O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI XABARLARI, 2023, [3/1/1]
ISSN 2181-7324

KIMYO
http://journals.nuu.uz
Natural sciences

UDK:541.49+547.787.1+543.422.3-74

Zilola CHALABOYEVA,
O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi PhD doktoranti
Surayyo RAZZOQOVA,
O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi dotsenti, PhD
Shahnoza KADIROVA,
O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi k.f.d., professori
Batirbay TORAMBETOV,
O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi PhD, dotsenti

O‘zRFA ., k.f.f.d A.X. Ro‘zmetov taqrizi asosida

CO (II), NI (II) VA CU (II) TUZLARI BILAN 3-AMINO-1,2,4–TRIAZOLNING KOMPLEKS BIRIKMALARINI SINTEZI VA TADQIQOTI

Annotatsiya

3-Amino-1,2,4-triazolning Co (II), Ni (II) va Cu (II) tuzlari bilan kompleks birikmalarini sintez usullari ishlab chiqildi, hamda sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi zamonaviy fizik–kimyoviy usullar yordamida o‘rganildi. Ligand 3-amino-1,2,4-triazol kompleks hosil bo‘lish reaksiyalarida triazol halqasidagi to‘rtinchi azot atomi orqali koordinatsiyaga uchrashi aniqlandi.

Kalit so‘z: Amitrol, nikel sulat, infraqizil spektroskopiya, kompleks, eruvchanlik, ligand, termik analiz.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА С СОЛЯМИ Co (II), Ni (II) И Cu (II)

Аннотация

Разработаны методы синтеза комплексных соединений 3-амино-1,2,4-триазола с солями Co (II), Ni (II) и Cu (II), изучены состав и строение синтезированных комплексных соединений с использованием современных физико-химических методов исследования. Установлено, что в реакциях комплексообразования лиганд 3-амино-1,2,4-триазол координируется через четвертый атом азота триазольного кольца.

Ключевые слова: Амитрол, сульфат никеля, ИК-спектроскопия, комплекс, растворимость, лиганд, термический анализ.

SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF 3-AMINO 1,2,4-TRIAZOLE WITH SALTS Of Co (II), Ni (II) AND Cu (II)

Annotation

Methods for the synthesis of complex compounds of 3-amino-1,2,4-triazole with Co (II), Ni (II) and Cu (II) salts have been developed, and the composition and structure of the synthesized complex compounds have been studied using modern physicochemical research methods. It was established that in complex formation reactions the 3-amino-1,2,4-triazole ligand is coordinated through the fourth nitrogen atom of the triazole ring.

Key words: Amitrol, nickel sulfate, infrared spectroscopy, complex, solubility, ligand, thermal analysis.

Kirish. Ma’lumki tarkibida azot tutgan geterosiklik birikmalar ichidan triazol hosilalari tibbiyotda, qishloq xo‘jaligida, kimyoviy texnologiya, farmatsevtika va analitik kimyo sohalarida keng qo‘llanilib kelinmoqda. 1,2,4-Triazol hosilalari qishloq xo‘jaligida fungitsidlar va gerbitsidlar sifatida [1], tibbiyotda antimikotiklar sifatida keng qo‘llaniladi. Masalan, antimikotik vorikinazol eng ko‘p sotiladigan 200 ta dori qatoriga kiradi [2]. Uning tarkibida faol fragment sifatida 1,2,4-triazol geterohalqasi mavjudligi bilan katta ahamiyatga egadir.

3-Amino-1,2,4-triazol va uning hosilalari, shuningdek, dorivor moddalar va agrokimyo sohalarida ham keng qo‘llaniladi. Masalan, 3-aminotriazol hosilalari katalaza [3] va gistidin [4] biosintezining ingibitorlari hisoblanadi. Shuningdek, aminotriazol hosilalari neyropeptid Y retseptorlari va kuchli CRF1 retseptorlari antagonistlari [5], hamda metionin aminopeptidaza-2 fermentlarining ingibitorlari [7] sifatida qo‘llanilib kelinmoqda.

