



UDK:546.05; 547.792.3

G'iyosiddin XAYRULLAYEV,
O'zbekiston Milliy Universiteti o'qituvchisi
E-mail: Xayrullayev65@mail.ru
Kamoliddin DONIYOROV,
O'zbekiston Milliy Universiteti magistranti
E'zoza ERGASHOVA,
O'zbekiston Milliy Universiteti bakalavri
Gulmira UZAQBERGENOVA,
Qoraqalpoq Davlat Universiteti
Batirbay TORAMBETOV,
O'zbekiston Milliy Universiteti dotsenti
E-mail: torambetov_b@mail.ru
Shaxnoza KADIROVA,
O'zbekiston Milliy Universiteti professori
E-mail: kadirova.shakhnoza@mail.ru

3,3'-DISULFANIDILBIS(1H-1,2,4-TRIAZOL-5-AMIN)NING TEMIR(II)SULFAT BILAN KOMPLEKS BIRIKMASI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

Maqolada 3,3'-disulfanidilbis(1h-1,2,4-triazol-5-amin)ning temir(II)sulfat bilan kompleks birikmasi sintez metodikasi keltirilgan. Olingan kompleksning tarkibi va tuzilishi tadqiqotning fizik-kimyoviy usullari infraqizil spektroskopiya, termik analiz, rentgen struktur analiz bilan taxlil qilingan.

Kalit so'zlari: triazol, kompleks, ligand, temir(II)sulfat, infraqizil spektroskopiya, termik analiz, rentgen struktur analiz.

SYNTHESIS AND RESEARCH OF THE COMPLEX COMPOUND OF 3,3'-DISULPHANIDILBIS(1H-1,2,4- TRIAZOLE-5-AMINE) WITH IRON(II) SULFATE

Annotation

The article presents the method of synthesis of the complex compound of 3,3'-disulfanidybis(1h-1,2,4-triazol-5-amine) with iron(II) sulfate. The composition and structure of the obtained complex were analyzed by physico-chemical methods of research, infrared spectroscopy, thermal analysis, X-ray structural analysis.

Key words: Triazole, complex, Infrared spectroscopy, Thermal analysis, X-ray structural analysis.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ 3,3'-ДИСУЛЬФАНИДИЛБИС(1H-1,2,4- ТРИАЗОЛ-5-АМИН) С СУЛЬФАТОМ ЖЕЛЕЗА(II)

Аннотация

В статье представлен метод синтеза комплексного соединения 3,3'-дисульфанидилбис(1h-1,2,4-триазол-5-амин) с сульфатом железа(II). Состав и строение полученного комплекса проанализированы физико-химическими методами исследования, инфракрасной спектроскопии, термического анализа, рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: Триазол, комплекс, Инфракрасная спектроскопия, Термический анализ, Рентгеноструктурный анализ.

Kirish. Bugungi kunda dunyoda aholi sonining ortishi, iqlim o'zgarishi, turli xil yangi kasalliklarning ko'payishi kimyogarlar oldiga yangi vazifalarni qo'ymoqda. O'simliklarning vegetatsiya davrini tezlatuvchi yangi va samarali stimulyatorlar, o'simlik zararkunandalariga qarshi samarali fungitsid va insektitsidlar, turli virusli va bakteriyali kasalliklarga qarshi samarali preparatlar, kimyo sanoatida ishlatiladigan metall asosli yangi va samarali katalizatorlar olish shular jumlasidandir. So'ngi yillarda bunday muammoli masalalarni hal etishda kimyogarlar oraliq metall tuzlarining turli xil biologik faol organik ligandlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalaridan ko'proq foydalanishmoqda. Chunki turli xil biologik va kimyoviy faollikga ega oraliq metallar bilan organik ligandlarning komplekslari yanada qiziqarli va muhim xususiyatlari bilan ajralib turadi. Oraliq metallar va turli xil funksional guruh tutgan organik moddalar bir-birining xususiyatlarini to'ldiradi va yangi xossalarni namoyon etadi. Ayniqsa triazol asosli organik liganlar va oraliq metall tuzlaridan olingan komplekslarning ahamiyati yildan yilga oshib bormoqda.

