



UDK:541.49+547.787.1+543.422.3-74

Guloy ALIYEVA,
PhD, O'zMU katta o'qituvchisi
E-mail: alieva.guloy@mail.ru
Navroza TOIROVA,
O'zMU magistranti
Shahnoza KADIROVA,
O'zMU professori, k.f.d.,
Akobir TOSHOV,
O'zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasida o'qituvchisi
Azim YANGIBAYEV,
PhD O'zMU kimyo fakulteti Neft va gaz kimyo kafedrasida katta o'qituvchisi
E-mail: a.yangibaev@mail.ru

O'zRFA katta ilmiy xodimi., k.f.n M.R.Ibragimova taqrizi asosida

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPLEX COMPOUNDS OF Co(II), Ni(II), Cu(II) AND Zn SALTS WITH 1,2,3-BENZOTRIAZOLE-1-PROPIONIC ACID

Annotation

New complex compounds of the chlorides, acetates and nitrates of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn based on 1,2,3-benzotriazole-1-propionic acid were synthesized and their solid structure and properties were studied modern physicochemical research methods.
Key words: Benzotriazole, ligand, infrared spectroscopy, monodentant, elemental analysis, quantum-chemical calculation, complex, heteroring.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОЛЕЙ Co(II), Ni(II), Cu(II) И Zn С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Аннотация

Синтезированы новые комплексные соединения хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn на основе 1,2,3-бензотриазол-1-пропионовой кислоты, изучены их строение и свойства в твердом виде современными физико-химическими методами исследования.

Ключевые слова: Бензотриазол, лиганд, инфракрасная спектроскопия, монодентант, элементный анализ, квантово-химический расчет, комплекс, гетероцикл.

1,2,3-BENZOTRIAZOL-1-PROPION KISLOTA BILAN Co(II), Ni(II), Cu(II) VA Zn TUZLARINING KOMPLEKS BIRIKMALARINI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

1,2,3-benzotriazol-1-propion kislotasi asosida xloridlar, asetatlar va nitratlarning Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn bilan yangi kompleks birikmalari sintez qilindi va ularning tuzilishi va xossalarini qattiq holda zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot yordamida o'rganildi.

Kalit so'zlar: Benzotriazol, ligand, infraqizil spektroskopiya, monodentant, element analiz, kvant kimyoviy hisoblash, kompleks, geterotsikl.

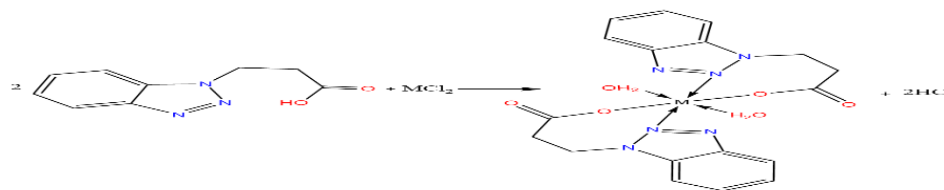
Kirish. Hozirgi kunda kimyoda metallarning tarkibida azot va kislorod tutuvchi turli xil organik ligandlar bilan kompleks birikmalari muhim o'rin tutadi. Benzotriazol ligandlari bilan murakkab birikmalar yillar davomida o'rganilgan.

Benzotriazol tuzilishli molekula fragmentlari "vodorodni bog'laydigan domen" va "ikkita elektron donor tizimi" funksiyalarini bajaradi. Triazol tuzilishi bo'yicha triazolning o'rni bosuvchi bioizosterik turi hisoblanadi. Shunday qilib, u uchinchi va to'rtinchi avlod sefalosporin xossasini ko'rsatadi. Benzotriazol kislorod va azot atomini tutgan besh a'zoli halqali birikmadir. Ular to'rt izomer shaklida uchraydi (1). Uning digidro hosilasi triazolga oid adabiyotlarning katta qismini tashkil qiladi [1].

Asosiy qism. Kompleks birikmalar sintez qilish uchun metallarning kristallogidrat ko'rinishidagi tuzlaridan: Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn atsetat, nitrat va xlorid «K.A.T.» markasidan foydalanildi. Foydalanilgan organik erituvchilar ma'lum metodika [6] bo'yicha tozalandi va quritildi.