Adabiyot ma'lumotlari tahlili shuni ko‘rsatadiki, koordinatsion birikmalarning ligandlari sifatida 3-amino-1,2,4-triazol asosidagi geterohalqali birikmalar yetarlicha o‘rganilmagan. Shu sababli, 3-amino-1,2,4-triazol hosilalarining xossalarini, tuzilishini va ulardan yangi moddalarni sintez qilish usullarini ishlab chiqish amaliy va nazariy jihatdan ahamiyatlidir.

Tajriba qismi. 3-amino-1,2,4-triazolning Co (II), Ni (II) va Cu (II) tuzlari bilan komplekslarini sintezi; 0.002 mol amitrol etanolda eritilib, magnitli mishalkada aralashtirildi. Unga 0.001 mol Co (II), Ni (II) va Cu (II) tuzlarining suvli (issiq) eritmasi tomchilatib qo‘shildi va 3 soat davomida xona haroratida aralashtirildi. Xona haroratida sovugan aralashma filtrlandi va kristallanish uchun qoldirildi. Erituvchining bir necha kun davomida asta-sekin bug‘lanishi natijasida rangli kristallar hosil bo‘ldi. Hosil bo‘lgan kristallar suvda va etanolda eridi, qutubsiz erituvchilarda erimadi.

Kompleks birimalarning suyuqlanish temperaturasi qiymatlari hamda element tahlil natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

3-Amino-1,2,4-triazol va uning asosida olingan kompleks birikmalarning suyuqlanish temperaturasi qiymatlari va element tahlil natijalari

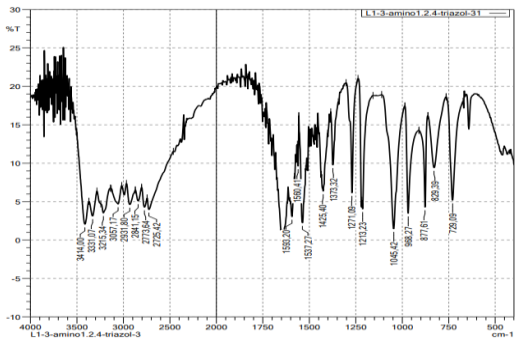
№	Tarkibi	Rangi	%	T_s, ^{0}C	Brutto formula	Hisoblangan/Topilgan			
						C	H	N	M
1	L	Oq		157-159	$C_2N_4H_4$	28,6/29,1	4,76/4,26	33,3/32,9	
2	$[Cu(L)_2Cl_2]$	Yashil	69	294-295	$C_4N_8H_8Cl_2Cu$	18,3/18,9	3,07/3,01	42,9/41,8	23,9
3	$[Ni(L)_4Cl_2](H_2O)_2$	Siyohrang	71	296-297	$C_8N_{16}H_{20}Cl_2O_2Ni$	19,1/20,3	3,19/3,01	44,6/44,2	11,7/11,2
4	$[Ni(L)_6]SO_4$	Siyohrang	72	290-293	$NiC_{12}N_{24}H_{24}SO_4$	21,8/21,6	3,64/3,72	51,0/48,9	8,91/9,01
5	$[Ni(L)_2(CH_3COO)_2]$	Binafsharang	70	288-290	$NiC_6N_8H_{14}O_4$	22,4/22,9	4,36/4,41	34,9/35,6	18,3/18,9
6	$[Co(L)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	To‘q qizil	68	292-294	$CoC_{12}N_{24}H_{24}SO_4$	12,4/12,9	3,10/2,81	36,2/35,4	15,2/15,9