Adabiyotlar taxlili. Adabiyotlar taxlili asosida aytish mumkinki 1,2,4-triazol va uning hosilalari geterosiklik birikmalar ichida keng ishlatilish sohasiga egaligi hamda yuqori biologik faolligi tufayli alohida ajralib turadi. 1,2,4-triazolning o'zida amino guruh saqlagan hosilalari o'zining noyob biologik faolligi tufayli e'tiborni tortadi. Masalan, 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari o'zida ham amino guruhini ham boy elektron zichlikka ega triazol halqasini saqlaganligi uchun kuchli nukliofil tasir ko'rsatadi. 1,2,4-triazollar tibbiyotda antigistamin, saratonga qarshi, silga qarshi, o'smaga qarshi, OIV proteaza fermenti ingibitori, antibakterial, zamburug'ga qarshi, qon bosimini tushuruvchi, og'riq qoldiruvchi vositalar sifatida ishlatiladi [1].

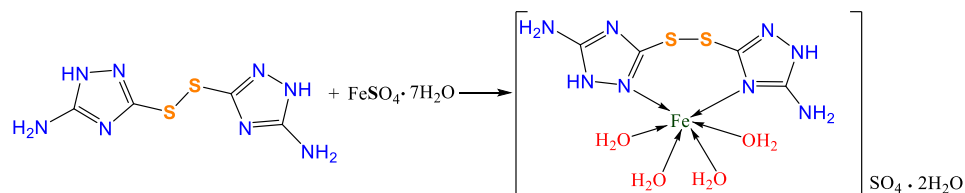
1,2,4-triazollar farmakologik va biologik faollikning keng doirasi tufayli farmaseftikada yangi sintetik dori vositalarini kashf qilish uchun N-geterosiklik birikmalarning eng muhim sinflaridan hisoblanadi [2].

Oraliq metallning kompleks birikmalarini sintez qilish va o'rganish so'nggi o'n yilliklarda katta qiziqish uyg'otdi va ko'plab ilmiy guruhlar uchun tadqiqot obyektiga aylanib ulgurdi. Bu oraliq metall komplekslarining kataliz, bionoorganik kimyo, molekulyar modellash, energiya konversiyasi va kristall muhandislik kabi bir qancha sohalarida turli xil qo'llanilishi bilan bog'liq. Bunday kompleks birikmalar tarkibida paramagnit metallar bo'lsa, qiziqarli magnit xususiyatlarini ham namoyon etishi mumkin [3].

Temir tirik organizmlarda transport, energiya ishlab chiqarish va DNK sintezi kabi muhim biologik funksiyalarni qo'llab-quvvatlaydigan yuzlab oqsillar va fermentlarning muhim tarkibiy qismi hisoblanadi. Shuni alohida takidlash kerakki temirning so'rilishi aerob organizmlar uchun muammo, chunki temir neytral pH muhitida erimaydi. Shuning uchun aerob organizmlar temirni faqat komplekslar sifatida qabul qila oladi [4-5]. Shu sababli triazol hosilalari asosidagi temir ionlarining kompleks birikmalarini sintez qilish va xossalarni o'rganish ham amaliy ham nazariy ahamiyat kasb qiladi.

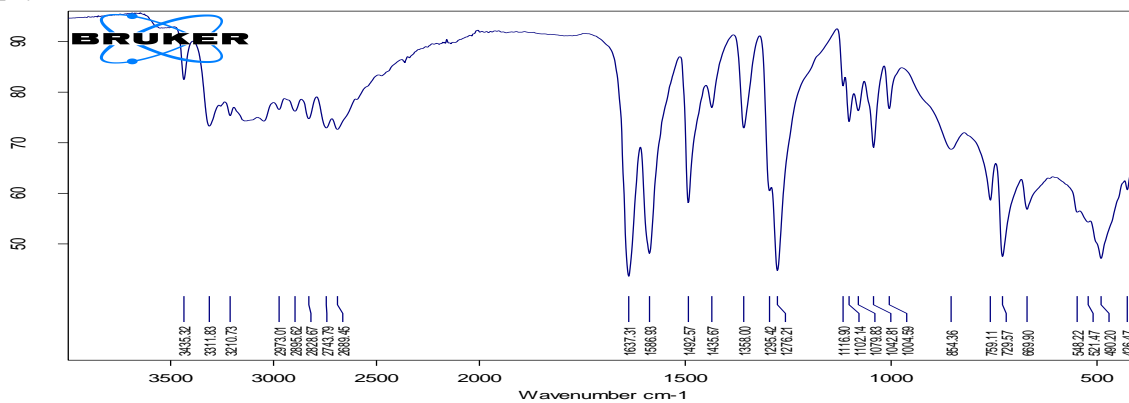
Ushbu ishda 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin)ning (L) temir(II)sulfat bilan hosil qilgan kompleks birikmasining xususiyatlari taxlil qilinadi. Ligand sifatida qo'llanilgan L ning sintez metodikasi, IQ va Raman spektrlari hamda kristall tuzilishi oldingi ishlarimizda o'rganilgan [6-7].