Kompleks birikmalarning sintezi. Qaytar sovutgich bilan jihozlangan ikki og'izli kolbaga, 0,001 mol Cu(NO₃)₂ tuzining etanoldagi eritmasi quyildi. Eritma ustiga ikkinchi eritma 0,002 mol benzotriazol hosilasining (L) ligandining etanoldagi eritmasi tomchilatib qo'shildi. Aralashma bir soat davomida qaynatildi. Erituvchisi xona haroratida bug'latildi. Olingan mahsulot etanolda yuvildi. Olingan yashil rangli kukunsimon modda bir kun davomida ochiq havoda, so'ngra sulfat kislotali eksikatorida quritildi. Unum 69 %. Tsuyuq. 180 °C

1-rasm.



Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn xlorid va nitratlarining komplekslari ham analogik tarzda sintez qilindi. Birikmalarning turli erituvchilardagi eruvchanliklari o'rganildi. Ligandlar organik erituvchilarda yaxshi, suvda esa kam erishi kuzatildi.

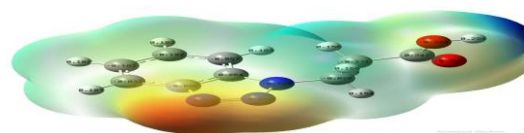
1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota geterohalqali birikmaning turli fizik-kimyoviy xususiyatlari Gaussian 09 dasturiy paketi yordamida kvant-kimyoviy tahlil qilindi. Hisoblashlar DFT nazariyasi doirasida B3LYP usulida amalga oshirildi. Model tizimlarni yaratish va vizualizatsiyalash maqsadida Avogadro, GausView dasturlaridan foydanildi [7].

Nazariy tadqiqotlarning dastlabki bosqichida sistema optimizatsiyalab olindi. Keyingi bosqichda asosiy hisoblashlar olib borildi. 8-rasmda 1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota ning optimizatsiyalashtirilgan elektron tuzilishi va unda Malliken zaryadlari taqsimoti tasvirlangan. Kvant-kimyoviy metodlar nafaqat alohida molekula tizimining xususiyatlarini hisoblash, balki tanlangan molekular sinflariga xos bo'lgan umumiy qonuniyatlarni aniqlash, kimyoda mavjud bo'lgan qonuniyatlarni asoslash imkonini beradi, balki umumiy qonuniyatlarga ta'siri, bog'liqligini o'rganish va ushbu munosabatlarni o'rnatish uchun asoslarni aniqlash imkonini beradi. Shuning uchun kvant kimyosida bu tenglamani yechishning taxminiy va yarim empirik usullari muhim ahamiyat kasb etadi.



2-rasm. DFT / B3LYP / 6-311 G (d, p) metodi bo'yicha L ligandining effektiv zaryadlarning taqsimlanish

Title Card Required		
F:/Guloy opa/Benzotriazole-propionic acid.chk		
File Type	.chk	
Calculation Type	FOPT	
Calculation Method	RB3LYP	
Basis Set	6-311G(D,P)	
Charge	0	
Spin	Singlet	
Solvation	None	
Electronic Energy	-663.237850	Hartree
RMS Gradient Norm	0.000004	Hartree/Bohr
Imaginary Freq		
Dipole Moment	3.744406	Debye
Point Group		



3-rasm.(L) ligandining MEP diagrammasi

4-rasm. DFT / B3LYP / 6-311 G (d, p) metodi bo'yicha (L) ligandining hisoblanish protokoli

Ligand molekulasi (L) erituvchida erigan holida tautomer o'zgarish holatida bo'lish imkoniyati mavjud. Shu sababli, uning optimal sharoitini aniqlash talab qilinadi.

Ligand molekulasi (L) N₃ atomida boshqa atomlarga nisbatan manfiy effektiv zaryadining yuqoriligi aniqlandi (-0,230). Bu esa ligandning metall ionlariga N₃ atomi orqali donorlik xossasini oshiradi. Ligandning MEP diagrammasidan (3-rasm) ham ko'ringanidek N₃ atomi qizil rangdagi elektron zichligiga boy hisoblanadi.