Sintez qilib olingan kompleks birikmlarning IQ spektr taxlili. Ligandning markaziy atom bilan koordinatsiya markazlarini aniqlash maqsadida sintez qilingan kompleks birikmalarning IQ-spektrlari o‘rganildi. C=N bog‘i to‘yingan va to‘yinmagan, ochiq va yopiq halqali birikmalar tarkibida uchrashiga qarab 1450-1850 sm^{-1} sohada yutilish hosil qiladi [8].Ligand 3-amino-1,2,4-triazolning IQ-spektrida 1537, 1560 sm^{-1} sohalarda ν(C=N) guruhining valent tebranishlarga tegishli yutilish chiziqlari namoyon bo‘ldi. Kompleks birikmalarda ν_{as}(C=N), ν_s(C=N), ν(NH_2) funksional guruhlarining simmetrik va assimetrik valent tebranishlariga tegishli bo‘lgan yutilish sohalarida ligandnikiga nisbatan o‘zgarishlar kuzatildi (1-jadval). 3-Amino-1,2,4-triazolning metal atomiga koordinatsiyalanishi natijasida ν_{as}(C=N), ν_s(C=N) guruhlarining xarakteristik chiziqlarida 10 sm^{-1} gacha farq bilan siljishi kuzatildi. Kompleks birikmalarda ligand spektrida ko‘zatilmagan ν(M-N) bog‘larining tebranishiga tegishli bo‘lgan 474, 495, 475, 490 va 425 sm^{-1} sohalarda yangi yutilish chiziqlarining hosil bo‘lishi, triazol halqasidagi to‘rtinchi azot atomi orqali koordinatsiyaga uchraganligini ko‘rsatadi. 3-amino-1,2,4-triazol bilan kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasi, metal atomi liganddagi to‘rtinchi azot atomi orqali koordinatsiyaga uchrashi to‘g‘risidagi nazariy ehtimollik qilingan. Ligandning metall ionlariga koordinatsiyaga uchrashi halqadagi to‘rtinchi azot atomi orqali amalga oshishi tasdiqlandi. Birikmalar IQ-spektrlarining taxlil natijalari 2- jadvalda keltirilgan:

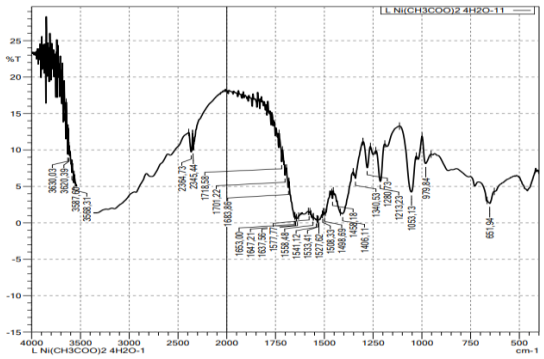
2- jadval

3-Amino-1,2,4-triazol va uning asosida olingan kompleks birikmalar IQ-spektrlarinig taxlil natijalari

Modda	ν_{as}C=N	$\nu_s NH_2$	νC-H	δ NH_2	νC-N	ν_sC=N	δ NH	ν_{as} NH_2	δ=C-H	νM→N
L	1537, 1560	1271, 1373	3057, 2931	1593	1213	729	877	3331, 3414	1425	-
$[Cu(L)_2Cl_2]$	1535 1543	1288 1419	2897	1608	1217	725	842	3369	1477	474
$[Ni(L)_4Cl_2](H_2O)_2$	1508 1555	1295 1400	2775	1629	1247	740	850	3630	1450	495
$[Ni(L)_6]SO_4$	1501 1508	1215 1284	2850	1637	1284	748	983	3630	1420	475
$[Ni(L)_2(CH_3COO)_2]$	1527 1577	1213 1280	2845	1647	1280	745	979	3568	1458	490
$[Co(L)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	1571	1240 1320	2802	1691	1240	779	949	3034 3154	1415	425

