

KLASTER TIPIDAGI 2-GIDROKSI 1-NAFTALDEGIDNING Zn^{2+} IONI BILAN HOSIL QILGAN METALLOKOMPLEKSI SINTEZI, TUZILISHI VA HIRSHFELD YUZASI TAHLILI

¹N.A. IZATILLAYEV., ²A.A. RASULOV., ¹F.B. ESHQURBONOV., ²J.M. ASHUROV.

¹190100 O'zbekiston Respublikasi Termiz shahri Islom karimov ko'chasi 288 A-uy Termiz davlat muhandislik va agrotekhnologiyalar universiteti, E-mail: izatillayevnematullo015@gmail.com

Tel: +99 890 569 14 30

²100125, O'zbekiston Respublikasi, Toshkent sh., Mirzo Ulug'bek ko'ch., 83,
O'zR FA Bioorganik kimyo instituti E-mail: rabdusamad51@gmail.com

Annotatsiya. 2-gidroksi 1-naftaldegid (2-*hnaf*) ning $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ bilan etil spirtidagi eritmalarining o'zaro ta'siridan $[Zn_2(2-hnaf)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ tarkibli yangi metallokompleks birikmasi sintez qilindi. Ushbu metallokompleks birikmaning tarkibi, molekulyar va kristall tuzilishlari differensial skanerlovchi kalorimetr (DSK), IQ-spektr va rentgen tuzilish tahlili (RTT) yordamida tadqiq qilindi. DSK egri chiziqlari 130.1°C dagi endotermik effekt hamda kompleks birikmaning IQ-spektridagi 3300-3600 cm^{-1} sohalarida to'liqsimon yoki yelkansimon yutilish chiziqlarining mavjudligi koordinatsion suv molekullari borligini bildiradi. RTT tahlilida olingan ma'lumotlar ham koordinatsion suv molekullari bor ekanligini isbotladi. Olingan ma'lumotlar asosida kompleksning Hirshfeld sirt yuzasi tahlili o'rganildi. Yuza tahlili natijalari ta'sirlarning asosiy qismi H...O/O...H (35.8%), H...H (24.3%) hamda H...C/C...H (23.3%) ni tashkil etishi aniqlandi.

Tayanch so'zlar: 2-gidroksi 1-naftaldegid, rux nitrat, spirt, koordinatsion suv, Hirshfeld.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ ХИРШФЕЛЬДА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСА 2-ГИДРОКСИ-1-НАФТАЛЬДЕГИДА КЛАСТЕРНОГО ТИПА, ОБРАЗОВАННОГО С ИОНОМ Zn^{2+}

**¹Н.А. ИЗАТИЛЛАЕВА, ²А.А. РАСУЛОВ., ¹Ф.Б. ЭШКУРБОНОВ.,
²Ж.М. АШУРОВ.**

¹190100, Термез, Республика Узбекистан, улица Ислама Каримова, 288, Термезский государственный университет инженерии и агротехнологий,

E-mail: izatillaevnematullo015@gmail.com **Tel: +99 890 569 14 30**

Абстрактный. Взаимодействием растворов 2-гидрокси-1-нафталальдегида (2-хнаф) с $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ в этиловый спирт. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-спектра и рентгеноструктурного анализа (РТТ) исследованы состав, молекулярная и кристаллическая структура этого металлокомплексного соединения. Эндотермический эффект кривых ДСК при 130,1°C и наличие волнистых или парусообразных линий поглощения в ИК-спектре комплексного соединения при 3300-3600 см⁻¹ указывают на наличие координационных молекул воды. Данные, полученные при РТТ-анализе, также подтвердили наличие координационных молекул воды. На основании полученных данных был изучен поверхностный анализ комплекса по Хиршфельду. Результаты поверхностного анализа показали, что основную часть эффектов составляют Н...О/О...Н (35,8%), Н...Н (24,3%) и Н...С/С...Н (23,3%).

Ключевые слова: 2-гидрокси-1-нафталальдегид, нитрат цинка, спирт, координационная вода, Хиршфельд.

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND HIRSCHFELD SURFACE ANALYSIS
OF METALLOCOMPLEX OF CLUSTER-TYPE 2-HYDROXY-1-
NAPHTHALDEHYDE FORMED WITH Zn^{2+} ION**

¹N.A. IZATILLAYEV., ²A.A. RASULOV., ¹F.B. ESHKURBONOV.,

²J.M. ASHUROV.