Ligandlar molekulalarining donor va reaksion faol atomlaridagi elektron zichliklar va effektiv zaryadlarning (4-rasm) qiymatlariga asoslanib keltirilgan natijalar adabiyotlardagi ma'lumotlarga to'g'ri kelishi aniqlandi.

1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota L va metallarning xlorid, nitrat va atsetatlari bilan etanol eritmasida L:M 2:1 nisbatda ML₂X₂ tarkibiga ega bo'lgan kompleks birikmalar sintez qilindi, (L) 1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota; M- o'rni: Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn; X - Cl⁻, NO₃⁻ va CH₃COO⁻.

Polifunksional ligandning koordinatsiya markazini aniqlash maqsadida sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ-spektrlari tahlil qilindi.

1-jadval

L va kompleks birikmalarining IQ-spektrlarining asosiy tebranish chastotalari

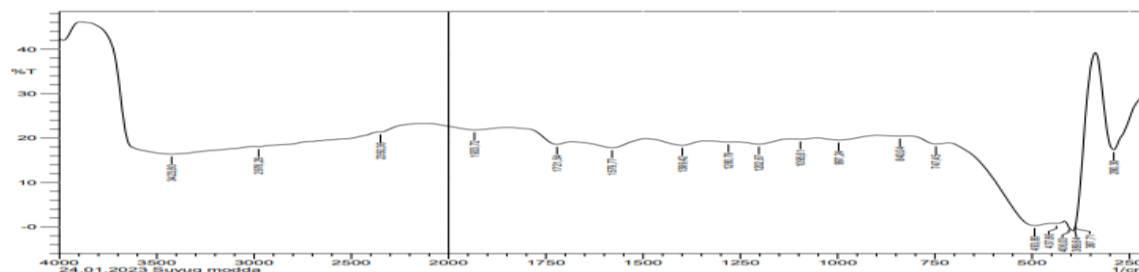
Birikma	ν C=O	ν C-N	ν N-N	ν N=N	ν O-M	N-M	COO ⁻
L	1721	157	1095	1202	-	-	1416,78
[CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂]	1728	1581,7	1057	1209	678	454,26	1416,78
[CuL ₂ (NO ₃) ₂]	1723	1579	1016	1208	650-585	440,75	1387,53
[CuL ₂ Cl ₂]	1726-1789	1604,8	1061	1210	656,79-580,6	463,9	1427,39
[NiL ₂ Cl ₂]	1606,8	----	1006,8-1029,5	1238,6-1220,5	672,73-556,82	497,73	1416,86-1456,8
[NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂]	---	1590,4	1003,9	1277,7-1234,6	664,6-554,23	476,57	1457,6-1420,8

1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota IQ-spektrida $3423,80\text{ cm}^{-1}$ sohada uzun to'liqli turli intensivdagi chiziqlar benzol halqasidagi O-H guruhining valent tebranishlari va $2976,29\text{ cm}^{-1}$ sohada C-H guruhining valent tebranishlari borligini va qisqa sohalarida esa $997,24\text{ cm}^{-1}$ namoyon bo'lishini anglatadi. Benzol halqasidagi C-H va O-H guruhining deformatsion tebranishlari $1399,42\text{ cm}^{-1}$ sohada tekis hamda 973 cm^{-1} sohada kuzatiladi. Ligandning IK spektrida $1933,72\text{ cm}^{-1}$ sohada aromatik halqani bildiradi. 1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota molekulasida IK-spektridagi karboksil guruhidagi C=O guruhi $1721,54\text{ cm}^{-1}$ sohada valent tebranishi kuzatiladi. 1,2,3-benzotriazol-1-propion kislolaning triazol halqasidagi N-N guruhining xarakterli valent tebranish yutilish chiziqlari $1095,61\text{ cm}^{-1}$ sohada kuzatiladi. 1579 va 1682 cm^{-1} sohalarida C-N bog'ining simmetrik va antisimmetrik valent tebranishlarning yutilish chiziqlari namoyon bo'ldi. 1,2,3-benzotriazol xalqadagi N=N bog'ining intensiv chiziqlari 1202 cm^{-1} assimmetrik hamda simmetrik valent tebranishlar kuzatildi.