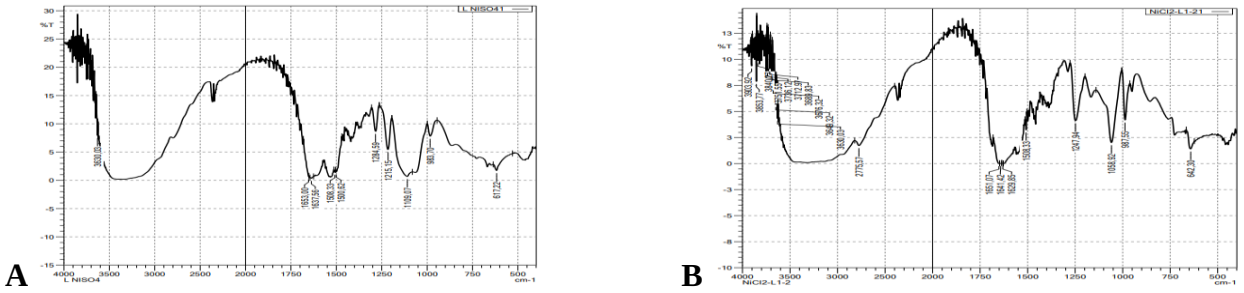


B

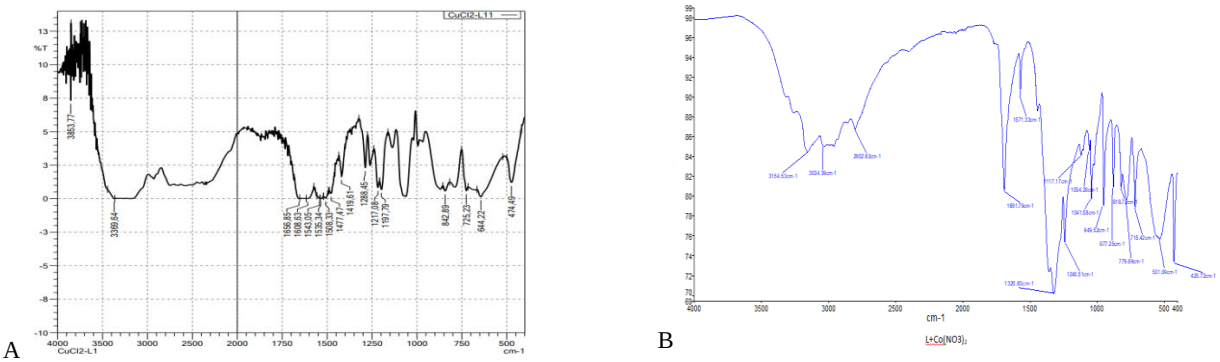


A

1 – rasm:3-Amino 1,2,4-triazolning (A) va $[Ni(C_2N_4H_4)_2(CH_3\ COO)_2]$ ning (B) IQ-spektrlari



2 – rasm:$[Ni(C_2N_4H_4)_6]SO_4$ (A) va $[Ni(L)_4Cl_2]2H_2O$ (B) kompleks birikmalarining IQ-spektrlari

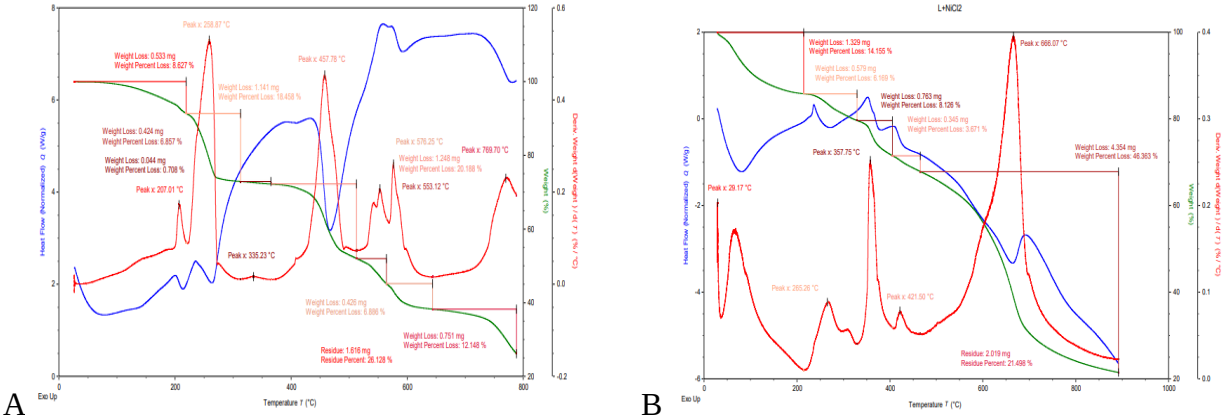


3 – rasm:$Cu(C_2N_4H_4)_2Cl_2$(A)va$[Co(C_2N_4H_4)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (B) kompleks birikmalarining IQ-spektrlari

Moddalarning termik taxlili natijalari. Sintez qilingan koordinatsion birikmalarning tarkibi va tuzilishini o‘rganish ularning termogravigrammalarini olish bilan to‘ldirildi. Termik analiz natijalarida issiqlik effektlari tabiati, birikmalarning termik parchalanishini kuzatilishi, effektlarning temperature intervali va uning tabiati, xuddi shunday effekt intervalidagi prosentlardagi massa yo‘qotilishi keltirilgan. Termik analiz natijasida kompleksning parchalanishini va suyuqlanishini, ligandning koordinatsiyalanishi, komplekslarning termoliz jarayonidagi oxrigi mahsulotlar aniqlandi (3-jadval).