¹190100 Termiz, Republic of Uzbekistan, Islam Karimov Street, 288, Termiz State University of Engineering and Agro-Technology,

E-mail: izatillayevnematullo015@gmail.com Tel: +99 890 569 14 30

²100125, Republic of Uzbekistan, Tashkent district, Mirzo Ulugbek str., 83,

Institute of Bioorganic Chemistry of the Russian Federation E-mail: rabdusamad51@gmail.com

Abstract. A new metallocomplex compound containing $[Zn_2(2-hnaf)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ was synthesized from the interaction of solutions of 2-hydroxy 1-naphthaldehyde (2-hnaf) with $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ in ethyl alcohol. The composition, molecular and crystal structures of this metallocomplex compound were investigated using differential scanning calorimetry (DSC), IR-spectrum and

X-ray structure analysis (RTT). The endothermic effect of DSK curves at 130.1°C and the presence of wavy or sail-like absorption lines in the IR-spectrum of the complex compound at 3300-3600 cm⁻¹ indicate the presence of coordination water molecules. The data obtained in the RTT analysis also proved the presence of coordination water molecules. Based on the obtained data, the Hirschfeld surface analysis of the complex was studied. The results of the surface analysis revealed that the main part of the effects is H...O/O...H (35.8%), H...H (24.3%) and H...C/C...H (23.3%).

Key words: 2-hydroxy 1-naphthaldehyde, zinc nitrate, alcohol, coordination water, Hirschfeld.

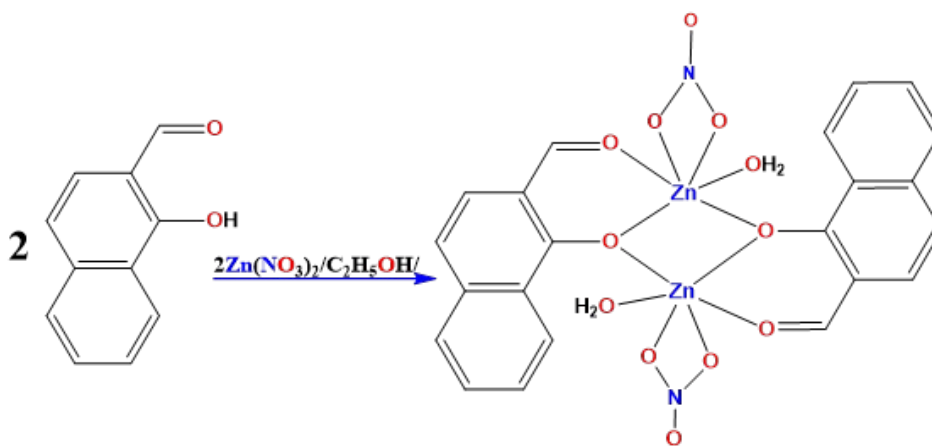
Kirish. Bugungi kunda ob-havoning o'zgarishi va atrof muhitda chiqindi mahsulotlarning ko'payishi natijasida zararli mikroorganizm (virus, bakteriya va zamburug') larning yashashi hamda ko'payishi uchun qulay sharoitlar paydo bo'lmoqda. Oqibatda bu zararli mikroorganizmlarning faoliyati natijasida kasallik turlari ortib bormoqda. Bu holat zararli mikroorganizmlarga faol ta'sir ko'rsata oladigan yangi dori periparatlariga bo'lgan ehtiyojni oshirmoqda. Tabiiy dori periparatlari bilan bir qatorda sintetik dori periparatlari ham tibbiyot amaliyotida samarali qo'llanilib kelinmoqda. Bir nechta oraliq moddalardan yangi sezilarli samaradorlikka ega biologik faol moddalar sintez qilish mumkin. Bu holatda snergizim hodisasi tufayli zaharliligi kamayib foydali xususiyatlari ortishi mumkin. Shu holatlarni inobatga olgan holda 2-gidroksi 1-naftaldegidning biofaol metallar bilan aralash ligandli kompleks birikmalarini sintez qilib, fizik-kimyoviy xossalarini o'rganishni maqsad qildik.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Adabiyotlardan ma'lumki ligand: 2-gidroksi 1-naftaldegid (2-*hnaf*) organik sintezning oraliq mahsuloti, shuningdek, palladiy va berilliyi aniqlash uchun analitik reagent hamda antibakterial faollikka ega adipik dihidrazonlar sintezida ham ishlatiladi [1]. Tibbiyot amaliyotida bakteriya hujayralarini ingiberlovchi dori vositalarini sintez qilishda foydalaniladi [2]. 2-*hnaf* ning Cu metali bilan aralash ligandli metallokomplekslari sintez qilinib saraton hujayralariga qarshi faolligi o'rganilgan [3-4]. Adabiyotlarda 2-*hnaf* ning

biologik faol metallar bilan suvda eriydigan yangi metallokompleksining sintez sharoiti hamda rentgen tuzilish tahlili (RTT) asosida olingan molekulyar tuzilishi keltirilgan [5]. *2-hnaf* ning ham metall klasterlari olingan va fizik-kimyoviy xossalari o'rganilgan [6-7]. Mazkur ishda *2-hnaf* ning rux metali bilan yangi metallokompleks birikmasining sintezi, termik (DSK), IQ-spektri, RTT va Hirshfeld yuzasi tahlillari keltirilgan.