Ligandning karboksil guruhidagi C-O guruhi $1280,79$ - $1340,58\text{ cm}^{-1}$ sohalarida simmetrik va assimmetrik tebranishlarni ko'rish mumkin.

Valent tebranishlari $3423,8\text{ cm}^{-1}$ sohalarida yelkasimon ko'rinishdagi to'liqli uzunligi yutilish chiziqlarining paydo bo'lishi ligand tarkibida namlik borligidan dalolat beradi. Kompleks birikmalar IQ-spektrda triazol halqaning C-N, N-N funksional guruhlarining yutilish chiziqlari aralash holatda o'rta sohadan ligandga nisbatan solishtirganda ~ 25 - 35 cm^{-1} yuqori sohaga va ~ 35 - 40 cm^{-1} qisqa sohaga siljiganligi namoyon bo'ldi. Shuningdek, karbonil guruhining valent tebranishlari ~ 14 - 61 cm^{-1} sohaga siljiganligi koordinatsiyada ishtirok etganligini ko'rsatadi. Bundan tashqari COO^- guruhi $840,04\text{ cm}^{-1}$ sohada kuchsiz deformatsion tebranishi kuzatiladi [8].

Metall tuzlarining ligand bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ- spektrlari solishtirilganda ayrim spektrlarda yutilish chiziqlari qisqarishi va yoyilishi kuzatildi. Ligand IQ-spektrlari bilan solishtirilganda ligand spektrida mavjud bo'lmagan O-M va N-M bog'lanishiga tegishli bo'lgan sohalarida tebranish chastotasi kuzatildi. Bu holat ligand molekulasida olib borilgan kvant-kimyoviy hisoblash natijalarini ham tasdiqlaydi.



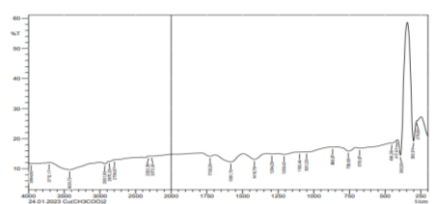
5-rasm. Ligandning IQ-spektri

Kompleks birikmaning IQ-spektrida ligandlardan farqli ravishda COO^- $868,97\text{ cm}^{-1}$ bog'ini simmetrik va assimetrik valent tebranishlarining yutilish chiziqlari yuqori sohaga siljiganligi kuzatildi, bu esa metall ioni 1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota L molekulasidagi kislorod atomi orqali koordinatsiyada ishtirok etganligini ko'rsatadi.

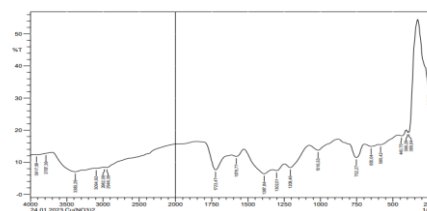
Kompleksning IQ-spektri tahlili shuni ko'rsatadiki, asetat asidoligandi koordinatsiyada ishtirok etmagan.

Sababi metall tabiati ham asidoligand tabiati ham kuzatilmadi. IQ-spektri solishtirilganda liganddan farqli ravishda $1416,78\text{ cm}^{-1}$ sohada COO^- guruhining simmetrik valent tebranishlari va $678,97\text{ cm}^{-1}$ sohada M-O bog'ining valent tebranishlari qayd etilgan.

Kompleks birikmaning IQ-spektrida $678,97\text{ cm}^{-1}$ sohada yangi yutilish chiziqlari namoyon bo'lishi $\nu\text{O} \rightarrow \text{M}$ valent tebranishlari ekanligidan dalolat beradi va metall atomi molekulasining karboksil guruhidagi kislorod atomlari orqali koordinatsiyaga uchraganligi adabiyotlarga mos keladi.