Tajriba qismi. Fe(II)sulfatning L bilan kompleksi sintezi. Teskari sovutgich o'rnatilgan kolbada L ning 2,3 g (0.01 mol) miqdori 70 % li 50 ml etanolda 80°C temperaturada magnitli aralashtirgich yordamida eritib olindi. FeSO₄·7H₂O ning 2,78 g (0.01 mol) miqdori tutgan 10 ml suvdagi eritmasi L eritmasiga aralashtirib turgan holatda tomchilatib qo'shildi. Natijada tiniq rangsiz eritma hosil bo'ldi. Hosil bo'lgan reaksiyon aralashma 3 soat davomida qaynatildi. So'ngra eritma sovutildi va kristallanish uchun qoldirildi. 5 kundan so'ng tiniq shishasimon kristallar olindi. T_s=280-285° C, reaksiya unumi 90 % ni tashkil etdi.

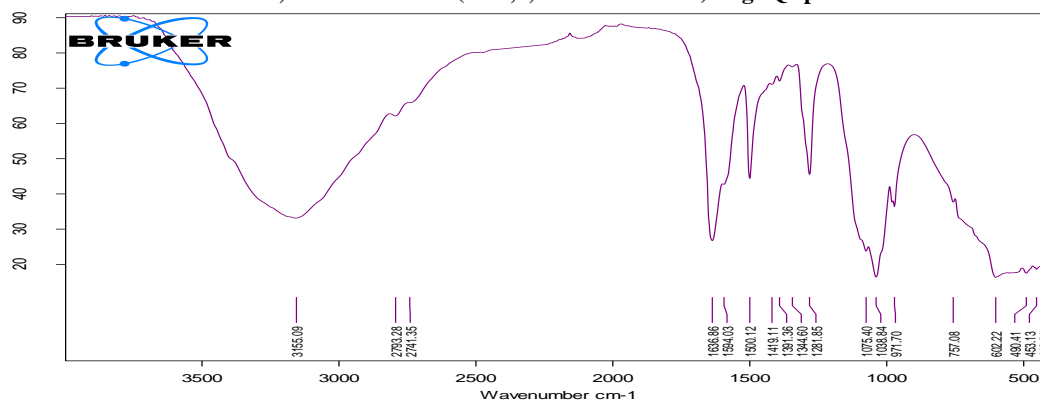


Infraqizil spektr tahlili. L ning infraqizil spektrida N-H, C=N, N-N funksional guruhlariga tegishli yutilish sohalari triazol halqasini xarakterlaydi. 3435 sm⁻¹ sohada yutilish chiziqlari triazol halqasidagi N-H guruhi valent tebranishiga tegishli bo'lib, eng yuqori yutilish sohasini hosil qiladi. Triazol halqasidagi C=N funksional guruhining simmetrik, assimetrik valent tebranishlari va -NH₂ guruhi defarmatsion tebranishi tegishli tartibda 1637 sm⁻¹ (ν_s C=N), 1586 sm⁻¹ (ν_{as} C=N) va 1492 sm⁻¹ sohalarida intensiv yutilish chiziqlarini namoyon qiladi. N-N va C-S guruhlarining valent tebranishlari 1042 sm⁻¹ va 689 sm⁻¹ sohalarida ko'rindi. -S-S- funksional guruhning valent tebranishi 426 sm⁻¹ sohada ko'rindi.

Ligandning FeSO₄ hosil qilgan kompleksining infraqizil spektrida (2-rasm) suv molekulasi tegishli -OH guruhlarining valent tebranishlari 3155 sm⁻¹ sohada keng yutilish sohasi hosil qiladi, shu sababli bu sohada boshqa guruhlarining signallarini to'sib qo'yadi [8].