Tadqiqot metodologiyasi. Kimyoviy moddalar, asboblari va hisoblash. Barcha reagentlar tijorat manbalaridan olingan va tozalashlarsiz qo'llanilgan. Kristallning strukturasi aniqlash Oksford difraksion Xcalibur-R CCD (CuK α , nurlanish, $\lambda=1,54184$ Å, ω - skanerlash rejimi, grafit monoxromatorida (293K da)) amalga oshirilgan [8]. Struktura SHYELX-97 dasturiy paketi yordamida olindi [9]. Molekulyar chizmalar MERCURY dasturiy paketi tomonidan olingan [10].

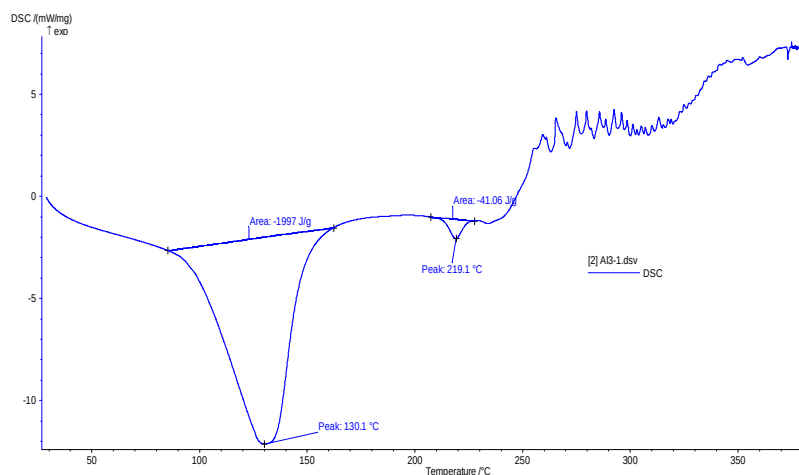
Tajribaviy qism. Ushbu tajribada *2-hnaf* ning suvda kam erishi inobatga olinib reaksiyada reaktivlar spirtida eritib olindi. *2-hnaf* hamda $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ eritmalaridan 1 : 1 mol nisbatda aralashtilganda tiniq bo'lmagan eritma olindi. Shu eritma mexanik aralashtirgichda 30-35 min davomida 40-45 °C haroratda qizdirib aralashtirilganda eritma tiniqlashdi. Hosil bo'lgan eritma og'zi to'liq yopiq bo'lmagan holatda xona haroratida bug'latish uchun qoldirildi. Tahminan 8-10 kundan so'ng rangsiz kristallar hosil bo'ldi. Hosil bo'lgan kristallar etil spirtida yuvib olindi. RTT da tekshirishga yaroqli monokristallar tanlab olinib tekshirildi. Sintez qilingan monokristalning reaksiya tenglamasi quyidagicha taklif qilindi. (1-rasm)



1-rasm. $[\text{Zn}_2(2\text{-hnaf})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksining sintez sxemasi

Olingan natijalar tahlili.

Suyuqlanish haroratlari o'rganilganda hosil bo'lgan kompleks ligandga (134.3°C) nisbatan yuqori temperturada (218.9°C) syuqlanishi aniqlandi. Olingan kompleks kristall shaklining termik tabiatini o'rganish maqsadida DSK – tahlili o'tkazildi (2-rasm).

