

Ni (II) KATIONI VA 1,3,5-TRIS-(BETTA OKSOETIL)GEKSAGIDROKSO-S- TRIAZIN ASOSIDA XILAT KOMPLEKS SINTEZINING KVANT KIMYOVIY TADQIQI

¹Uzoqov J.R, Q., ²Turayev B., ²Kungiratov K

¹Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti.

²Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universiteti qoshidagi akademik
litsey

Annotasiya: Ba'zi o'tish metallari kationlarining organik ligant 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazin bilan hosil qiladigan mikrokristalli komplekslarining strukturaviy barqarorligi, zaryad o'tkazish effektlari, molekulada electron zichlik taqsimoti orqali reaksiyon markazlarning holati, atomlar orasidagi masofa kabi fizik kattaliklari DFT (B3LYP va CAM-B3LYP) usulida o'rganildi. Ni²⁺ kationi va ikki: xil 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazin asoslangan to'rtta muvofiqlashtirish oktaedr koordinatsion konfiguratsiyaga ega bo'lgan metall-organik komplekslarida singlit va triplit spin holatlarining sirt potensial energiyalarini qiymatini spin-orbitall bog'lanishlarini hisoblash orqali amalga oshirildi. Unga ko'ra 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazinning Ni (II) kationlari bilan hosil qilgan komplekslarining mos ravishda barqarorlik konstantasi $\log\beta = 4,56$; $\log\beta = 5,14$ dipol momenti (D, debay) 6,125; 5,77 molekula umumiy energiyasi (E.a.u) - 418,546; -614,37 elektrofillik qobilyati (σ) $0,462 \pm 0,01$ eV ekanligi aniqlandi.

Kalit so'zlar: Xelat kompleks, barqarorlik konstantasi, dipol momenti, reaksiyon qobilyat, sirt potensial energiyasi, IQ spektr.

Kirish

So'ngi yillarda o'tish metallarining kationlari va organik ligandlar asosida supramolekulyar tizimli komplekslar sintezi keskin sur'atlarda ortdi [1-3]. Bu turdagi komplekslar orasida kooperativ o'z-o'zini yig'ish mexanizi orqali hosil qilingan 2D yoki 3D metall-supramolekulyar birikmalar alohida ahamiyatli bo'lib, hozirda ularning qo'llanilish sohalari ortib bormoqda. Metall supramolekulyar birikmalar sintezida "mehmon-mezbon" orasidagi kovalentsiz o'zaro ta'sirlarda metall ionlarini muvofiqlashtirish, substrat molekullari selektivligini oshirish orqali hosil qilingan orgona-noorganik gibrid kristallar optik va dielektrik, yuqori adsorbsion sig'imli nanog'ovak materiallar, fotokatalitik reaksiyalarda selektiv katalizatorlar, faza o'zgarishida yuqori luyumisint, ferroelektrik hamda ferromagnit kabi noyob fizik-kimyoviy xossalarga ega xilat komplekslar olindi.

Xossalari oldindan belgilangan komplekslar sintezida kvant kimyoviy usullardan foydalanish, shuningdek bu usullar asosida sintez jarayonini molekulyar modellash va loyihalashda keng foydalaniladi. Kvant kimyoviy usullaridan kompleks birikmalar sintezi uchun sharoitlarni optimallashtirish uchun ham

foydalanish mumkin. Hisob-kitoblar optimal reaksiya sharoitlarini aniqlashga, tegishli erituvchilar va katalizatorlarni tanlashga va yuzaga kelishi mumkin bo'lgan nojo'ya reaksiyalarni bashorat qilishga yordam beradi.