Sintez qilib olingan $[Ni(C_2N_4H_4)_6]SO_4$ kompleks birikmasining termik tahlili 20°C dan 1000°C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida amalga oshirildi (4A-rasm). Umumiy parchalanish 50-780° C oraliqlarida kuzatildi. Dastlab 50-225ºC oralig‘ida 0,591 mg, ya’ni 16,174 % massa yo‘qotilganligi va endotermik effect kuzatildi. Intensiv massa yo‘qotilishi 230-515ºC oralig‘ida 0,988 mg, ya'ni 27,067 % ni tashkil etdi va ekzotermik effekt kuzatildi. 560-780ºC da sintez qilingan komplekslarning termogravigrammalariga oxirgi ta'sirlar metall oksidlarining hosil bo‘lishi bilan bog‘liq. Bu oraliqda parchalanishning miqdori, parchalanishning 31.128% ya'ni 1,137 mg tashkil qildi. 780ºC dan keyin o‘zgarish kuzatilmadi. Termik analiz natijalariga ko‘ra, kompleks birikmalar tarkibida suv molekulalari yo‘qligi va metal oksidi qolganligi aniqlandi [9].

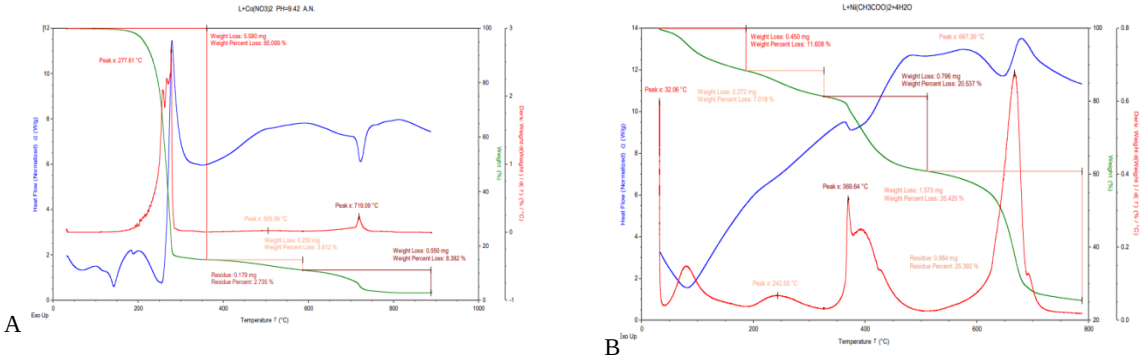
Sintez qilib olingan $[Ni(L)_4Cl_2](H_2O)_2$ kompleks birikmasining termik analizi 20°C dan 1000°C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida amalga oshirildi (4B-rasm). Umumiy parchalanish 50-780° C bo‘lgan oraliqlarda kuzatildi. Dastlab 40-230ºC oralig‘ida 1,329 mg, ya'ni 14,155 % massa yo‘qotilgan va ekzotermik effekt kuzatildi. Bundan kompleks birikma tarkibida suv molekulalarining borligi aniqlandi. Intensiv massa yo‘qotilishi 230-470ºC oralig‘ida 1,687 mg, ya'ni 17,966 % ni tashkil etdi va ekzotermik effekt kuzatildi. 470-880ºC da o‘rganilayotgan kompleksning termogravigrammasidagi oxirgi ta'sirlar metall oksidining hosil bo‘lganligini ko‘rsatdi. Bu oraliqda parchalanishning miqdori 46.363% ya'ni 4.354 mg. 880ºC dan keyin o‘zgarish kuzatilmadi.