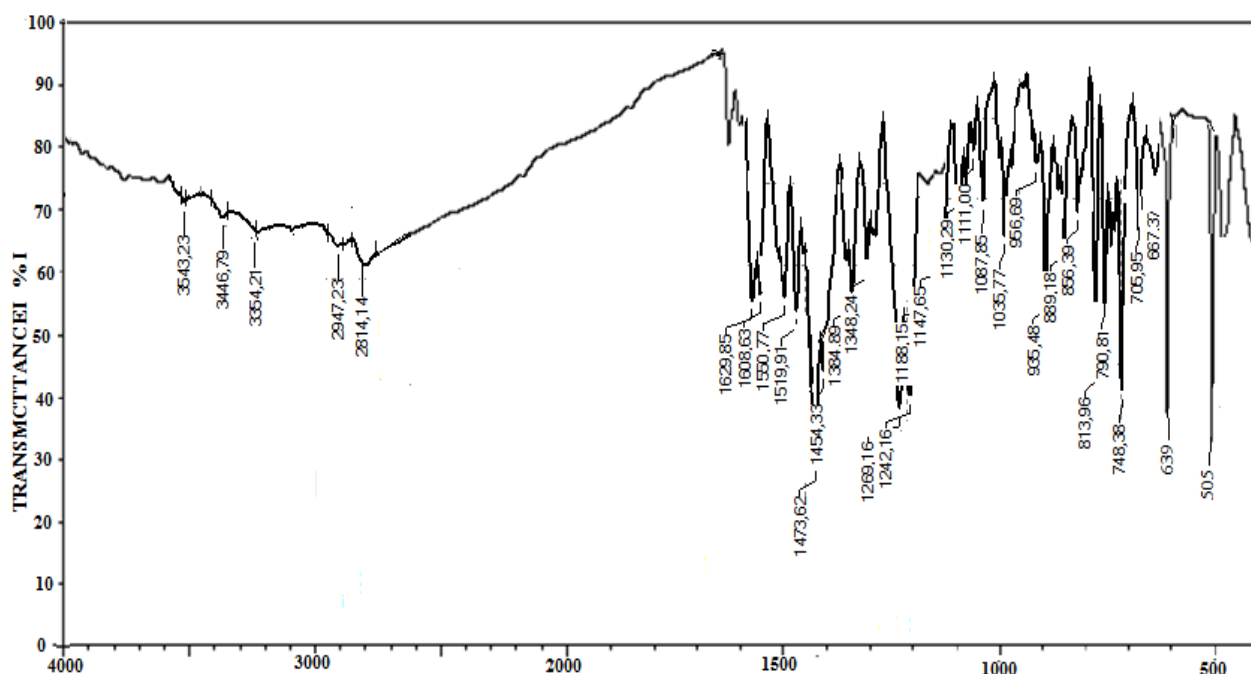


2-rasm. Rux nitrat va 2-hnaf asosida olingan kompleksning DSK tahlili

Kompleksning DSK – tahlilda tarkibidagi organik qismning termik parchalanishi turlicha bo'lib, 75°C dan boshlanib 370°C temperatura oralig'ida tugashi aniqlandi. DSK – egri chiziqlari bu jarayonda oldingi kimyoviy bog'larning uzulishi va yangisining hosil bo'lishini anglatuvchi endo - va egzo - effektlar bilan izohlanadi. Natijalarga ko'ra olingan kompleks uchun DSK – egri chiziqlarining tabiati bir xil bo'ladi. Kompleksning birinchi DSK – egri chiziqlari 130.1°C va $\Delta Q = -1997 \text{ J/g}$ da endotermik effekt hamda ikkinchi egri chiziqlar 219.1°C va $\Delta Q = -41.06 \text{ J/g}$ da endotermik effekt bilan kuzatildi. 130.1°C dagi endotermik efferkt kordinatsion suv hamda nitrat ionlarining ajralishi bilan tuchuntrilsa, 219.1°C dagi endotermik effekt moddaning suyuqlanishiga va keyinchalik parchalanishiga olib keladi. Tadqiqot natijalarining tahlili asosida kompleks birikma tarkibida suv ichki sferada joylashganligi aniqlandi. 2-hnaf asosida sintez qilingan kompleks birikma akvokompleks ekanligi xulosa qilindi.

2-hnaf va olingan kompleksning IQ-spektrlari o'rganilganda 2-hnaf ning IQ-spektrlari adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlar bilan bir xil ekanligi aniqlandi. Kompleksning IQ-spektri o'rganilganda qo'shimcha funksional guruhlariga xos

yutilish chiziqlari borligi aniqlandi. Erkin ligand molekulasidagi C=O guruhining valent tebranishlari tufayli yuzaga kelgan (1645 cm^{-1}) yutilish chizig'i kompleksning spektrlarida quyi chastotali sohaga siljiganligi aniqlandi. Ma'lumki karbonil (C=O) guruhining assimetrik $\nu_{as}(\text{C=O})$ tebranishlari 1600 cm^{-1} dan yuqori sohada kuzatilsa, simmetrik $\nu_s(\text{C=O})$ tebranishlari quyiyoq ($1366, 1439$) sohada kuzatiladi. Kompleks birikmadagi $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ sohalarida to'liqsimon yoki yelkansimon yutilish chiziqlarining mavjudligi koordinatsion suv molekulari borligini bildiradi. Shu bilan birga $1550, 1520\text{ cm}^{-1}$ sohalarida yangi yutilish chiziqlarining paydo bo'lishi kompleks tarkibida nitrat ($-\text{O-NO}_2$) guruh mavjudligidan dalolat beradi (3-rasm).