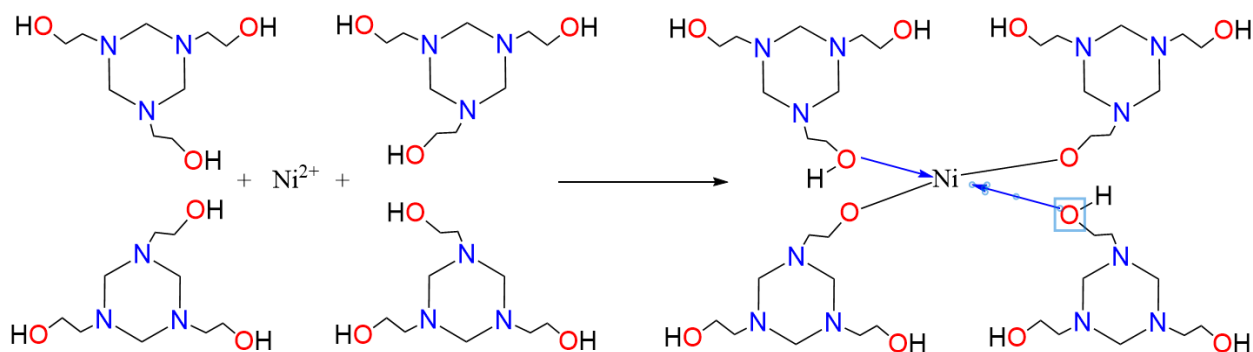
Organa-noorganik gibril supramolekulyar komplekslar sintezida, s-triazin hosilasi hisoblangan, 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazin amaliy ahamiyatga ega. Tris-(beta-oksoetil)geksahidrookso-s-triazin tridentant ligan bo'lib, uning yadrosi uchta beta-oksoetil guruhi birlashtirilgan geksahidrookso-s-triazin halqasidan iborat. Ushbu tuzilishda triazin halqasining azot atomlar hamda yon zanjirlardagi 3 ta beta-oksoetil guruhlardagi kislorod atomlari taqsimlanmagan electron juftlar orqali koordinatsion markaz bo'lib xizmat qilishi mumkin. 1,3,5-tris-(beta-oksoetil)geksagidrookso-S-triazinning metall bilan kompleks hosil qilganda, ligandlar metall bilan "mezbon-mehmon" tartibida bog'lanib, metall ioni atrofida sfera hosil qilish imkoniyatiga ega. Koordinatsion bog'larning soni va turi metallning kimyoviy tabiatiga va kompleksning tuzilishiga bog'liq. Bunday komplekslar turli xil xususiyatlarga ega bo'lishi mumkin va ular turli sohalarda, masalan, katalizda, fotokimyoda, tibbiyotda va boshqa sohalar keng qo'llaniladi.

Adabiyotlarni o'rganish shuni ko'rsatdiki, 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazin va ba'zi o'tish metallari asosida xelat komplekslar sintezi, ularning barqarorligi va fizik kimyoviy xossalari kam o'rganilgan. Mazkur ishda 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazin va Ni(II) kationi asosida kislotali muhitda komplekslar olish va ularning xossalari o'rganish amalga oshirilgan.

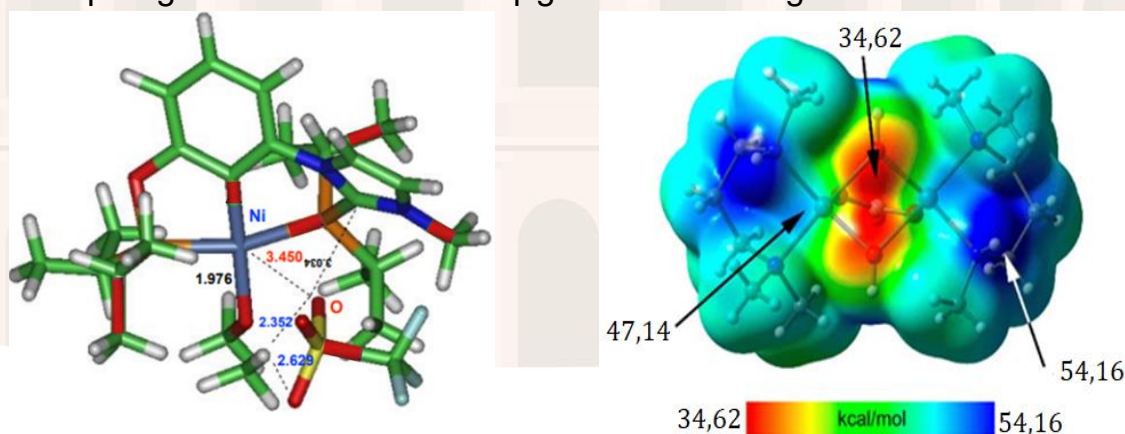
Hisoblash usullari. Ni (II) kationi va 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazindan hosil bo'ladigan supramolekulyar xelat kompleksning eng barqaror konformatsion strukturasi bo'yicha kvant kimyoviy hisoblashlar amalga oshirildi. Metall-organik komplekslarning optimallashtirilgan strukturasi bo'yicha molekulada zaryad zichligining taqsimotini hisoblash yarim emperik (PM3), elektrostatik potensial, reaktivlik deskriptorlari, barqaror energiyalarining qiymatlari zichlikning funksional nazariyasi (DFT) Monti-Karlo algoritmi hamda B3LYP/6-31G** bazis to'plamini qo'llab amalga oshirildi. Molekulyar orbital energiyalarini hisoblashlarga oson kirish uchun HUMO va LUMO darajalarining qiymatlari olindi. Barcha kvant kimyoviy hisoblashlar Intel Core(TM) i3-2350 M protsessor, 1,68 gigagersli kompyuterda Gaussian 09 va HyperChem dasturlarida amalga oshirilgan.

