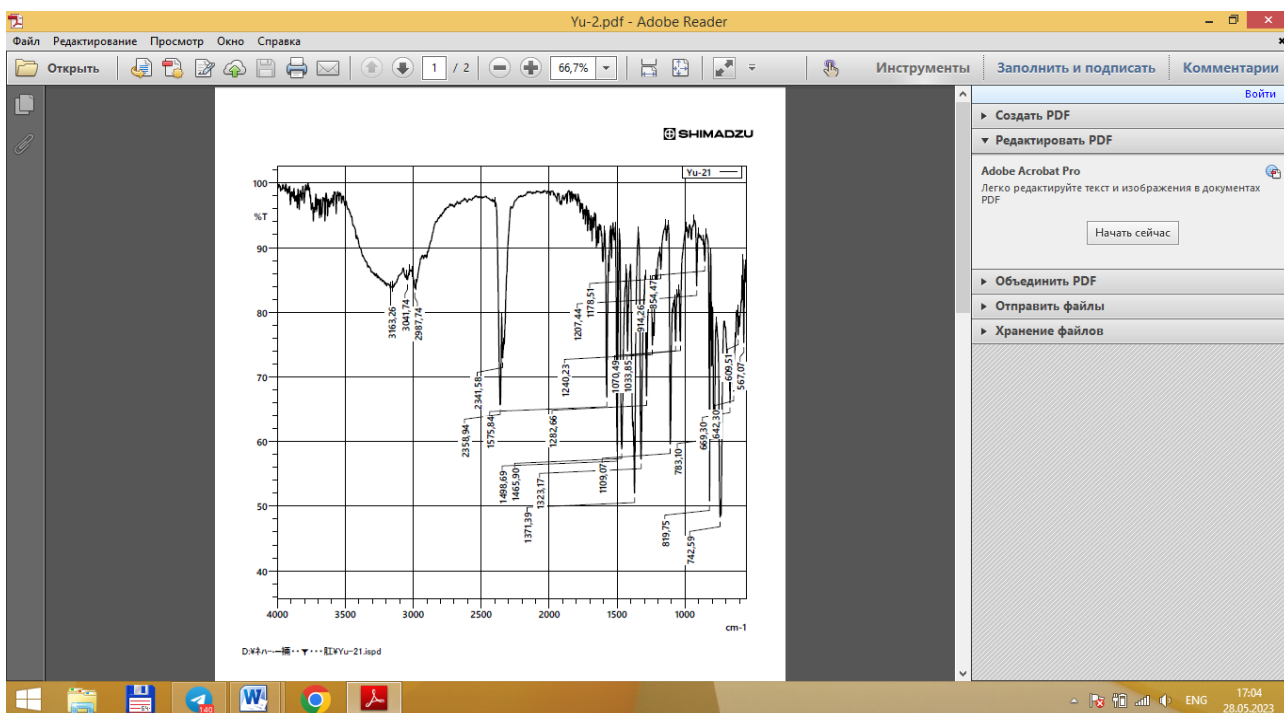
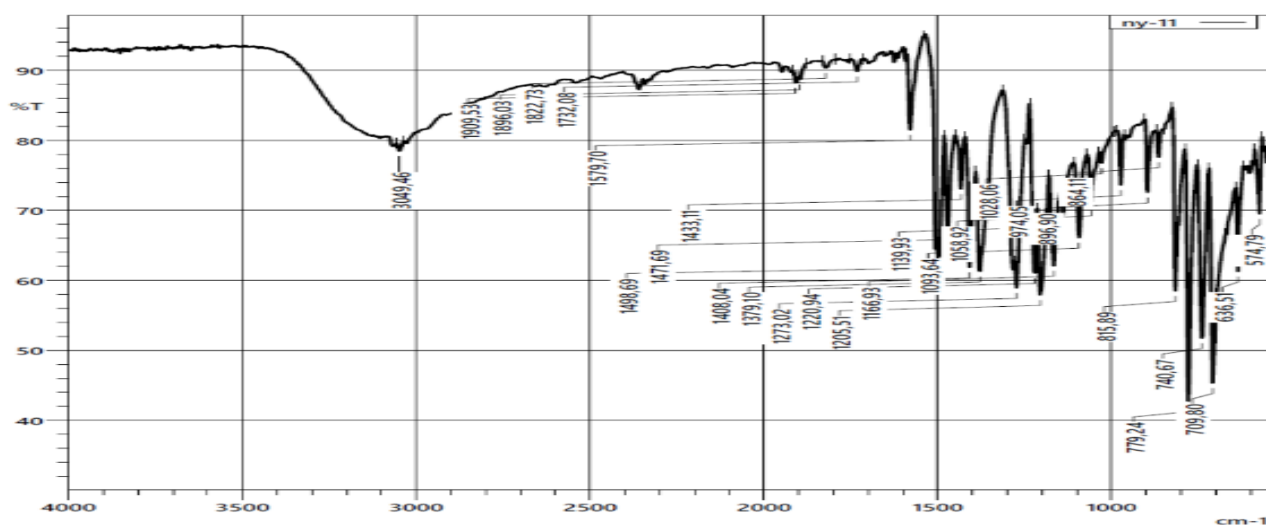
% suv bug'larining, 2-massa yo'qotilishining asosiy miqdori 0,230 mg, ya'ni 8,782 % kompleks birikmaning suyuqlanib parchalanishi, 3 – massa yo'qotilishi 1,275 mg kompleks birikmaning distruksiyaga uchrashi xisobiga, 4 –massa yo'qotilishi 0.226 mg, 8,629 % jarayon so'ngida Ni_2O_3 ning qolishi bilan tushuntiriladi deb taxmin qilindi. Shular bilan birgalikda DTA grafida 68,09 °C va 330,83°C larda endotermik effekt kuzatildi .

