



UDK: 547.79+544.2+548.737

G'iyosiddin XAYRULLAYEV,
O'zbekiston Milliy universiteti katta o'qituvchisi
E-mail: xayrullayev65@mail.ru

O'zRFA Biorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD A. Normamatov taqrizi asosida

CRYSTAL STRUCTURE AND MOLECULAR CHARACTERISTICS OF 3-AMINO-5-METHYLTHIO-1,2,4-TRIAZOLE

Annotation

In this work, the crystal structure of the compound 3-amino-5-methylthio-1,2,4-triazole was studied using X-ray structural analysis. The compound crystallizes in the triclinic system, in the $P\bar{1}$ space group, with two independent molecules and one water molecule identified in the structure. To identify and visualize intermolecular interactions, a Hirshfeld surface analysis was carried out. The obtained results allowed for a deeper understanding of the molecular structure of the compound, as well as the role of hydrogen bonds in the stability of the crystal lattice.

Keywords: triazole, crystal, X-ray structural analysis, space group, crystal lattice, hydrogen bonds, Hirshfeld surface, fingerprint plot.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА 3-АМИНО-5-МЕТИЛТИО-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Аннотация

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучена кристаллическая структура соединения 3-амино-5-метилтио-1,2,4-триазола. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, в пространственной группе $P\bar{1}$, в структуре обнаружены две независимые молекулы и одна молекула воды. Для выявления и визуализации межмолекулярных взаимодействий был проведен анализ поверхности Хиршфельда. Полученные результаты позволили глубже понять молекулярную структуру соединения, а также роль водородных связей в стабильности кристаллической решетки.

Ключевые слова: триазол, кристалл, рентгеноструктурный анализ, пространственная группа, кристаллическая решетка, водородные связи, поверхность Хиршфельда, график отпечатков пальцев.

3-AMINO-5-METILTIO-1,2,4-TRIAZOLNING KRISTAL TUZILISHI VA MOLEKULAR XARAKTERISTIKASI

Annotatsiya

Ushbu ishda 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazol birikmasining kristall tuzilishi rentgenostruktur analiz usuli orqali o'rganildi. Birikma triklinik singoniyada, $P\bar{1}$ fazoviy guruhida kristallangan bo'lib, tuzilmada ikkita mustaqil molekula va bitta suv molekulasini aniqlangan. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarni aniqlash va vizuallashtirish maqsadida Xirshvild sirti tahlili amalga oshirildi. Olingan natijalar birikmaning molekulyar tuzilishini, shuningdek, vodorod bog'lanishlarining kristall panjara barqarorligidagi rolini chuqur anglash imkonini berdi.

Kalit so'zlari: triazol, kristall, rentgen struktur analiz, fazoviy guruh, kristall panjara, vodorod bog'lari, Xirshvild sirti, barmoq izi grafigi.

Kirish. Bugungi kunda 1,2,4-triazollarning yangi hosilalarini olish bilan ko'plab olimlar jamoalari shug'ullanmoqda. 1,2,4-triazollar sintetik birikmalar olishda asosiy hom ashyolardan biri hisoblanadi. Ko'plab tadqiqot natijalari 1,2,4-triazol hosilalarining kuchli biologik xususiyatlarga ega ekanligini ko'rsatadi, jumladan antibakterial, antimikrob, saratonga qarshi, silga qarshi, virusga qarshi, yallig'lanishga qarshi va og'riq qoldiruvchi. Shuning uchun 1,2,4-triazol hosilalaridan farmaseftikada keng foydalaniladi [1-2].

Adabiyotlar tahlili. 1,2,4-Triazol - tarkibida uchta azot atomi mavjud bo'lgan besh a'zoli geterotsiklik birikma bo'lib, u ikki xil tautomer shaklda mavjud bo'lishi mumkin: 1H-1,2,4-triazol va 4H-1,2,4-triazol. Bu tautomerlar protonning halqa ichida turli azot atomlariga ko'chishi natijasida hosil bo'ladi. Har bir tautomerining barqarorligi muhitga, erituvchiga va haroratga bog'liq holda o'zgarib turadi.