Natijalar va ularning muhokamasi.

Ni²⁺ kationlari va 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazindan xelat komplekslarining hosil bo'lish reaksiya sxemasi qo'yidagicha:



Reaksiya sxemasidan, Me-L (Me: Ni^{2+}) orasida koordinatsion bog'larning hosil bo'lishi 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazinning beta-oksoetil guruhlardagi kislorod atomlari hisobiga vujudga kelishini korish mumkin. Komplekslar sintezida molekulyar strukturaning shakllanishi va koordinatsion bog'lar hosil bo'lishiga dispersiya effekti (DE) hamda elektron korelyatsiyasi (EK) eng katta ta'sir ko'rsatadi. Metall –organik xelatlar molekulasida triazin tipidagi planar ligantlar uchun dispersiya kuchlari singlet spin holatlari uchun nisbatan kuchsizdir. Biroq, triazin ligandlar va metall kationlari uchun hisoblab topilgan dispersiya effektlari yuqori bolishi aniqlangan. Buning sababi metall ionining yuqori elektrostatik potentsiali va manfiy zaryadlangan eksinal legand hisobiga koordinatsion bog'lar hosil bo'lishidir. Bu o'zaro ta'sir o'z navbatida vujudga kelgan oktaedrik strukturaning barqarorligini sezilarli darajada oshiradi. 1-rasmda Ni(II) va 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazindan hosil bo'lgan kompleksning oktaedr strukturasi Gaussian 09 dasturida DFT/B3LYP/6-31G**(p,d) bazis to'plamini qo'llagan holda hisoblab chiqilgan holati keltirilgan.



1-rasm. Triazin tipidagi ligand hamda Ni (II) kompleksning atrofida elektrostatik potentsial zaryadning taqsimlanishi

Rasmdan, Ni(II) va 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazinning beta-oksoetil guruhlardagi kislorod atomlari hisobiga vujudga kelgan koordinatsion bog'larni ko'rish mumkin. Kompleks strukturasi manfiy zaryadlangan eksinal ligand hamda metall ionining o'zaro kuchli ta'siri hisobiga mustahkam bog'lar hosil

bo'lgan. Bu bog'lar energiyasi DFT/B3LYP/6-31G** usulida hisoblanganda 34,62 kkal/mol qiymatga ekanligi aniqlandi. Ni-O bog'lari orasidagi masofa esa $1,875 \div 1,976 \text{ \AA}$ bo'lishi hisoblab topildi.

Modellashtirilgan mono dentantli komplekslarning optimallashtirish va molekula parametrlarini hisoblashda kvant kimyoviy usullar (yarim emperik PM3, emperikmas Ab initio va DFT/B3LYP/6-31G**(p,d)) qo'llash orqali amalga oshirilgan. Geometrik va molekulyar parametrlar uchala usullarda ham hisodblandi hamda olingan natijalar atom va atomlar guruhi orasida hosil bo'lgan bog'larning standarti bilan solishtirildi (1-jadval).