4 – rasm:$[Ni(C_2N_4H_4)_6]SO_4$ (A) va $[Ni(C_2N_4H_4)_4Cl_2](H_2O)_2$(B) kompleks birikmalarining termogrammasi

Sintez qilib olingan $[Co(C_2N_4H_4)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ kompleks birikmasining termik analizi 20°C dan 1000°C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida amalga oshirildi (5A-rasm). Umumiy parchalanish 40-875°C bo‘lgan oraliqlarda kuzatildi. Dastlab 50-250ºC oralig‘ida 0,179 mg, ya'ni 2.735 % massa yo‘qotilgan va endotermik effect kuzatildi. Bu massa miqdori kompleks birikma tarkibida suv molekulalarining borligini ko‘rsatdi. Intensiv massa yo‘qotilishi 365-580ºC oralig‘ida 5,580 mg, ya’ni 85,069 % ni tashkil etdi va ekzotermik effekt kuzatildi. 580-875ºC da sintez qilingan kompleksning termogravigrammasidagi oxirgi effekt metall oksidining hosil bo‘lishi bilan bog‘liq. Bu oraliqda parchalanishning miqdori, parchalanishning 8.382% ya’ni 0,550 mg to‘gri keldi. 875ºC dan keyin o‘zgarish kuzatilmadi. Termoliz natijasida ohirgi mahsulot sifatida metal oksidi qolganligi aniqlandi.

Sintez qilib olingan $[Ni(C_2N_4H_4)_2(CH_3COO)_2]$ kompleks birikmasining termik tahlili ham 20°C dan 1000°C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida amalga oshirildi (5B-rasm). Umumiy parchalanish 40-790°C bo‘lgan oraliqlarda kuzatildi. Dastlab 40-180ºC oralig‘ida 0.450 mg, ya'ni 11,608 % massa yo‘qotilishiga to‘gri kelgan ekzotermik effekt kuzatildi. Intensiv massa yo‘qotilishi 325-520ºC oralig‘ida ekzotermik effekt shaklida 0,796 mg, ya'ni 20,537 % ni tashkil etdi. 520-880ºC da oralig‘idagi oxirgi ta'sirlar metall oksidining hosil bo‘lishi bilan bog‘liq. Bu oraliqda parchalanishning miqdori 25,392% ni, ya’ni 0,984 mgni tashkil qildi. 880ºC dan keyin o‘zgarish kuzatilmadi.



A B

5 – rasm:$[Co(C_2N_4H_4)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (A) va$[Ni(C_2N_4H_4)_2(CH_3COO)_2]$ (B) kompleks birikmalarining termogrammasi

3-Jadval

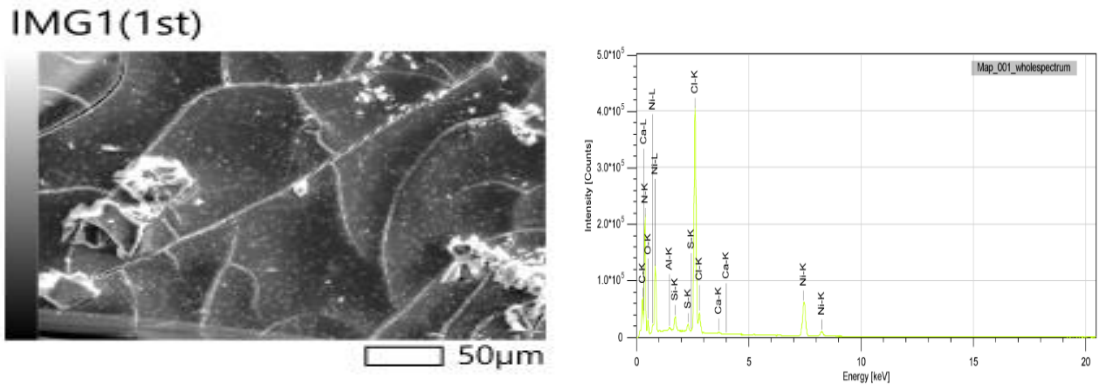
Sintez qilingan komplekslarning termik tahlil natijalari