1,2,4-triazol tarkibidagi uchta vodorod atomlarini turli xil radikallarga almashinishtirib, xususiyatlari turlicha bo'lgan moddalar olish mumkin [3]. Bugungi kunda 1,2,4-triazollarning yangi hosilalari va ularni sintez qilishning qulay usullarini qidirish bilan ko'plab olimlar shug'ullanyabdi. 1,2,4-triazollarni sintez qilishda amidinlar, imidatlar, amidrazonlar, arildiazoniumlar va gidrazonlar asosiy hom ashyo hisoblanadi [4]. Tarkibida merkaptoguruh tutgan 1,2,4-triazol hosilalarini alkillash birmuncha qulay hisoblanadi. 3-amino-5-merkaptoguruh 1,2,4-triazol molekulasida alkillash birinchi azot atomidagi vodorod va merkaptoguruh hisobidan amalga oshishi mumkin. Bunda merkaptoguruhdagi vodorod atomida kislotalik xususiyati borligi uchun bu vodorod atomining alkil radikaliga almashinishi endosiklik azot atomidagi vodorodga nisbatan osonroq. Lekin kerakli sharoitni yaratib ikkala vodorodni ham alkillash mumkin. Ko'plab adabiyotlarda triazollarni alkillash atsetonda K_2CO_3 ishtirokida olib borilgan [5-7].

Asosiy qism. $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$ kristalining rengenstruktur tahlili. Rentgen tuzilish natijalari oasosida kristallografik ma'lumotlari: $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$, $M = 278$ g/mol, triklinik singoniya ega, fazoviy guruhi $P\bar{1}$, $a = 8.2228(14)$ Å, $b = 9.080(2)$ Å, $c = 9.0818(12)$ Å, $\alpha = 88.438^\circ$, $\beta = 69.764^\circ$, $\gamma = 73.010^\circ$, $V = 606.4$ Å³, $Z = 2$, $D_{cal} = 1.455$ g/sm³ bo'lgan novvot rangli kristallar aniqlangan. Burchaklarning bunday notekisligi va simmetriyaning past darajasi triklinik singoniyaga xos bo'lgan murakkab qadoqlanishni anglatadi. Asosiy kristallografik parametrlar 1-jadvalda keltirilgan.

Asimmetrik birlikda ikki mustaqil molekula va past to'yinganlikda joylashgan suv molekulasini aniqlangan. **Metiltio** ($-SCH_3$) guruhlari triazol tekisligidan biroz burilgan bo'lib, molekulaning konformatsion moslashuvchanligini oshiradi. Suv molekulasini vodorod bog'larida ishtirok etsada, **faqat ~19% ehtimol bilan** mavjud.

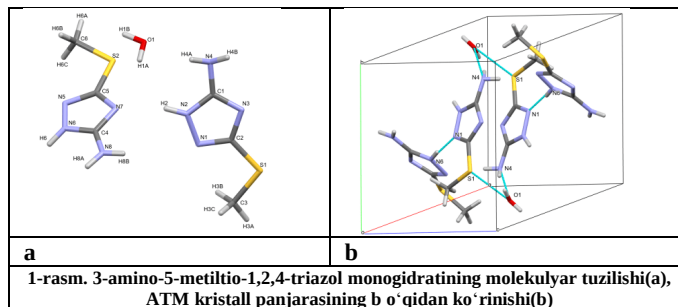
Tuzilmani aniqlash va aniqlik ko'rsatkichlari: $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.071$, $wR(F^2) = 0.227$, **moslik darajasi (S)** 1.06, $R_{int} = 0.054$, **qoldiq elektron zichligi** $+0.54/-0.33$ e·Å⁻³ ga teng bo'lib, bu qiymatlar kichik organik molekular uchun qoniqarli sifat darajasini bildiradi [8-9].