1-jadval

Ni (II)-L kompleksning geometrik parametrlarini yarim emperik (PM3), emperikmas (Ab initio) va DFT ((B3LYP/6-31G(d,p)) usullarida hisoblangan qiymati

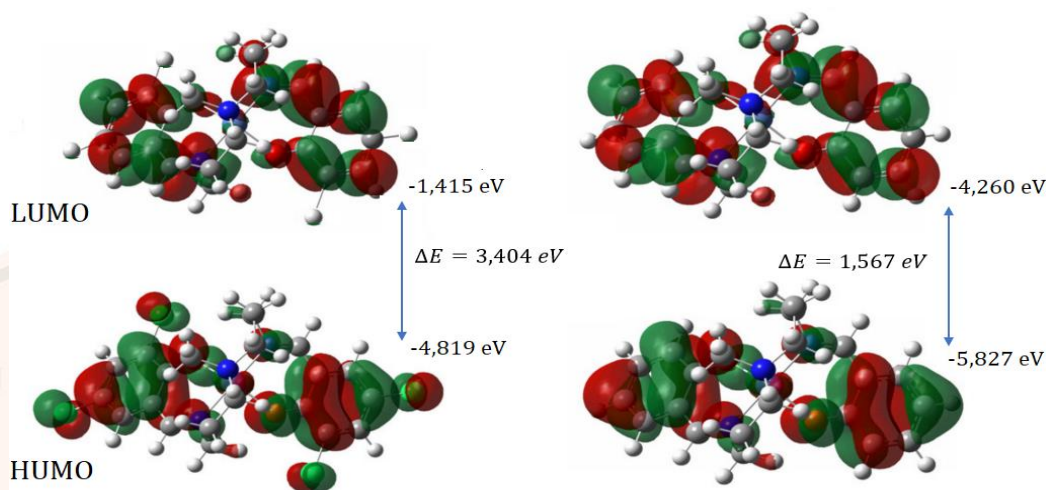
Kimyoviy bog'lar	Standart [28]	PM3	DFT	Ab initio
Bog' uzunligi (A°)				
Ni-O	1.876	2,134	1,976	2,005
Bog'lanish burchagi (°)				
Ni-O	85.27	78.35 (6.92)	101.79 (-16.52)	88.82 (-3.55)

Jadvaldan, Ni-O orasida vujudga kelgan koordinatsion bog'lar orasidagi masofa PM3 da 2.005 \AA ; emperikmas usulda $1,921 \text{ \AA}$; va DFT usulida 1.976 \AA dan iborat ekanligini ko'rsatdi. Odatda DFT usulida hisoblash asosida olingan bog'lar uzunligining qiymatlari yarim emperik usulda olingan qiymatlarga qaraganda ekspremental yo'l bilan olingan qiymatlarga yaqin chiqqishini kuzatish mumkin.

Eng yuqori egallangan molekulyar orbital (HOMO) va eng past band bo'lmagan molekulyar (LUMO) chegara molekulyar orbitallari (FMO) deb nomlanadi. FMOlar optik va elektr xususiyatlarida, shuningdek, kvant kimyosida muhim rol o'ynaydi [12]. HOMO elektron yetishmaydigan molekulaga elektron berish qobiliyatini ifodalaydi; bu ham ionlanish potentsiali bilan bog'liq. Ligandning metall bilan bog'lanish qobiliyati HOMO energiya qiymatlarining oshishi bilan ortadi. LUMO elektronni qabul qilish qobiliyati sifatida (ya'ni elektronga yaqinlik bilan bog'liq; elektronga boy molekuladan elektronni qabul qilish qobiliyati), bu shuningdek, birikmaning elektronga yaqinlik qobiliyati haqida ma'lumot beradi [13-15].

Gaussian 09 dasturida DFT/B3LYP/6-31G**(p,d) usulida Ni (II)ning 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazin bilan hosil qilgan xilat kompleksning FMO grafigi 2-rasmda keltirilgan. Rasmdan, Ni (II) ga asoslangan komplekslarda eng yuqori egallangan molekulyar orbitallari koordinatsion bog' hosil bo'lish imkoniyatlarini ko'rsatadi. Ni (II) va ligandan hosil bo'lgan kompleksda HUMO

energiyasi $E=-1,819$ eV va energiyasi $E=-1,415$ eV bo'lgan LUMO orbitallar oralig'ida kamida 3,404 eV energiya bo'lishi hisoblab topildi. s-triazin tipidagi ligandlarining kislorod va azot atomlarining taqsimlanmagan electron juftlari hisobiga lokallanishini kuzatish mumkin.