1-rasm. 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin)ning IQ spektri



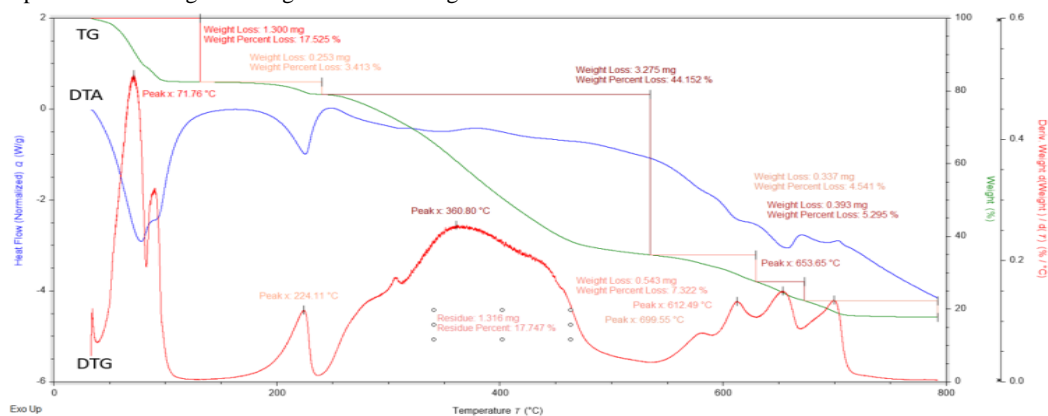
2-rasm. [FeL(H₂O)₄]SO₄·2H₂O ning IQ spektri

C=N funksional guruhining simmetrik valent tebranishi deyarli o'zgarishga uchramagan 1636 sm⁻¹, assimetrik valent tebranishlari esa 8 sm⁻¹ farq bilan yuqori chastotali 1594 sm⁻¹ sohaga siljiganligini ko'rishimiz mumkin. NH₂ guruhi defarmatsion

tebranishini kompleksda deyarli ligandnikidan farq qilmagan holda 1500 cm^{-1} sohada namoyon bo'ldi. N-N va C-S guruhlarining valent tebranishlari 1038 cm^{-1} va 602 cm^{-1} sohalarida ko'rindi. -S-S- funksional guruhning valent tebranishi 419 cm^{-1} sohada ko'rindi. Spektral tahlilning yana bir asosiy jihati kompleksning tashqi sferasidagi SO_4^{2-} ionidir. SO_4^{2-} anioni tarkibidagi kislorod atomlari oltingugurt atrofida delokallanishi natijasida qo'sh bog' va oddiy bog' bilan bog'langan kislorod atomlari bir xil elektron zichlik va bog' uzunligiga ega bo'ladi [9]. SO_4^{2-} ning valent asimetrik tebranishlarini IQ spektrida yuqori signalga ega ekanligi uchun ajratish oson va 1281 cm^{-1} sohada kuzatildi. SO_4^{2-} funksional guruhga tegishli valent simmetrik tebranish 1075 cm^{-1} sohada hosil bo'ldi.

Koordinatsion birikmaning metal atomi bilan hosil qilgan asosiy Me-N va Me-O bog'larini ham IQ spektrida ko'rishimiz mumkin. Me-O bog'i 602 cm^{-1} sohada hosil bo'ldi. Spektrdagi 453 cm^{-1} sohada hosil bo'lgan yutilish yangi hosil bo'lgan Me-N bog'ini ifodalaydi [10].

Termik analiz. Kompleks birikmasining termik barqarorligini, termoliz mahsulotlarini va kompleks birikmaning tarkibidagi suv molekulasining tabiatini aniqlash uchun termik analiz usuli foydalanildi. Termik analizda temperaturaning oshishi bilan kompleks birikmasining tarqalishi hisobiga oxirgi mahsulot hosil bulguncha massa kamayish qiymatlari aniqlanadi. 3-rasmda kompleks birikmaning derivatogrammasi keltirilgan.

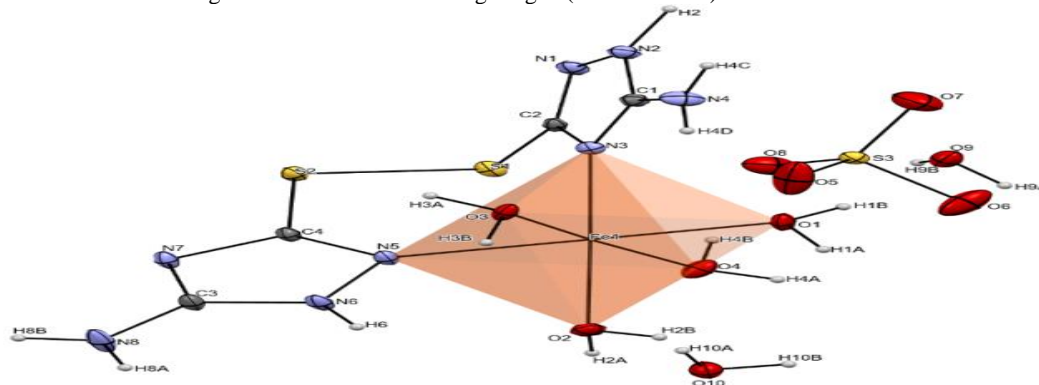


3-rasm. $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasining derivatogrammasi.