1-jadval

Kristallografik tahlil natijasining asosiy parametrlari

Parametrlar	Ko'rsatkich	Parametrlar	Ko'rsatkich
Formula	$2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$	Singoniya	Triclinic
M_r	278	Kristal o'lchami (mm)	$0.08 \times 0.06 \times 0.06$
a , Å	8.2228 (14)	O'lchash intervali(grad)	$5.1-65.9^\circ$
b , Å	9.080 (2)	T_{min}, T_{max}	0.572, 1.000
c , Å	9.0818 (12)	μ_{exp} (mm ⁻¹) (Cu Kα)	3.95
α , °	88.438	Umumiy aks ettirish	4707
β , °	69.764	Mustaqil aks ettirish	2212
γ , °	73.010	Aks ettirishlar soni ($I > 2\sigma(I)$)	1515
V , Å ³	606.4	R_{int}	0.054
D_{cal} , g/sm ³	1.455	Aniqlangan parametrlar	165
Z	2	$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ (e·Å ⁻³)	0.54, -0.33
Fazoviy guruh	$P\bar{1}$	I , K	293

Triazol halqasi deyarli tekis bo'lib, bu aromatik geterotsikl strukturasi uchun odatiy holatdir. Asosiy bog' uzunliklari: C–S bog'lari $S1-C2 = 1.746$ Å, $S1-C3 = 1.798$ Å, N–N bog'i (triazol ichida) $N2-N1 = 1.379$ Å, C–N bog'lari $1.319-1.363$ Å oralig'ida (2- va 3-jadvallar). Ushbu qiymatlar triazol halqasidagi delokalizatsiyalangan bog'larning mavjudligini ko'rsatadi (2-rasm).



2-jadval

 $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$ strukturadagi bog' uzunliklari Å

S1—C2	1.746 (4)	N5—C5	1.313 (5)
S1—C3	1.798 (5)	N4—H4A	0.8676
S2—C5	1.751 (4)	N4—H4B	0.8677
S2—C6	1.801 (5)	N4—C1	1.362 (5)
N2—H2	0.8600	N8—H8A	0.8600
N2—N1	1.379 (5)	N8—H8B	0.8600
N2—C1	1.333 (5)	N8—C4	1.334 (5)
N1—C2	1.319 (4)	C3—H3A	0.9600
N3—C1	1.337 (5)	C3—H3B	0.9600
N3—C2	1.363 (5)	C3—H3C	0.9600
N7—C4	1.344 (5)	C6—H6A	0.9600
N7—C5	1.364 (5)	C6—H6B	0.9600
N6—N5	1.385 (5)	C6—H6C	0.9600
N6—C4	1.333 (5)	O1—H1A	0.8495
N6—H6	0.87 (5)	O1—H1B	0.8507

Kristall tuzilma molekulararo vodorod bog'lanishlari hisobiga barqarorlashgan bo'lib, ular modda molekulari o'rtasida mustahkam uch o'lchamli tarmoq hosil qiladi. Asosiy vodorod bog'lari quyidagilardan iborat: $N2-H2 \dots N7$ ($D \dots A = 2.845$ Å, burchak = 166°) bog'i triazol halqasi azot atomlari o'rtasida yuzaga kelgan bo'lib, halqalararo orientatsiyani belgilaydi. $N4-H4A \dots O1$ ($D \dots A = 2.890$ Å, burchak = 157°) bog'i kristall panjarada qisman mavjud bo'lgan suv molekulasining ishtirokida shakllanadi va u molekulararo ko'priq vazifasini bajaradi. Shu bilan birga, $N8-H8A \dots S1$ ($D \dots A = 3.583$ Å, burchak = 165°) bog'i esa triazol halqasining amin guruhi bilan metiltio guruhidagi oltingugurt atomi o'rtasida ro'y beradi; bu zaif, ammo sezilarli o'zaro ta'sir bo'lib, qo'shimcha barqarorlikni ta'minlaydi. Shuningdek, suv molekulasini orqali $O1-H1B \dots N4$ ($D \dots A = 2.938$ Å) bog'i orqali triazol halqasi azot atomlari bilan yana bir molekulararo bog'lanish hosil bo'ladi (4-jadval).