Shuningdek, Gaussian 09 dasturi yordamida DFT/B3LYP/6-31G**(p,d) usuli yordamida xelat komplekslarning elektrofillik indeksi ($\bar{\omega}$), kimyoviy potentsial (μ), kimyoviy barqarorligini (η) kabi geometrik parametrlarini hisoblash orqali molekullarning tuzilishini va ularning reaksiyon qobiliyati baholandi. Kompleks molekula strukturasi asosida elektronga moyillik (A), Ionlanish potentsiali (I) va HUMO va LUMO energiyalari asosida kompleksning kimyoviy barqarorligini (η) hisoblab topish imkoniyati mavjud:

$$\eta = (I - A) = (E_{LUMO} - E_{HUMO})/2$$

HOMO-LUMO energiya farqi ortishi bilan kompleksning nisbattan kimyoviy barqarorligi ortadi, lekin reaksiyon qobiliyati pasayishi kuzatiladi. Kompleksning kimyoviy potentsial esa undagi atomlarning elektromanfiyligiga bevosita bog'liq va uni quyidagi tenglama yordamida hisoblash mumkin.

$$\mu = -\chi = -(I - A)/2$$

Kimyoviy potentsial qiymatining oshishi kompleksning reaktivligini oshiradi. Xuddi shunday, kompleksning elektrofill indeksini kimyoviy barqarorlik, kimyoviy potentsial va elektro manfiylik asosida hisoblash mumkin.

$$\omega = (\mu^2/2\eta) = (-\chi^2)/2\eta$$

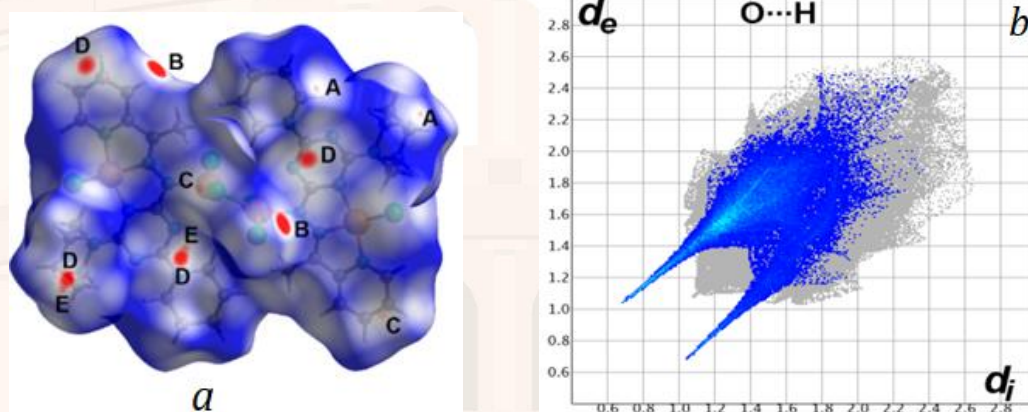
HOMO-LUMO energiyalari orasidagi farq qancha yuqori bo'lsa, Ni (II) kompleks kimyoviy barqarorligi ortishini kuzatish mumkin. Hisoblash natijalariga ko'ra birinchi kompleksda bu energiya qiymati $\Delta E=3,404$ eV ga ikkinchi kompleks bo'yicha esa $\Delta E=1,567$ eV teng ekanligini ko'rish mumkin. DFT/B3LYP/6-31G**(p,d) usulida kompleksning hisoblab topilgan ba'zi fizik parametrlari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

Shuningdek, s-triazin va Ni (II) kationi o'rtasida hosil bo'lgan supramolekulyar tizimli kompleksda Xirshfeld sirt tahlili asosida molekulararo o'zaro ta'sirlarning tabiati, murakkab kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar

Fizik parametrlar		
LUMO energiyasi/eV		
HUMO energiyasi/eV		
Kimyoviy potentsiali μ (eV)		
Elektrofill indeksi (ω)		

ent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar CrystalExplorer 17,5 dasturi yordamida o'rganildi (4-rasm).