Birikma	Termoeffekt Temperatura	Termoeffekt tabiati	Yo‘qotilgan massa		Termoliz maxsuloti tarkibi
			Topilgan, %	Hisoblangan, %	
$[Cu(L)_2Cl_2]$	40-325 ºC	Ekzo	80,644	80,985	CuO
	450-730 ºC	Ekzo			19.356 %
$[Ni(L)_6]SO_4$	50-225 ºC	Endo	68,872	69,152	NiO
	230-515 ºC	Ekzo			31.128 %
$[Co(L)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	50-250ºC	Endo	85,069	85,369	CoO
	365-875 ºC	Ekzo			14,931 %
$[Ni(L)_4Cl_2](H_2O)_2$	40-230 ºC	Ekzo	78,504	79,103	NiO
	230-470 ºC	Ekzo			21,496 %
$[Ni(L)_2(CH_3COO)_2]$	40-230 ºC	Ekzo	74,308	74,875	NiO
	230-470 ºC	Ekzo			25,392 %

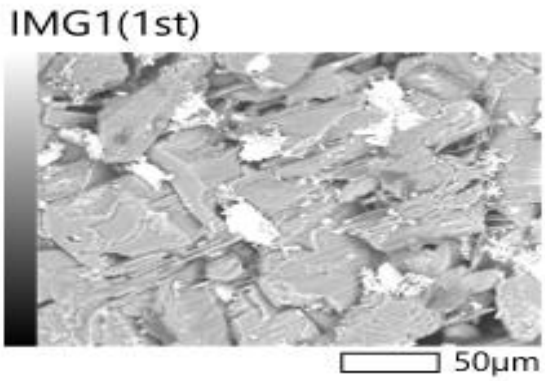
Hosil bo‘lgan komlekslarni SEM yordamida o‘rganish.

Yangi hosil qilingan komplekslarni skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) yordamida o‘rganildi (6,7-rasm). Tahlil natijasida hosil bo‘lgan kompleks birikmalardagi uglerod, kislorod, azot va metallarning miqdorlari aniqlandi. SEM natijasida olingan ma'lumotlar asosida ligand bilan metall ionlarining koordinatsiyalanishi tufayli ligandlar mikrostrukturasining o‘zgarishi kuzatildi. Ko‘plab metall cho‘qqilar qayd qilishi orqali kompleks hosil bo‘lganligi isbotlandi.

Sintez qilingan ligand va komplekslardagi elementlarning miqdorlari SEM-ED metodi yordamida analiz qilindi. Analizdan olingan ma'lumotlarda kompleks tarkibidagi elementlar massalarining foiz nisbati aniqlandi. Bu esa komplekslarning brutto formulasini keltirib chiqarish imkonini berdi. Keltirilgan formulalarga asoslanib komplekslarning tarkibi aniqlandi.



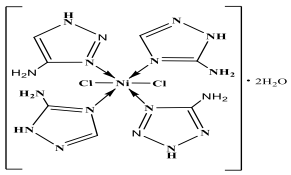
6 – расм: $[Ni(C_2N_4H_4)_4Cl_2](H_2O)_2$ микроструктураси

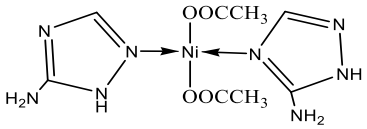


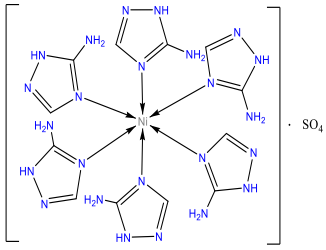
Файл Правка Формат Вид Справка			
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	14.95±0.04	18.30±0.05
N	K	47.32±0.11	49.66±0.11
O	K	32.69±0.13	30.03±0.12
Na	K	0.14±0.01	0.09±0.01
Mg	K	0.10±0.01	0.06±0.00
Si	K	0.08±0.01	0.04±0.00
S	K	0.11±0.01	0.05±0.00
Cl	K	3.69±0.03	1.53±0.01
K	K	0.13±0.01	0.05±0.00
Ca	K	0.37±0.01	0.14±0.01
Co	L	0.42±0.02	0.05±0.00
Total		100.00	100.00