Mazkur vodorod bog'lari kristall panjaraning barcha yo'nalishlarida molekularni bog'lovchi uch o'lchamli tarmoqni hosil qiladi. Bu tarmoq strukturaning umumiy barqarorligiga katta hissa qo'shadi hamda supramolekulyar tartibning shakllanishiga asos yaratadi. Natijada, molekularlar o'zaro bog'langan holda zich va barqaror kristall panjara hosil qiladi, bu esa moddaning fizik-kimyoviy xossalriga bevosita ta'sir ko'rsatadi.

3-jadval

 $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$ strukturadagi valent burchak qiymatlari

C2—S1—C3	101.5 (2)	N6—C4—N8	124.3 (3)
C5—S2—C6	101.2 (2)	N8—C4—N7	126.1 (3)
N1—N2—H2	124.9	N1—C2—S1	124.4 (3)
C1—N2—H2	124.9	N1—C2—N3	115.2 (3)

C1—N2—N1	110.2 (3)	N3—C2—S1	120.4 (3)
C2—N1—N2	101.9 (3)	N7—C5—S2	119.5 (3)
C1—N3—C2	102.9 (3)	N5—C5—S2	124.8 (3)
C4—N7—C5	102.6 (3)	N5—C5—N7	115.8 (3)
N5—N6—H6	122 (3)	S1—C3—H3A	109.5
C4—N6—N5	110.5 (3)	S1—C3—H3B	109.5
C4—N6—H6	124 (3)	S1—C3—H3C	109.5
C5—N5—N6	101.5 (3)	H3A—C3—H3B	109.5
H4A—N4—H4B	108.5	H3A—C3—H3C	109.5
C1—N4—H4A	110.4	H3B—C3—H3C	109.5
C1—N4—H4B	109.2	S2—C6—H6A	109.5
H8A—N8—H8B	120.0	S2—C6—H6B	109.5
C4—N8—H8A	120.0	S2—C6—H6C	109.5
C4—N8—H8B	120.0	H6A—C6—H6B	109.5
N2—C1—N3	109.9 (3)	H6A—C6—H6C	109.5
N2—C1—N4	124.4 (3)	H6B—C6—H6C	109.5
N3—C1—N4	125.5 (3)	H1A—O1—H1B	104.5
N6—C4—N7	109.6 (3)		

Xirshvild sirti tahlili kristall tuzilmalardagi molekulararo o'zaro ta'sirlarni chuqur va keng qamrovda tahlil qilish imkonini beradi. Bu usul molekulararo bog'lanishlarning tabiati, yo'nalishi hamda ta'sir zichligi haqida aniq tasavvur hosil qilishga xizmat qiladi.

3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazol kristall Xirshvild sirti tasvirida kuzatilgan **qizil dog'lar** molekulararo yaqin masofadagi kuchli o'zaro ta'sirlarni, ayniqsa **vodorod bog'lanishlari mavjud nuqtalarni** bildiradi. **Oq rangli sohalar** esa kontakt masofalari Van-der-Vaals radiusiga yaqin bo'lgan joylarni anglatadi va zaif, ammo mavjud o'zaro ta'sirlar bilan bog'liqdir. **Ko'k rangdagi maydonlar** molekulararo ta'sirlarning yo'qligi yoki juda zaifligini ko'rsatadi.

4-jadval

2C₃H₆N₄S·H₂O Strukturadagi vodorod bog' geometriyasi

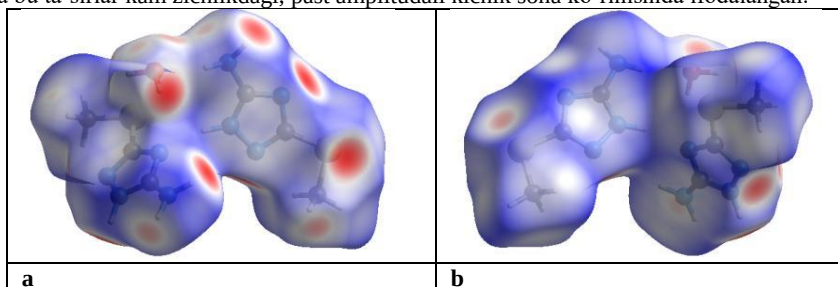
D—H...A	A atomning joylashuvi	Masofa, Å			Burchak AHD, grad
		D...A	D...H	H...A	
N2—H2...N7	x, y, z	2.845 (4)	0.86	2.00	166
N4—H4A...O1	x, y, z	2.890 (11)	0.87	2.07	157
N4—H4B...N5	x, y, z-1	3.102 (5)	0.87	2.24	173
N8—H8A...S1	x-1, y, z+1	3.583 (4)	0.86	2.75	165
N8—H8B...N3	-x+1, -y+1, -z+1	2.988 (4)	0.86	2.13	174
O1—H1B...N4	-x+1, -y, -z+1	2.938 (13)	0.85	2.81	90
N6—H6...N1	-x+1, -y+1, -z+2	2.890 (4)	0.87	2.02	174 (5)