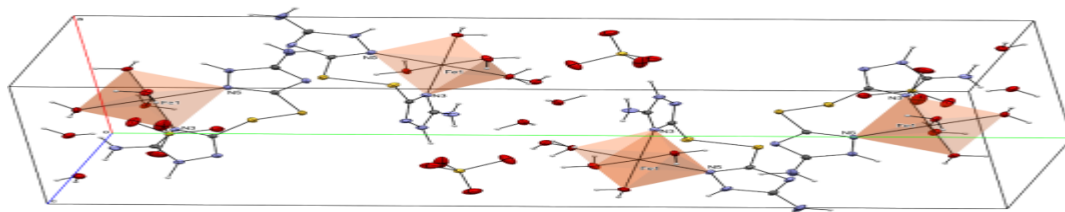
Kompleks birikmalar ichki va tashqi sferasida turli xil miqdorlarda suv molekularini tutishi mumkin. Kompleks birikmalar termik analizida temperaturaning ko'tarilishi bilan kuzatiladigan birinchi endotermik effektlar ko'p holatlarda tashqi va ichki sferadagi suv molekularini chiqib ketishini ko'rsatib beradi [11]. O'rganilayotgan kompleks birikmamizda dastlabki parchalanish jarayoni 72, 95 va 224 °C nuqtalarda kuzatildi. Bu endo effektlar kompleks birikmaning tashqi va ichki sferasidagi suv molekularining ajralib chiqishiga to'g'ri keladi. Massaning kamayishi umumiy namuna massasiga nisbatan 21% ni tashkil etib, bunda nazariy hisoblashlar 22% ga teng bo'lishi hisoblandi.

Temperatura diapazonidagi 240-540 °C oralig'idagi kuzatilgan massa kamayishi 44% ni tashqil qilib, bu esa kompleks tarkibidagi organik qismning parchalanishiga to'g'ri keladi [12]. 540-710°C temperatura oralig'ida termoliz jarayonidagi oxirgi parchalanish bosqichi sodir bo'lib bu FeSO_4 ning Fe_2O_3 gacha aylanishini ko'rsatadi. Fe_2O_3 qoldig'i umumiy massaning 18% ni tashkil qilishini ko'rishimiz mumkin, bu esa nazariy hisoblashda 16,3% ga teng.

Rentgen struktur analiz. Sintez qilingan birikmaning fazoviy tuzilishi, bog' uzunliklari va molekular aro tasirlashishlarni rentgen tuzilish natijalari asosida o'rganish eng samarali usul bo'lib qolmoqda. $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ kompleks birikmasining kristal tuzilishi ion molekulyar tarkibka ega bo'lib, kompleksning ichki sferasida bitta L va to'rtta suv molekulari Fe^{2+} ioniga koordinatsiyalashgan. Tashqi sfera bitta sulfat anioni va ikkita suv molekulardan iborat. Ichki sferadagi temir ioni poliedri oktaedrik shaklga ega bo'lib, oktaedrning ikkita qo'shni cho'qqisida L molekulasining triazol halqalarining endosiklik N3 va N5 azot atomlari joylashib, Fe^{2+} ioni bilan yetti a'zoli xelat hosil qilib bog'lanadi. Oktaedrik poliedrning qolgan to'rtta cho'qqilari suv molekularining kislorod atomlari bilan bog'langan (4 va 5 rasmlar).



4-Rasm. Kompleks molekulasining fazoviy tuzilishi



5-Rasm. Kompleks molekulasining kristal panjaradagi qadoqlanishi

Jadval 1.