3-rasm. Rux nitrat va 2-hnaf asosida olingan kompleks birikmaning IQ-spektri

Yuqoridagi 3-rasmdagi kompleks birikmaning IQ-spektrida $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ sohada koordinatsion suv hamda $1550, 1520\text{ cm}^{-1}$ sohada $-\text{O-NO}_2$ guruhiga xos yangi yutilish chiziqlarining paydo bo'lishi hamda mavjud guruhlarga xos yutilish chiziqlarida o'zgarishlarning kuzatilishi kompleks birikma hosil bo'lganligidan dalolat beradi.

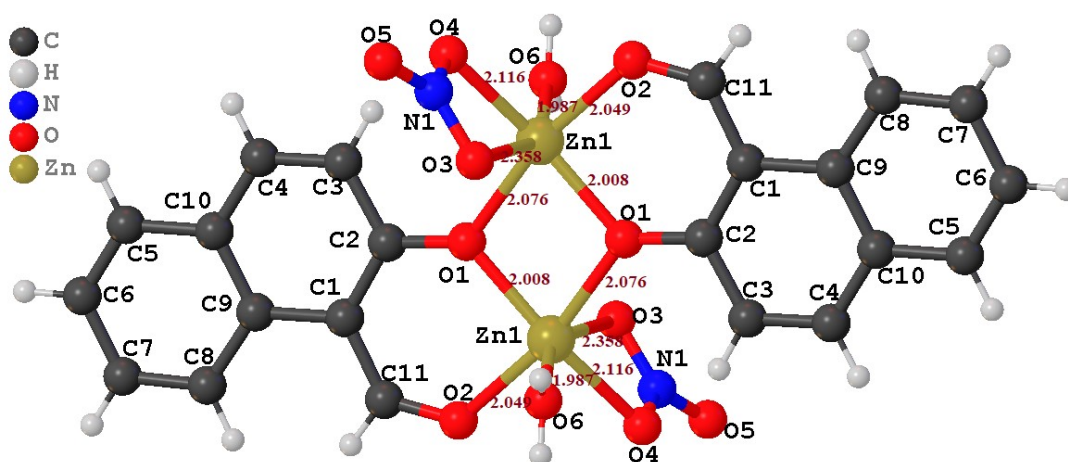
Yangidan sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektrida kuzatilgan yutilish chiziqlari haqidagi ma'lumotlarni umumlashtirib 1-jadvalda keltirdik..

Ligand hamda kompleks birikmalarning IQ-spektrlari

Tebranish tavsifi →	H ₂ O	$\nu(-O-NO_2)$	Ar(=C-H)	$\nu_{as}(C=O)/\nu_s(C=O)$
Ligand va kompleks ↓				
2-hnaf	-	-	3054, 2957, 864	1645, 1439, 1366
[Zn₂(2-hnaf)₂(NO₃)₂(H₂O)₂]	3300-3600	1550, 1520, 1268, 1242	2947, 866, 814	1629, 1608, 1454, 1384

Ligand hamda olingan kompleks birikma suyuqlanish haroratlarining o'zgarishi, DSK va IQ-spektroskopik tahlillar natijalari rux nitrat va 2-hnaf asosida yangi kompleks birikma olinganligini xulosa qilish mumkin