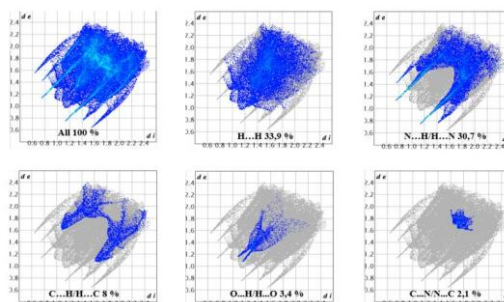
3-rasmda 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazol kristall birikmasining Xirshvild sirti asosida qurilgan barmaq izi grafiklari keltirilgan. Ushbu grafiklar orqali kristall struktura ichida mavjud bo'lgan molekulararo ta'sir turlari va ularning umumiy sirt maydoniga qo'shgan nisbiy hissasi (%) aniqlangan.

Kristall panjaradagi eng katta hissani vodorod atomlari o'rtasidagi H...H ta'sirlashuvlar tashkil qiladi (33.9%). Bu ta'sirlar asosan Van-der-Vaals turiga mansub bo'lib, triazol molekulararining zich qadoqlanishi va fazodagi joylashuvini belgilaydi. Grafikda ushbu kontaktlar keng markaziy soha ko'rinishida tasvirlangan bo'lib, ularning kristall barqarorligiga umumiy, lekin zaif ta'sirini anglatadi.

N...H/H...N (30.7%) o'zaro ta'sirlar kristall struktura barqarorligining asosiy omillaridan biri hisoblanadi. Bu kontaktlar N—H...N tipidagi vodorod bog'lanishlari orqali yuzaga keladi. Triazol halqasidagi azot atomlari ham vodorod donor, ham akseptor sifatida faol ishtirok etadi. Grafikda bu ta'sirlar ikki o'tkir cho'qqili kontur ko'rinishida yaqqol namoyon bo'ladi, bu esa ushbu bog'lanishlarning yo'nalgan va aniq xarakterga ega ekanligini ko'rsatadi. O...H/H...O (3.4%) ta'sirlashuvlar kristall tarkibida mavjud bo'lgan suv molekulasining ishtirokida hosil bo'ladigan vodorod bog'lanishlariga tegishlidir. Suv molekulasini o'zaro bog'lovchi element (ko'prik) sifatida qatnashadi. Ushbu kontaktlarning nisbatan kam foizda qayd etilishi suv molekulasini qisman band bo'lgan holatda kristall panjaraga joylashganini ko'rsatadi.

C...H/H...C (8.0%) ta'sirlashuvlar uglerod va vodorod atomlari o'rtasidagi zaif o'zaro ta'sirlardan iborat bo'lib, ayniqsa triazol halqasi bilan H atomlari o'rtasida $\pi \cdots H-C$ turidagi yaqinlashuvlar mavjud bo'lishi mumkin. Bunday ta'sirlashuvlar kristall panjaraning ikkinchi darajali barqarorlik elementlari hisoblanadi. C...N/N...C (2.1%) kontaktlar triazol halqasidagi karbon va azot atomlari o'rtasidagi yaqinlashuvlar natijasida yuzaga kelgan. Ular $\pi \cdots \pi$ steking yoki zaif elektrostatik o'zaro ta'sirlar sifatida baholanadi. Grafikda bu ta'sirlar kam zichlikdagi, past amplitudali kichik soha ko'rinishida ifodalangan.