6-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ komplekslarining IQ-spektrlari

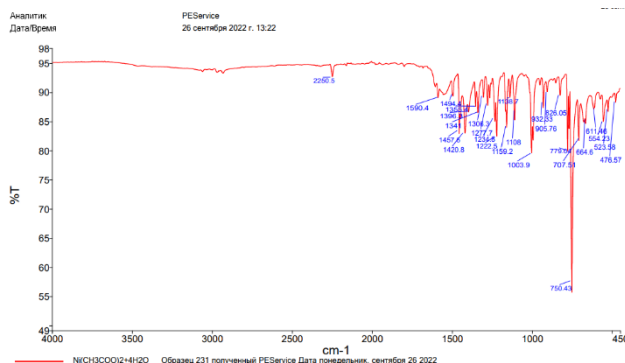


7-rasm. $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksini IQ-spektrlari

Kompleksining IQ-spektri tahlili shuni ko'rsatadiki, asetat asidoligandi koordinatsiyada ishtirok etmagan. IQ-spektri solishtirilganda liganddan farqli ravishda $1416,78\text{ cm}^{-1}$ sohada COO^- guruhining simmetrik valent tebranishlari va $678,97\text{ cm}^{-1}$ sohada M-O bog'ining valent tebranishlari qayd etilgan. Kompleks birikmaning IQ-spektrida $678,97\text{ cm}^{-1}$ sohada yangi yutilish chiziqlari namoyon bo'lishi $\nu\text{O} \rightarrow \text{M}$ valent tebranishlari ekanligidan dalolat beradi va metall atomi molekulasining karboksil guruhidagi kislorod atomlari orqali koordinatsiyaga uchraganligi adabiyotlarga mos keladi. Shuningdek, kompleks birikmalar IQ-spektrining qisqa $476,26\text{ cm}^{-1}$ sohasida N-M bog'iga tegishli valent tebranishlari namoyon bo'lgan.

Tarkibi $\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2$ bo'lgan kompleks birikmaning IQ-spektrini L ligandning spektri bilan solishtirilganida ligandning spektrida kuzatilmagan 560 cm^{-1} sohada yutilish chiziqlari paydo bo'lganligi aniqlandi. U mos ravishda M-O bog'larining valent tebranishlari deb qaraldi. Shuningdek, IQ-spektrda yangi paydo bo'lgan 911 cm^{-1} sohada yutilish chiziqlari tekis bo'lmagan koordinatsiyalangan nitroguruhning deformatsion tebranishlariga mos keldi.

Kompleks birikmaning IQ-spektrida $401,21\text{ cm}^{-1}$ sohada yangi yutilish chiziqlari namoyon bo'lishi $\nu\text{N}\rightarrow\text{M}$ valent tebranishlari ekanligidan dalolat beradi va metall atomi molekulasining triazol halqasidagi N atomlari orqali koordinasiyaga uchraganligini bildiradi.

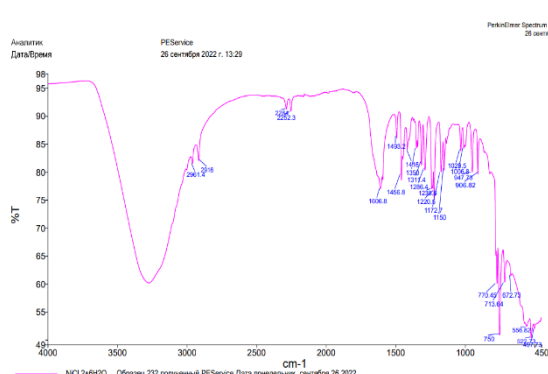


8-rasm. $[\text{NiL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ kompleksini IQ-spektri

IQ-spektrlarini tahlili shuni ko'rsatadiki, asetat asidoligandi koordinasiyada ishtirok etmagan. IQ-spektri solishtirilganda liganddan farqli ravishda $1457,6\text{--}1420,8\text{ cm}^{-1}$ sohada COO^- guruhining simmetrik valent tebranishlari va $664,6\text{ cm}^{-1}$ va $554,23\text{ cm}^{-1}$ sohada M-O bog'ining valent tebranishlari qayd etilgan. Kompleks birikmaning IQ-spektrida $476,57\text{ cm}^{-1}$ sohada yangi yutilish chiziqlari namoyon bo'lishi $\nu\text{N}\rightarrow\text{M}$ valent tebranishlari ekanligidan dalolat beradi va metall atomi molekulasining triazol halqasidagi N atomlari orqali koordinasiyaga uchraganligini bildiradi.