2-jadval.

$[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}]\text{H}_2\text{O}$ kompleksining TG va DTA egri chizig'i natijalari tahlili

No	Temperatura, °C	Yo'qotilgan massa, mg (2.62)	Yo'qotilgan massa, %	Sarflangan energiya miqdori (μV*s/mg)	Sarflangan vaqt (min)	dw (mg)	dw/dt (mg/min)
1	100	0.25	9.39	16.19	7.76	2.37	0.031
2	200	0.43	16.3	18.02	17.78	2.19	0.024
3	300	0.53	20.15	16.01	27.8	2.09	0.019
4	400	1.72	65.5	11.95	37.93	0.90	0.045
5	500	1.08	68.77	7.02	48.11	0.82	0.037
6	600	1.84	70.07	3.95	58.37	0.78	0.031
7	700	1.89	72.44	0.68	68.67	0.72	0.028
8	800	1.95	74.42	2.41	79.07	0.67	0.025

Ligand va sintez qilingan kompleks birikmaning IQ - spektri Yaponiyada ishlab chiqarilgan SHIMADZU IQ-Furye spektrofotometrida 400-4000 cm^{-1} sohada olindi.



a

b

3-rasm. a) 8-oksixinolin(8-HQ) ligandining, b) $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}]\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasining IQ-spektrlari tahlili.

Ligand va kompleks IQ - spektrlari tahlili kompleks hosil bo'lishida ligand IQ - spektridagi bir nechta yutilish chiziqlarida sezilarli o'zgarishlar kuzatilishini ko'rsatdi. Masalan, kompleks IQ - spektrining 2700-3500 cm^{-1} oralig'ida o'rtacha intensivlikdagi keng yutilish chizig'i kuzatiladi. Bu kompleks molekulasidagi OH bog'larining molekulalararo kuchli H-bog' hosil qilganligini ko'rsatadi. Ligand molekulasi OH guruhi yutilish chiziqlari esa

ancha qisqa oraliqda (2800-3300 cm^{-1}) joylashgan. Shuningdek, ligand IQ-spektridagi oksixinolin halqasi (halqa tekisligi bo'yicha) tebranishlariga xos yutilish chiziqlari kompleks IQ- spektrida sezilarli darajada quyi chastotali sohaga siljigan. Bundan tashqari, kompleks IQ- spektrida DEA guruhlariga (CH_2 , C-N, C-O) xos yutilish chiziqlari (2750-2900, 1371, 1109 cm^{-1}) kuzatiladi.

Kompleks IQ-spektrida yuzaga kelgan keng OH yutilish chizigining mavjudligi DFT hisoblashi natijasida OH guruhining O va H atomlaridagi zaryad taqsimotlari bilan izohlanishi mumkin. Bu hisoblashlarni amalga oshirish maqsadida dastlab kompleks quyi va yuqori spin-elektron holatlarida hisoblandi. Kompleks-

sning maqbul spin-elektron holatini aniqlash maqsadida kompleksning geometriyasi dublet, kvartet va sekstet spin holatlarida maqbullashtirildi. Maqbullashtirish jarayoni B3LYP-D3BJ/def2-TZVP [10:1,11:2] usulida amalga oshirildi.