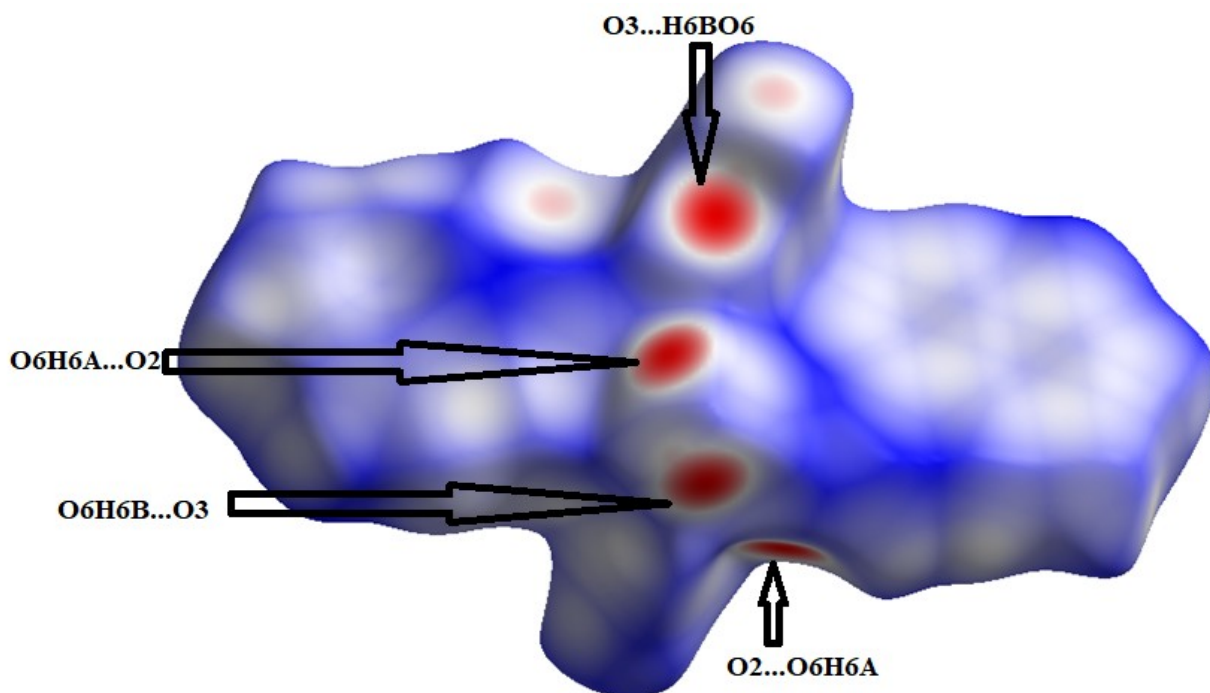
Sintez qilingan metallokompleks birikmaning molekulyar va kristall tuzilishi RTT yordamida o'rganilganda yuqoridagi DSK tahlili va IQ-spektr tahlilidagi ma'lumotlar to'liq tasdiqlandi hamda sintez qilingan kompleksning tarkibi [Zn₂(2-hnaf)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] ekanligi isbotlandi. Kompleks birikma biyadroli klaster tipidagi aralash ligandli yangi kompleks birikma ekanligi aniqlanib, uning molekulyar va kristall tuzilishi o'rganildi (4-rasm).

4-rasm. [Zn₂(2-hnaf)₂(NO₃)₂(H₂O)₂] kompleksining molekulyar tuzilishi

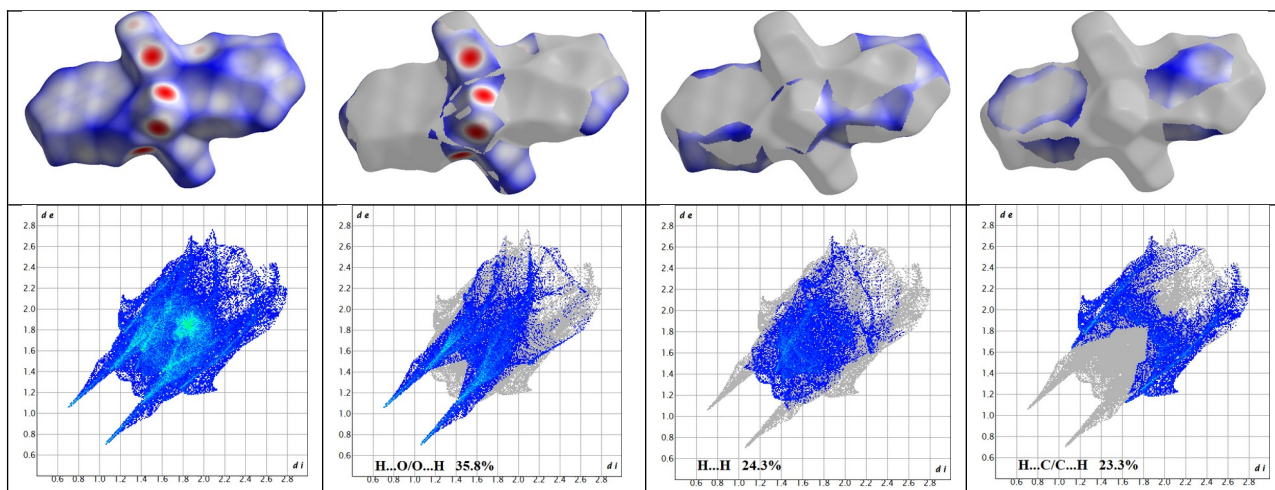
Yangi olingan kompleksda markaziy atom buzilgan oktaedrik tuzilishli bo'lib, sp^3d^2 holatda gibridlangan. Kompleks birikmada 2-hnaf markaziy atom bilan bidentat ligand sifatida bog'lanib, olti a'zoli halqaga ega xelat kompleks hosil bo'lishiga sababchi bo'lgan. 2-hnaf ning kislorod atomlari orqali markaziy atom bilan bog'langan. O1-Zn va O2-Zn bog'lari mos ravishda 2.008 va 2.076 Å masofada bog'langan. Kompleks birikmada nitrat anioni ham markaziy atom bilan bidentat holatda bog'langan bo'lib, O3-Zn va O4-Zn bog'lari mos ravishda 2.358

va 2.116 Å bog‘langan. Bog‘ uzunliklarining har xil bo‘lishiga sabab, biri ion bog‘ ikkinchi esa donor-akseptor bog‘ orqali bog‘langanligidir. Ligand maydon nazariyasi asosida markaziy atomning asosiy va qo‘shimcha valentliklarini to‘yintirish maqsadida bitta suv molekulasini ham monodentat ligand sifatida koordinatsiyalangan.