NiL_2Cl_2 tarkibli kompleks birikmalarning IQ-spektrlarida keskin o'zgarishlar kuzatildi. L IQ-spektrida ajralib turuvchi ahamiyatli bo'lgan N-N bog'da 1036 cm^{-1} kuchli sohada valentli tebranishlari namoyon bo'lsa, kompleks birikmada esa N=N bog'da 1050 cm^{-1} ga yuqori sohaga siljiganligi kuzatildi. Bu esa azot atomi orqali koordinatsiyaga uchraganligidan dalolat beradi. Bundan tashqari qisqa sohada 413 cm^{-1} yangi yutilish chiziqlari namoyon bo'ldi va bu N-M valent tebranishlariga tegishli bo'lib amino guruhdagi azot atomi orqali koordinatsiyaga uchraganligi adabiyotlar bilan mos keladi.

Benzotriazolning yangi hosilasi 1,2,3-benzotriazol-1-propion kislotaning reaksiya qobiliyatini va kompleks hosil qilish xususiyatlarini o'rganish maqsadida ayrim 3d-metallarning tuzlari olinib, ular bilan bir nechta sintez ishlari olib borildi. Sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar IQ-spektroskopiyasi, element analiz, rentgenfazaviy va termik analizlar bilan o'rganilganda kompleks birikmalar tarkibida metall va asidoligandlar tabiatining ta'siri kuzatilmadi. Sintez qilingan kompleks birikmalarda metall atomi 1,2,3-benzotriazol-1-propion kislota molekulasidagi endotsiklik azot va kislorod atomi va ikkita molekula suv orqali koordinatsiyaga uchrashi ko'rsatildi. Kompleks birikmalarning geometrik tuzilishi oktaedrik shaklda ekanligi aniqlandi.



9-rasm. $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$ kompleksini IQ-spektrlari

ADABIYOTLAR

- Ha S.T., Ong L.K., Ong S.T. and other. Synthesis and mesomorphic properties of new Schiff base esters with different alkyl chains. 2009. Chin. Chem.Lett. V.20. –P.767-780.
- Aliabadi A., Eghbalian E., Kiani A. Iran J. Basic Med Sci. 2013. Vol.16(11). P.1133-1138.
- Servi S. Genc, Gur M. Koca S., Eur M. Med Chem J. 2005. Vol.40. P. 687-693.
- Amir M., Kumar H., Javed S.A. Condensed bridgehead nitrogen heterocyclic system: Synthesis and pharmacological activities of 1,2,4-triazolo-[3,4- ϵ]-1,3,4-thiadiazole derivatives of ibuprofen and biphenyl-4-yloxy acetic acid // Eur. J. of Med. Chem. 2008. Vol. 43. P. 2056 -2066.
- Lin RY, Lee CP, Chen YC, Peng JD, Chu TC, Chou HH, Yang HM, Lin JT, Ho KC. Chem Commun (Camb). 2012. Vol. 48(99). P.12071-12073.
- Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2017. -704 с.
- Серба П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian по курсу "Физика низкоразмерных структур". -Таганрог: Издательство ТТИ ЮФУ, -2012. -С.100.
- Серба П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian по курсу "Физика низкоразмерных структур". // Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. -2012.-С.100.
- Бёккер Ю. Спектроскопия. Москва: Техносфера, 2009. -С.528.
- Dania R.K., Bharty M.K., Prakash Om, Singh R.K., Prashanth B., Singh S., Singh N.K.. Ni(II) and Co(III) complexes of 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol:syntheses, spectral, structural, thermal analysis, and DFT calculation // Journal of Coordination Chemistry, 2015.
- Li-Li Zhu, Lifang Tian, Kunhui Sun, Yiwen Li, Guanglu Liu, Bin Cai, Hui Zhang, Yahui Wang, N 2 -Selective β -Thioalkylation of Benzotriazoles with Alkenes , The Journal of Organic Chemistry, 10.1021/acs.joc.2c01519, **87**, 19, (12963-12974), (2022).