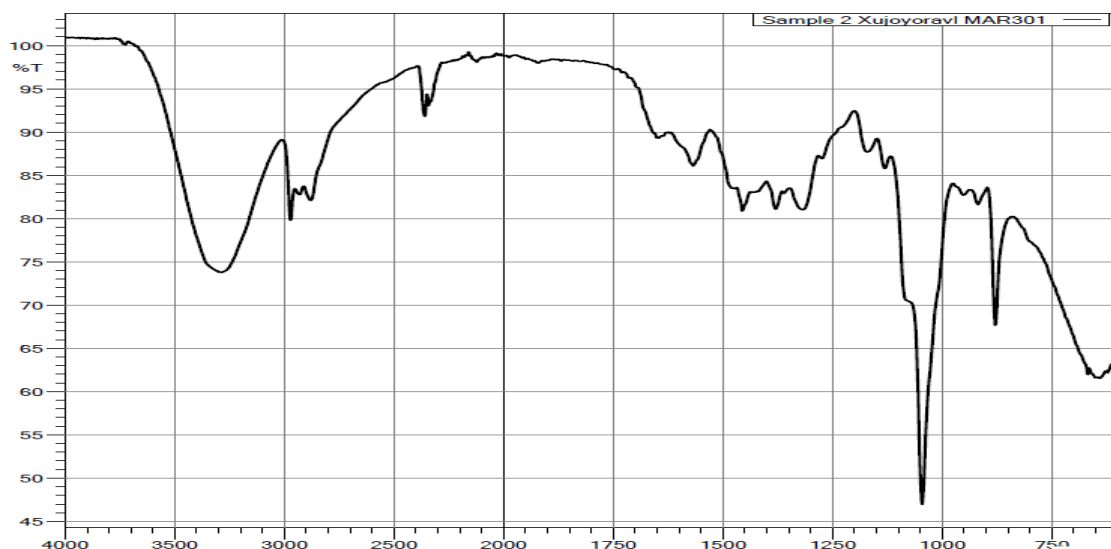


4-rasm. Ni (II) va 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazindan olingan komplekslarning Xirshfeld yuzasi va Xirshfeld barmoq izlari

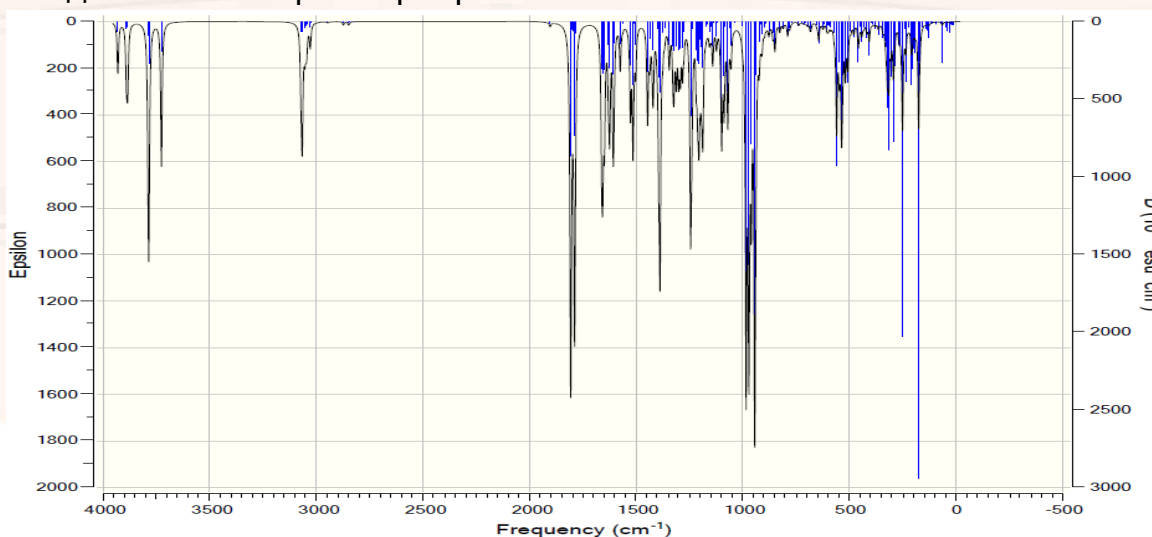
Rasmdan $d(\text{norm})$ xaritasida ba'zi qizil dog'lar (a) mavjudligini ko'rish mumkin. Bu qizil dog'lar qo'shni molekular bilan qisqa kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlarda ishtirok etadigan hududlar bilan bog'liq. Eng muhim kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar Ni...O va O...H atomlari orasida vujudga kelganligi aniqlandi. Ikki o'lchovli Xirshfeld barmoq izlaridan esa (b) Ni...O kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar 64,8% ni (rasmda; ko'k rangli hududlar), O...H atomlar orasidagi kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar 8,8% ni (rasmda; rangsiz rangli hududlar) tashkil qilishi aniqlandi.