2-rasm. 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazol kristalining d_{norm} bo'yicha Xirshvild sirti old(a) va orqa tomondan ko'rinishi(b) va molekular aro ta'sirlashuvlarning nisbiy xissalari

Xulosa. ushbu tadqiqotda 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazolning kristall tuzilishi rentgenostruktur analiz yordamida aniqlanib, molekulaning fazodagi joylashuvi va geometrik xususiyatlari o'rganildi. Birikma triklinik singoniyada, P $\bar{1}$ fazaviy guruhida kristallangan bo'lib, ikkita mustaqil molekula va qisman joylashgan suv molekulasini kristall panjarada aniqlangan. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar, ayniqsa N–H...N, N–H...O va N–H...S tipidagi vodorod bog'lanishlari orqali hosil bo'lgan ko'p yo'nalishli uch o'lchamli tarmoq kristall tuzilmaning barqarorligida muhim rol o'ynaydi.

Xirshvild sirti tahlili orqali molekulalararo ta'sirlashuvlarning turi va nisbiy hissalari aniqlanib, H...H (33.9%) va N...H/H...N (30.7%) ta'sirlari kristall tuzilmadagi asosiy barqarorlashtiruvchi omillar ekanligi ko'rsatildi. Suv molekulasining ishtirokida kuzatilgan O...H/H...O kontaktlari esa qo'shimcha bog'lanish tarmog'i hosil qilgan. Barmoq izi grafiklari molekulalararo o'zaro ta'sirlarning taqsimoti va intensivligini vizual tarzda aniqlash imkonini berdi.

Olingan natijalar ushbu birikmaning molekulyar tuzilishini chuqur anglashga, shuningdek, molekulalararo bog'lanishlarning kristall panjaradagi strukturaviy va barqarorlik xususiyatlarini baholashga zamin yaratadi.

ADABIYOTLAR

1. Koparir P., Sarac K., Omar R. A. Synthesis, molecular characterization, biological and computational studies of new molecule contain 1, 2, 4-triazole, and coumarin bearing 6, 8-dimethyl //Biointerface Research in Applied Chemistry. – 2022. – T. 12. – №. 1. – C. 809-823.
2. Khayrullaev G. et al. The crystal structure of 3, 3'-disulfanediyldi (1 H-1, 2, 4-triazol-5-amine) monohydrate, C₄H₈N₈OS₂ //Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures. – 2023. – T. 238. – №. 1. – C. 141-144.
3. Abdelli A. et al. Recent advances in the chemistry of 1, 2, 4-triazoles: Synthesis, reactivity and biological activities //Tetrahedron Letters. – 2021. – T. 86. – C. 153518.
4. Dai J. et al. Synthesis methods of 1, 2, 3-/1, 2, 4-triazoles: A review //Frontiers in Chemistry. – 2022. – T. 10. – C. 891484.
5. Boraie A. T. A., El Ashry E. S. H., Duerkop A. Regioselectivity of the alkylation of S-substituted 1, 2, 4-triazoles with dihaloalkanes //Chemistry Central Journal. – 2016. – T. 10. – C. 1-13.
6. Samvelyan M. A. et al. Alkylation of 1, 2, 4-triazole-3-thiols with haloalkanoic acid esters //Russian Journal of Organic Chemistry. – 2017. – T. 53. – C. 935-940.
7. Kaur R. et al. Regioselective alkylation of 1, 2, 4-triazole using ionic liquids under microwave conditions //Green Processing and Synthesis. – 2016. – T. 5. – №. 3. – C. 233-237.
8. Sakhno Y. I. et al. Condition-based switching the multicomponent reactions of 5-amino-3-(methylthio)-1, 2, 4-triazole, aromatic aldehydes, and pyruvic acid //Ukrainica bioorganica acta. – 2020. – T. 15. – №. 2. – C. 22-26.
9. Kumari M. et al. Synthesis and biological evaluation of heterocyclic 1, 2, 4-triazole scaffolds as promising pharmacological agents //BMC chemistry. – 2021. – T. 15. – C. 1-16.