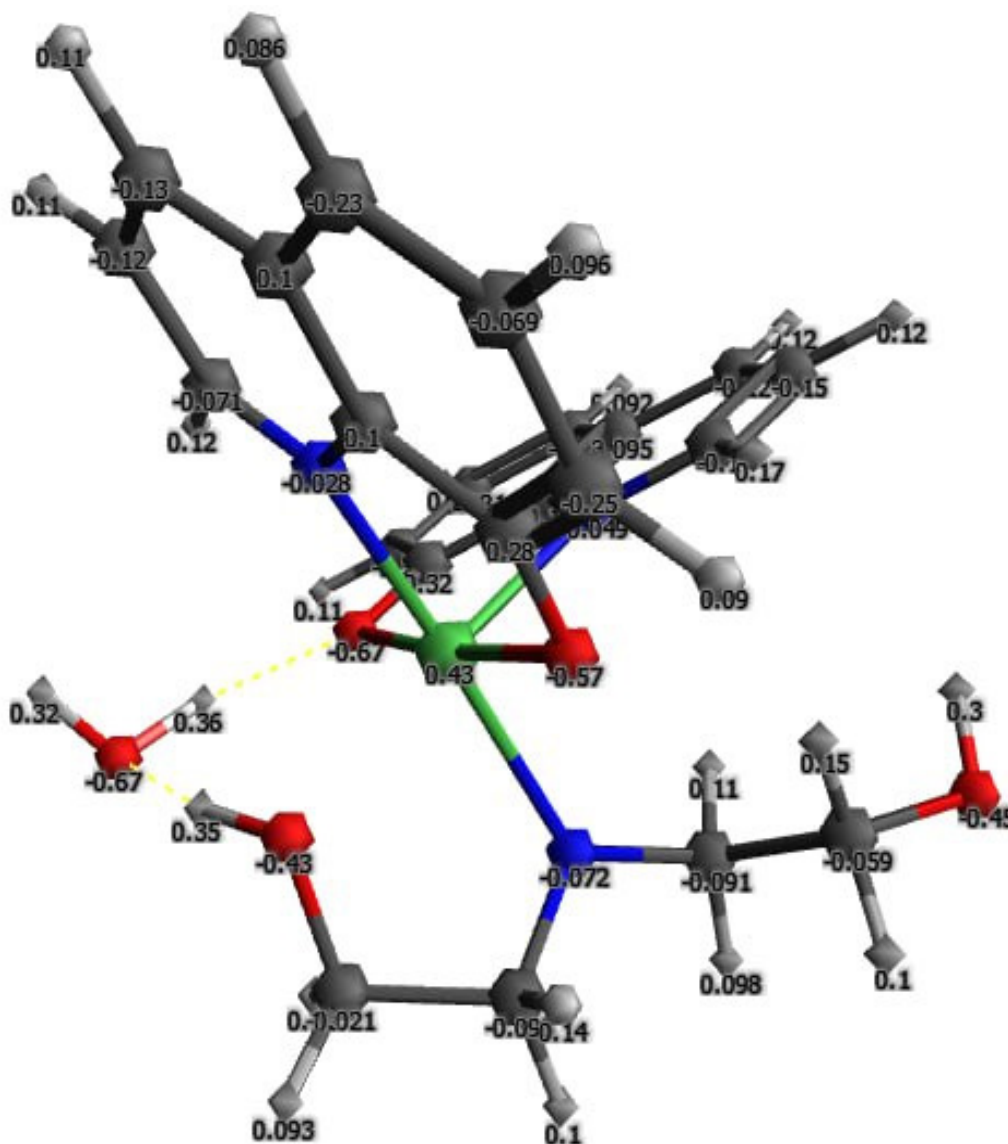
3-jadval.

Kompleksning turli spin holatlaridagi umumiy energiyasi

Kompleks spin holatlari		
Dublet	Kvartet	Sekstet
-1820628.75	-1820629.22	-1820578.67
0.47	≈ 0	50.55

DFT hisoblashlari natijasida kvartet spin holatning nisbiy optimal ekanligi aniqlandi. Tajribaviy va nazariy geometrik (bog' uzunligi, valent burchak) kattaliklar bir-biri bilan juda yaxshi korrelyatsiya ($R^2=0.97$) qilishi aniqlandi. Kompleks atomlaridagi zaryad taqsimotlari

tahlili molekulaning, asosan DEA va H_2O qismida elektron zichlikning kamayishi hisobiga harakatchan H atomlarining yuzaga kelganligini hamda O atomlarida nisbatan katta elektron zichlik lokallashtirishini ko'rsatdi.



4-rasm. Kompleksning atomlardagi zaryad taqsimotlari

Xulosa.