Shuningdek, Gaussian 09 dasturida DFT usuli yordamida Ni (II) kompleksning IQ spektrlari olindi (5-rasm). Kompleksning IQ spektrlaridan 1600-100 sm^{-1} sohalarda hosil bo'lgan yo'qori intensivli cho'qqilar 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-S-triazin C-H bog'larining valent tebranishi hisobiga, 3600-3300 sm^{-1} diapazondagi chuqqilar esa OH guruhlarining valent tebranishlari

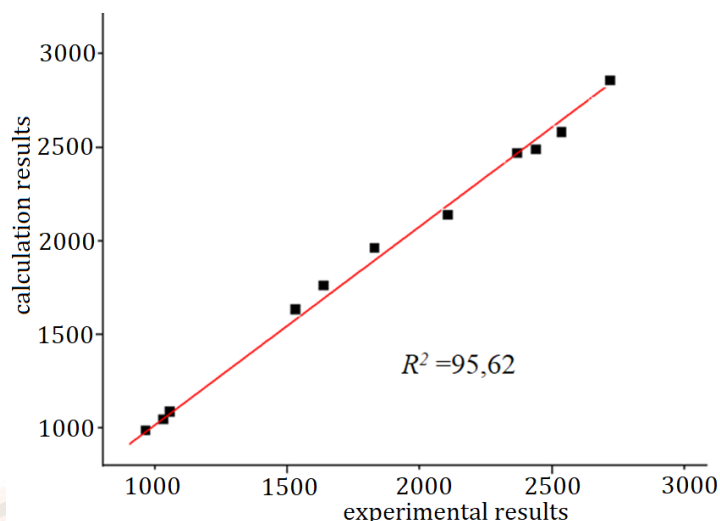
hisobiga hosil bo'lganliklarini ko'rish mumkin. Spektrlarning $900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ Ni^{2+} kationlari va OH guruhlarini hisobiga hosil bo'lgan Ni-O bog'larining difarmatsion tebranishidan hosil bo'lgan chuqqilar mavjudligi aniqlandi. Olingan IQ spektrlar sintez qilingan koplekslarning IQ spektrlari bilan solishtirildi. Namunalarning IQ spektrlari $600\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$ diapazonida Fure transform IQ spektroskopiyasi yordamida Bruker Tensor 27 asbobida olindi. Tahlil jarayonida kompozitsiya aralashmasi quyidagicha tayyorlangan: 95% KBr hamda 5% namuna aralashmasidan iborat.



5-расм. Триазин ҳосиласи ва Ni^{2+} катионларидан олинган комплекснинг тажрибада олинган ИҚ спектрлари



Kvant kimyoviy hisoblashlar va tajribada olingan IQ spektrlarining moslik darajasi qisqa kvadratlar usulida korrelyatsiya koeffitsentlarini topish orqali baholandi (3-rasm).



3-rasm. Tajribada va Gaussian 09 dasturida olingan IQ spektrlarining moslik darajasi

Hisoblashlar va tajribada olingan IQ spektralirining moslik darajasi $R^2 = 0,9562$ ni tashkil qildi.