RTT ma’lumotlari asosida yangi olingan kompleks birikmaning Hirshfeld yuzasi tahlilini Crystal Explorer17.5 dasturi yordamida amalga oshirildi[11]. Hirshfeld yuzasi tahlili d_{norm} bo‘yicha maydoni hajmi 589.64 Å³, yuzasi 482.45 Å² da, o‘lchamlari -0,6386 (qizil) 1,3904 a.m.b. (ko‘k) gacha ko‘rildi hamda tashqi (d_e) va ichki (d_i) masofalarni eng yaqin yadrogacha hisoblash yo‘li bilan aniqlandi. Hirshfeld sirt yuzasida ta’sir hissasi kam bo‘lgan nuqtalar ko‘k rang bilan, ta’sir hissasi yuqori bo‘lgan nuqtalar qizil rang bilan ko‘rsatilgan (5-rasm). Ikki o‘lchamli barmoq izlari sohasi chizmalarining tahlili natijasida, H...O/O...H, H...H va H...C/C...H o‘zaro ta’sirlashuvlar Hirshfeld sirt yuzasida eng ko‘p hissa qo‘shishi aniqlandi. Kompleks birikmada H...O/O...H (35.8%), H...H (24.3%), va H...C/C...H (23.3%) ni tashkil etadi, bu esa kislorod atomlari dominantlik qiladigan molekullar uchun kutilgan holatdir (5-6-rasmlar).

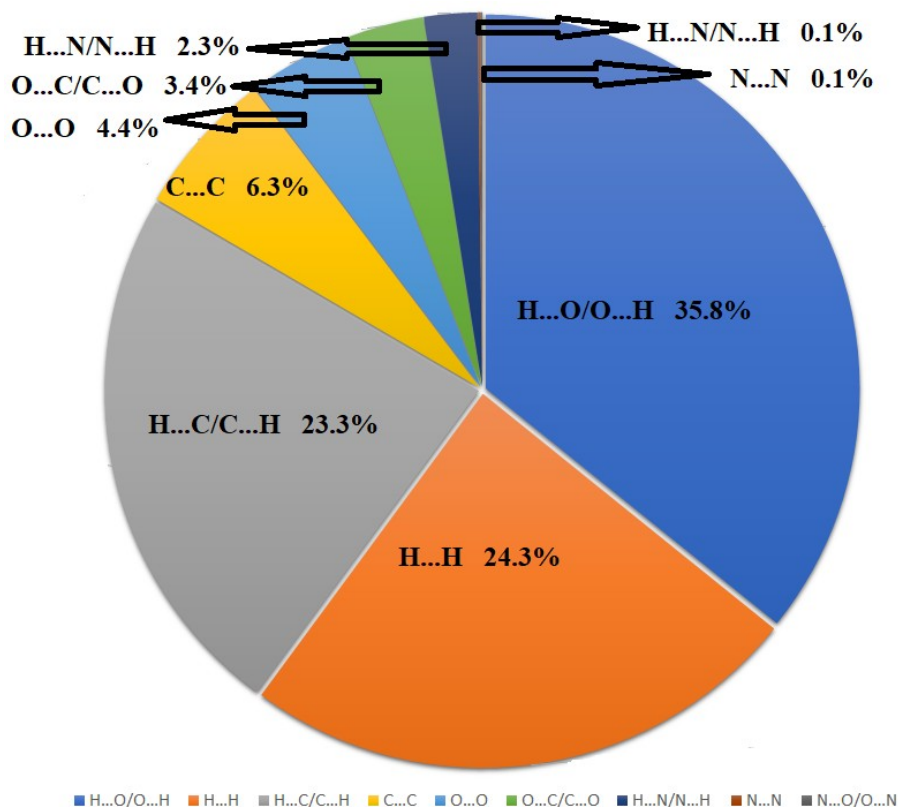


5-rasm. $[\text{Zn}_2(2\text{-hnaf})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksining Hirshfeld sirt yuzasi