Mazkur ishda 8-oksixinolin, nikel(II)xlodid kristallogidrat va DEA birikmalarining reaksiyasi natijasida koordinatsion soni 6 bo'lgan $[\text{Ni}(\text{8-HQ})_2\text{DEA}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksni hosil qilishi RTT yordamida aniqlandi. Kompleks birikmaning kristallografik ma'lumotlari Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga (Cambridge Crystallographic Data Center) ga kiritildi (CCDC 2256725). <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search?Ccdc=2256725&Author=nazarov&Access=referee> Kompleksning molekulararo o'zaro ta'sirlari xarakterini tavsiflash uchun Hirshfeld sirti tahlili o'tkazildi. Ushbu tahlil natijasiga ko'ra o'zaro ta'sirlarning asosiy qismini H...H (60.4%) va H...C/C...H (24.9%) tashkil qildi. Kompleks kristalining termik analizida TG egri chiziqlarida massa yo'qotilish harorati ($^{\circ}\text{C}$) oraliqlari hamda DTA egri chiziqlarida endotermik effektlarning kuzatilishi aniqlandi. Ligand va kompleksning IQ-spektrlari hamda DFT hisoblashlari asosida kompleksning yuqori chashtotali sohasida kuzatilgan keng yutilish chiziqlari DEA fragmenti OH guruhining suv molekulasini bilan kuchli H-bog' hosil qilishi natijasida yuzaga kelganligini ko'rsatdi.

Adabiyotlar

1. Short, Benjamin RD, et al. "In vitro activity of a novel compound, the metal ion chelating agent AQ+, against clinical isolates of Staphylococcus aureus." *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* 57.1 (2006): 104-109.
2. Nazarov Y.E., Turayev X.X., Ashurov J.M., Kasimov SH.A., Jalilov A.T. "8 - oksixinolinning kobalt (II) atsetat bilan kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti". *NamDU IlmiyAxborotnomasi* 2023-yil 5-son.31-37-b
3. Prachayasittikul V. et al. 8-Hydroxyquinolines: a review of their metal chelating properties and medicinal applications // *Drug design, development and therapy*. – 2013. – T. 7. – C. 1157.. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S49763>
4. Albrecht, Markus, Marcel Fiege, and Olga Osetskaya. "8-Hydroxyquinolines in metallosupramolecular chemistry." *Coordination Chemistry Reviews* 252.8-9 (2008): 812-824.
5. 8-Hydroxyquinolinium trichlorido(pyridine-2,6-dicarboxylic acid-κ3O,N,O)copper(II) dihydrate Nazarov, Y.E.Turaev, K.K., Suyunov, J.R., Ibragimov, B.T., Alimnazarov B.Kh., Ashurov, J.M. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2024, 80(10), страницы 1049–1053 <https://doi.org/10.1107/S2056989024009186>
6. Y.E.Nazarov, X.X Turayev, SH.A. Kasimov, I.A. Umbarov, A.T. Jalilov 8-oksixinolinning Ni^{2+} bilan aralash ligandli kompleksi sintezi va tadqiqoti. O'zbekiston milliy universiteti xabarlari, 2022, [3/2/1]395-397 b
7. Y.E. Nazarov, Kh.Kh. Turaev, B.Kh. Alimnazarov, J.R. Suyunov, G.A. Umirova, B.T. Ibragimov, J.M. Ashurov Bis(8-hydroxyquinolinium) napht halene-1,5-disulfonate tetrahydrate IUCR Data (International Union of Crystallography)(2024). <https://www.sciencedirect.com/org/science/article/pii/S2414314624000543>
8. S. Shanmuga Sundara Raj,a Ibrahim Abdul Razak,Hoong-Kun Fun, Pu-Su Zhao,b Fangfang Jian,b Xujie,Yang,b Lude Lub and Xin Wang. Tris(8-quinolinolato-N,O)cobalt(III) ethanol solvate *Acta Cryst.* (2000). C56, 130-131
9. Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. 2017, *Turner CrystalExplorer17*. University of Western Australia. <http://Hirshfeldsurface.net>.
10. S.I. Tirkasheva, O.E.Ziyadullaev. A. G. Eshimbetov, B. T. Ibragimov and J. M. Ashurov "Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT study of the 1,100-(buta-1,3-diyne-1,4-diyl)bis(cyclohexan-1-ol)" *Acta Cryst.* (2023). E79 <https://doi.org/10.1107/S2056989023004772>
11. Suyunov J.R., Turaev Kh.Kh., Alimnazarov B.Kh., Nazarov Y.E., Mengnorov I.J., Ibragimov B.T., Ashurov J.M. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of diaquabis(o-phenylenediamine-κ2N,N)-nickel(II) naphthalene-1,5-disulfonate // *Crystallographic communication. Acta Cryst.* 2023. E79, 1083-1087 <https://doi.org/10.1107/S2056989023009350>