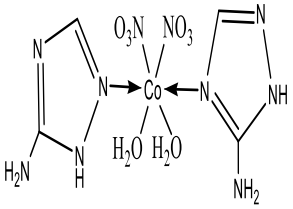
7 – расм: $[Co(C_2N_4H_4)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ микроструктураси

Tadqiqot natijalari asosida olingan kompleks birikmalarning taklif qilingan tuzilishlari









Xulosa. 3-Amino-1,2,4-triazolning Ni (II), Cu (II) va Co (II) tuzlari bilan komplekslarini sintez qilish usuli ishlab chiqildi va suvda yaxshi eriydigan kompleks birikmalar olindi. O'tkazilgan fizik-kimyoviy tadqiqot natijalari asosida sintez qilingan kompleks birikmalarda metall ioni ligand molekulasi bilan triazol halqasidagi to‘rtinchi azot atomi orqali koordinatsiyaga uchraganligi aniqlandi. Sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibi va tuzilishining element, termik, skanerlovchi elektron mikroskop hamda IQ-spektroskopik tahlil natijalariga asosan komplekslar tarkibi $[Ni(C_2N_4H_4)_6]SO_4$, $Cu(C_2N_4H_4)_5Cl_2$, $[Ni(C_2N_4H_4)_2(CH_3COO)_2]$, $[Co(C_2N_4H_4)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ va $[Ni(C_2N_4H_4)_4Cl_2]2H_2O$ formulalarga to‘g‘ri kelishi aniqlandi.

ADABIYOTLAR

1. Romain Noel, Xinyi Song, Rong Jiang, Michael J. Chalmers, Patrick R. Griffin, and Theodore M. Kamenecka. Efficient Methodology for the Synthesis of 3-amino-1,2,4–triazoles. // J.Org.Chem. 2009,74,19,7595-7597.
2. Иванова Ю.С., Цаплин Г.В., Попков С.В. Метод получения N^1-замещенных – 4–(1,2,4–триазол–1–илметил)–1,2,3–триазолов и изучение их фунгицидной активности. // Успехи в химии и химической технологии. Том XXXIV.2020. №8.

3. Khadir A., Verreault J., Averill DA., Inhibition of antioxidants and hyperthermia enhance bleomycin – induced cytotoxicity and lipid peroxidation in Chinese hamster ovary cells. // Arch Biochem Biophys., 1999 Oct; 370(2):163-75.
4. MacCabe AP, Miro P, Ventura L, Ramon D. Glucose uptake in germinating Aspergillus nidulans conidia: involvement of the creA and sorA genes. // Microbiology 149:2129-2136.
5. Fauchere JL, Boutin JA. Исследования субстратной специфичности и ингибирования серотонин-N-ацетилтрансферазы человека. // J. Biol. Chem. 2000. 275 (12): 8794–805.
6. Lowe RF, Nelson J, Dang TN, Crowe PD, Paxuja A, McCarthy JR, Grigoriadis DE, Conlon P, Saunders J, Chen C, Szabo T, Chen TK, Bozigian. Rational design, synthesis, and structure−activity relationships of aryltriazoles as novel corticotropin-releasing factor-1 receptor antagonists. // HJ Med. Kimyo 2005; 48: 1540–1549. [PubMed: 15743196].
7. Marino JP, Fisher PW, Hofmann GA, Kirkpatrick RB, Janson CA, Jonson RK, Ma C, Mattern M, Meek TD, Rayan MD, Schulz C, Smit WW, Tew DG, Tomazek TA, Veber DF, Xiong WC, Yamamoto Y , Yamashita K, Yang G, Tompson SK. Highly potent inhibitors of methionine aminopeptidase-2 based on a 1,2,4- triazole pharmacophore. // J. Med. Kimyo 2007;50:3777–3785. [PubMed: 17636946].
8. Васильев А. В., Гриненко Е. В., Щукин А. О., Федулина Т. Г. Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ СПбГЛТА 2007. Ст-16.
9. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. - Москва: 2011.