6-rasm. $[\text{Zn}_2(2\text{-hnaf})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tarkibli kompleks kristallida o‘zaro H...O/O...H, H...H va H...C/C...H ta’sirlashuvlarini ifodalovchi d_{norm} bo‘yicha xaritalangan uch o‘lchamli Hirshfeld yuzasi hamda ikki o‘lchovli barmoq izlari maydoni

Kompleks birikmadagi qolgan ta’sirlashuvlardan C...C (6.3%), O...O (4.4%), O...C/C...O (3.4%), H...N/N...H (2.3%) ta’sirlar ham sezilarli bo‘lgan holda, N...N (0.1%), N...O/O...N (0.1%) ta’sirlarning hissasi kamroqni tashkil etadi (7-rasm).



7-rasm. $[\text{Zn}_2(2\text{-hnaf})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ tarkibli kompleksning Hirshfeld barmoq izi diagrammasi

XULOSA

Olib borilgan tadqiqotlar natijasida 2-*hnaf* ning rux nitrat bilan kompleks birikmasi sintez qilindi. Sintezning maqbul sharoiti sifatida reagentlar (2-*hnaf* va $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dan tayyorlangan aralashma 30-35 daqiqa davomida 40-45°C haroratda intensiv aralashtirish va olingan tiniq eritmani xona haroratida bug'lanishga qoldirish ko'rsatib berildi. Kompleks birikmaning tarkibi, molekulyar va kristall tuzilishlari DSK tahlili, IQ-spektri va RTT yordamida aniqlandi. Olingan kompleks birikma biyadroli klaster tipidagi oktaedr kompleks birikma ekanligi aniqlandi. Hirshfeld yuzasi tahlilida ta'sirlarning asosiy qismini H...O/O...H (35.8%), H...H (24.3%) hamda H...C/C...H (23.3%) tashkil qilishi aniqlandi.

Adabiyotlar

1. Yu, Q., Li, C.-Y., Yang, X.-E., He-Dong, B., & Liang, H. (2006). Aquabis(1-formyl-2-naphtholato- $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$)copper(II). Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online, 62(2), m391–m393. <https://doi.org/10.1107/S1600536806002674>.
2. Fernández-G, J. M., & Espinosa-Pérez, G. (1994). The crystal and molecular structures of 2-hydroxy-1-naphthalenecarboxaldehyde and 3-hydroxy-2-naphthalenecarboxaldehyde. Journal of Chemical Crystallography, 24(2), 151–154. <https://doi.org/10.1007/BF01833672>.
3. Parveen, S., Fatima, K., Zehra, S., & Arjmand, F. (2020). RNA-targeted Cu(II)-based potential antitumor drug entity: comprehensive structural, biological {DNA/RNA binding, cleavage, cytotoxicity} and computational studies. Journal of Biomolecular Structure and Dynamics, 1–14. <https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1797535>.
4. Jayamani, A., Bellam, R., Gopu, G., Ojwach, S. O., & Sengottuvelan, N. (2018). Copper(II) complexes of bidentate mixed ligands as artificial nucleases: Synthesis, crystal structure, characterization and evaluation of biological properties. Polyhedron. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.011>.

5. Mahapatra, P., Ghosh, S., Giri, S., & Ghosh, A. (2016). The unusual intermediate species in the formation of Ni(II) complexes of unsymmetrical Schiff bases by Elder's method: Structural, electrochemical and magnetic characterizations. *Polyhedron*, 117, 427–436.

<https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.06.020>.

6. MATSUNAGA, R., YAMADA, Y., KOIKAWA, M., & TOKII, T. (2010). Synthesis and Crystal Structure of a Dinuclear Manganese(III) Complex of 1-[(2-Hydroxymethylphenyl)iminomethyl]-2-naphthol. *X-Ray Structure Analysis Online*, 26, 71–72. <https://doi.org/10.2116/xraystruct.26.71>.

7. Tziotzi, T. G., Siczek, M., Lis, T., Inglis, R., & Milios, C. J. (2016). Two unique star-like [MnIVMnIII₂LnIII] clusters: magnetic relaxation phenomena. *RSC Advances*, 6(51), 45326–45329. <https://doi.org/10.1039/C6RA09066D>.

8. Xcalibur. Oxford Diffraction Ltd. CrysAlisPro. Version.1.171.33.44, 2009.

9. G. M. Sheldrick, “SHELXS-97 and SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution and Refinement,” University of Gottingen, Gottingen, 1997.

10. C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood, Mercury programme// *J Appl Crystallogr.*-2008. -41.-466-470.

11. Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D. & Spackman, M. A. 2017, Turner Crystal Explorer17. University of Western Australia. <http://Hirshfeldsurface.net>.