Kompleks poliedrini tashkil qiluvchi atomlar aro bog' uzunliklari va Fe atomining valent burchaklari

Bog' turi	Bog' uzunligi, Å	Burchak turi	Burchak qiymati, °	Burchak turi	Burchak qiymati, °	Burchak turi	Burchak qiymati, °
Fe1—O3	2.123 (3)	O3—Fe1—O1	87.44 (14)	O2—Fe1—N5	85.58 (14)	O1—Fe1—N5	176.52 (14)
Fe1—O1	2.151 (3)	O3—Fe1—O2	89.96 (14)	N3—Fe1—N5	94.66 (13)	O2—Fe1—N3	178.22 (14)
Fe1—O2	2.148 (3)	O3—Fe1—N3	88.28 (13)	O4—Fe1—O1	85.20 (15)	O4—Fe1—O3	172.05 (13)
Fe1—N3	2.155 (3)	O3—Fe1—N5	89.26 (14)	O4—Fe1—O2	87.45 (16)		
Fe1—N5	2.218 (4)	O1—Fe1—N3	86.35 (13)	O4—Fe1—N3	94.26 (15)		
Fe1—O4	2.116 (4)	O2—Fe1—O1	93.30 (14)	O4—Fe1—N5	98.02 (15)		

Xulosa: 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin)ning FeSO₄ bilan reaksiyasi suv spirtli muhitda olib borildi va reaksiya unumi 90 % ni tashkil etdi. Hosil bo'lgan kompleksning IQ spektrida yangi Me-N va Me-O tegishli 422 sm⁻¹ hamda 596 sm⁻¹ sohada hosil bo'ldi. Kompleksning termik analizi shuni ko'rsatdiki ligand va temir(II)sulfat o'zaro 1:1 nisbatda birikadi. Rentgen tuzilish natijalari asosida kompleksning oktaedrik tuzilishga ega ekanligi, ligand va tuz o'zaro 1:1 nisbatda tasirlashishi, ligandning triazol halqalarining endosiklik N3 va N5 azot atomlari bidentatlikni namoyon etib, yetti a'zoli xelat hosil bo'lishi aniqlandi. Fe ionini qolgan koordinatsion sonlari 4 suv molekullari bilan band qilingan. Kompleksning tashqi sferasida sulfat anioni va ikki molekula suv bo'lishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

- Divyang M., Raturajsinh M., Mayank G., Dhanji P., Hitendra M. A Practical Green Visit to the Functionalized [1,2,4]Triazolo [5,1-b]quinazolin-8(4H)one Scaffolds Using the Group-Assisted Purification (GAP) Chemistry and Their Pharmacological Testing // Chemistry Select, 1031–1041 (2019). doi:10.1002/slct.201803605
- Rodolfo M., Kevin A., Diana B., Alan R. Kennedy and Mario A. Maci'ase Catalyst- and solvent-free synthesis of 2-fluoro-N-(3-methylsulfanyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)benzamide through a microwave-assisted Fries rearrangement: X-ray structural and theoretical studies // Acta Cryst. 359–371 (2019). <https://doi.org/10.1107/S20532296190002572>
- Rahman B., Parinaz M., Nader N., Joaquin S., Marta S. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a pentanuclear Mn (III) cluster with 1,2,4-triazole based Schiff base ligand // Inorganica Chimica Acta, (2020) <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119461>
- Robert Crichton Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism// 2001 John Wiley & Sons Ltd ISBNs: 0-471-49223-X (Hardback); 0-470-84579-1 (Electronic)
- Linus Pauling Institute: Micronutrient Information Center <https://lpi.oregonstate.edu/mic/minerals/iron>
- Xayrullayev G'U., Kadirova Sh.A., Torambetov B.S., Botirova S.A., Mavlonova S.R. 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin) sintezi // FarDU. ILMiy XABARLAR. № 3. 2022. B.341-345.
- Khayrullayev G., Torambetov B., Kadirova Sh., Vaksler Y The crystal structure of 3,3'-disulfanediylidi(1H-1,2,4-triazol-5-amine) monohydrate, C₄H₈N₈OS₂ // NEW CRYSTAL STRUCTURES. -2022. doi:10.1515/ncrs-2022-0519
- Saadon A., Abbas A. Synthesis and Characterization of New 1,2,4-triazole // Derivatives Form 2-Naphthol, 425-432 (2018).
- Monika O., Agnieszka K., Marcin S., Highly L 4H-1,2,4-Triazole Derivatives: Synthesis, Molecular Structure and Photophysical Properties // Materials 13, 56-27 (2020). doi:10.3390/ma13245627
- К.Накамото ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // Мир. 1991. 209-388.
- Dinesh R. Godhani, Anand A. Jogel, Anil M. Sanghani and Jignasu P. Mehta. Thermal study of synthesized 1,2,4-triazole compounds and their kinetic parameter evaluation // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research 6(6):1034-1041 (2014).
- Larisa C., Mihaela B., Denisa F., Daria D. Thermal study on complexes with Schiff base derived from 1,2,4-triazole as potential antimicrobial agents // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1725-1730 (2013). doi:10.1007/s10973-012-2201-1