Ushbu ishda Ni (II) kationlarining organik ligant 1,3,5-tris-(beta oksietil) geksagidro-s-triazin bilan hosil qiladigan mikrokristalli komplekslarining strukturaviy barqarorligi, zaryad o'tkazish effektlari, molekulada electron zichlik taqsimoti orqali reaksiyon markazlarning holati, atomlar orasidagi masofa kabi fizik kattaliklari DFT (B3LYP va CAM-B3LYP) usulida o'rganildi. Hisoblash natijalari ko'ra kompleksning elektrofillik indeksi (σ), $0,462 \pm 0,01 \text{ eV}$; kimyovoy potentsiali (μ), $-3,345 \pm 0,95 \text{ eV}$; molekula umumiy energiyalar esa $E = -418,546 \text{ a.u.}$ ekanligi aniqlandi. Kompleks hosil bo'lishida ishtirok etgan kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar hissasi Xirshfeld sirt tahlili asosida o'rganildi. Unga ko'ra: Ni...O kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar hissasi 64,8% ni, O...H atomlar orasidagi kovalent bo'lmagan o'zaro ta'sirlar esa 8,8% tashkil qilishi hisoblab topildi. Shuningdek, sintez qilingan kompleks IQ spektrlari va Gaussian09 dasturi yordamida nazariy hisoblashlardan olingan spektrlarning moslik darajasi $R^2 = 0,9562$ ni tashkil qilishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR:

1. Ignatius I. C. et al. Synthesis, crystal growth and characterization of novel semiorganic nonlinear optical crystal: Dichloro (beta-alanine) cadmium (II) //Optik. – 2014. – T. 125. – №. 18. – C. 5144-5147.
2. Saghatforoush L. et al. Mononuclear, tetranuclear and polymeric cadmium (II) complexes with the 3, 6-bis (2-pyridyl)-1, 2, 4, 5-tetrazine ligand: Synthesis, crystal structure, spectroscopic and DFT studies //Polyhedron. – 2016. – T. 119. – C. 160-174.

3. Soliman S. M. et al. Syntheses and structural investigations of penta-coordinated Co (II) complexes with bis-pyrazolo-s-triazine pincer ligands, and evaluation of their antimicrobial and antioxidant activities //Molecules. – 2021. – T. 26. – №. 12. – C. 3633.
4. Sherif O. E., Abdel-Kader N. S. DFT calculations, spectroscopic studies, thermal analysis and biological activity of supramolecular Schiff base complexes //Arabian Journal of Chemistry. – 2018. – T. 11. – №. 5. – C. 700-713.
5. Fathalla E. M. et al. Supramolecular Structure and Antimicrobial Activity of Ni (II) Complexes with s-Triazine/Hydrazine Type Ligand //Inorganics. – 2023. – T. 11. – №. 6. – C. 253.
6. Shao D. et al. Field-Induced Single-Ion Magnet Behaviour in Two New Cobalt (II) Coordination Polymers with 2, 4, 6-Tris (4-pyridyl)-1, 3, 5-triazine //Inorganics. – 2017. – T. 5. – №. 4. – C. 90.
7. Dubler, E.; Gyr, E. New metal complexes of the antitumor drug 6-mercaptopurine. Syntheses and X-ray structural characterizations of dichloro(6-mercaptopurinium)copper(I), dichlorotetrakis(6-mercaptopurine)cadmium(II), and bis(6-mercaptopurinato)cadmium(II) dehydrate. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1466–1473.
8. Fathalla E. M. et al. Supramolecular Structure and Antimicrobial Activity of Ni (II) Complexes with s-Triazine/Hydrazine Type Ligand //Inorganics. – 2023. – T. 11. – №. 6. – C. 253.
9. Saghatforoush L. et al. Mononuclear, tetranuclear and polymeric cadmium (II) complexes with the 3, 6-bis (2-pyridyl)-1, 2, 4, 5-tetrazine ligand: Synthesis, crystal structure, spectroscopic and DFT studies //Polyhedron. – 2016. – T. 119. – C. 160-174.
10. Jia W. G. et al. Two cadmium (II) complexes with oxazoline-based ligands as effective catalysts for C–N cross-coupling reactions //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – T. 427. – C. 226-231.
11. Lin W. et al. Supramolecular engineering of chiral and acentric 2D networks. Synthesis, structures, and second-order nonlinear optical properties of bis (nicotinato) zinc and bis {3-[2-(4-pyridyl) ethenyl] benzoato} cadmium //Journal of the American Chemical Society. – 2022. – T. 120. – №. 50. – C. 13272-13273.
12. Medlycott E. A., Udachin K. A., Hanan G. S. Non-covalent polymerisation in the solid state: halogen–halogen vs. methyl–methyl interactions in the complexes of 2, 4-di (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine ligands //Dalton Transactions. – 2021. – №. 4. – C. 430-438.