



UO'K: 546, 541.39, 547

Guloy ALIYEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti dots.v.b., PhD

Email: alievaguloy@gmail.com

Dilnoza RAXMONOVA,

O'zbekiston Milliy universiteti umumiy va noorganik kimyo kafedrası mudiri v.b., k.f.d., dots.

Shaxnoza KADIROVA,

O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti dekani, k.f.d., prof.

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, k.f.n., M.R. Ibragimova taqrizi asosida

STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS BASED ON 2-(1-BENZOTRIASOLYL) ETHANAMINE

Annotation

The work synthesized new complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn salts based on 2-(1-benzotriazolil) ethanamine and studied their composition, structure, and properties using physicochemical methods such as scanning electron microscopy with energy-dispersive analysis (SEM-EDX), thermal analysis, and IR spectroscopy. It has been shown that the metal atom in the 2-(1-benzotriazolil) ethanamine molecule is bidentally coordinated through the nitrogen atoms in the triazole ring and amino group, and also monodentately coordinated through the oxygen atoms of water molecules.

Key words: Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn salts, ligand, 2-(1-benzotriazolil) ethanamine, monoethanolamine, complex compound, IR spectroscopy, thermal analysis, SEM-EDX.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 2-(1- БЕНЗОТРИАЗОЛИЛ) ЭТАНАМИНА

Аннотация

В работе синтезированы новые комплексные соединения солей Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn на основе 2-(1-бензотриазолил)этанамин и изучены их состав, строение и свойства с помощью физико-химических методов, таких как: сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом (SEM-EDX), термический анализ и ИК-спектроскопия. Показано, что атом металла в молекуле 2-(1-бензотриазолил)этанамин бидентатно координируется через атомы азота в триазольном кольце и в аминогруппе, а также монодентатно координируется через атомы кислорода молекул воды.

Ключевые слова: Соли Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn, лиганд, 2-(1-бензотриазолил)этанамин, комплексное соединение, ИК-спектроскопия, термический анализ, SEM-EDX.

AYRIM 3d-METALLARINING 2-(1-BENZOTRIAZOLIL) ETANAMIN ASOSIDAGI KOMPLEKS BIRIKMALARI TADQIQOTI

Annotatsiya

Maqolada Co(II), Ni(II) Cu(II) va Zn tuzlarining 2-(1-benzotriazolil) ethanamin asosidagi yangi kompleks birikmalari sintez qilingan va ularning tarkibi, tuzilishi va xossalari fizik-kimyoviy metodlar, jumladan: skanerlovchi elektron mikroskop – energiya dispersion tahlil (SEM-EDX), termik analiz va IQ-spektroskopiyasi yordamida o'rganilgan. Metall atomi 2-(1-benzotriazolil) ethanamin molekulasidagi triazol halqasidagi va aminoguruhdagi azot atomlari orqali bidentat hamda suv molekulasidagi kislorod atomlari orqali monodentat koordinatsiyalanishi ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: Co(II), Ni(II) Cu(II) va Zn tuzlari, ligand, 2-(1-benzotriazolil) ethanamin, kompleks birikma, IQ-spektroskopiya, termik analiz, SEM-EDX.

Kirish. Triazol halqasi o'zida turli xil farmakologik ta'sirlarni namoyon etuvchi strukturaviy fragment hisoblanadi. Metall ionlari bilan kompleks hosil qilish orqali yangi sinergetik ta'sirga ega bo'lgan biologik faol birikmalar olish imkoniyati mavjud. Metall ionlari bilan triazol hosilalarining koordinatsiyasi yangi turdagi tuzilmalarga ega bo'lgan kompleks birikmalar sinteziga olib keladi. Bu esa, o'z navbatida, kutilmagan fizik-kimyoviy xossalarga, jumladan, katalitik, magnit yoki optik xususiyatlarga ega bo'lgan materiallar yaratish uchun zamin yaratadi. Ligand tuzilishini o'zgartirish orqali metall ionining koordinatsion qobiliyatini nazorat qilish va shu orqali hosil bo'lgan kompleksning xossalari maqsadli ravishda boshqarish mumkin. Turli funksional guruhlarni kiritish orqali esa, kompleksning eruvchanligi, barqarorligi va biologik nishonga bog'lanishini optimallashtirish imkoniyati paydo bo'ladi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Bugungi kunda geterotsiklik birikmalar kimyosi organik kimyoning jadal sur'atlar bilan rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Xususan, tarkibida azot atomini tutuvchi geterotsiklik birikmalar samarali dori vositalari sifatida o'z tasdig'ini topgan. Azotli geterotsiklik birikmalar sinfida triazol va uning hosilalari alohida ahamiyat kasb etadi. Adabiyot manbalariga ko'ra, ushbu birikmalar antioksidant, antituberkulyoz, antibakterial, antidepressiya, gerbitsid, fungitsid, ingibitor va boshqa biologik faolliklarni namoyon etadi [1-7].

Mazkur tadqiqotning maqsadi ayrim 3d-oraliq metallarning 2-(1-benzotriazolil)ethanamin (L) asosida yangi metallokompleks birikmalarini sintez qilish, ularning tarkibi va tuzilishini fizik-kimyoviy usullar yordamida o'rganish hamda kompleks hosil bo'lish qonuniyatlarini aniqlashdan iborat.

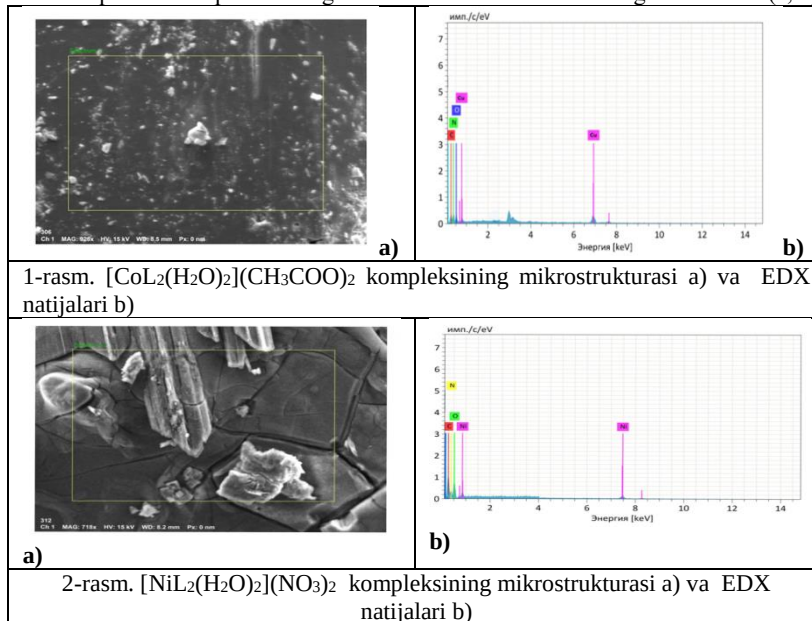
Tadqiqot metodologiyasi. Ushbu maqsadga erishish uchun 3d-metall tuzlarining 2-(1-benzotriazolil)ethanamin bilan kompleks birikmalarini sintez qilish usullari ishlab chiqilgan va sintez amalga oshirilgan. Sintez qilingan birikmalarning tarkibi, tuzilishi IQ-spektroskopiyasi, element va termik analizlar yordamida o'rganilgan.

Kompleks birikmalar sintez qilish uchun metallarning kristallogidrat ko'rinishidagi tuzlaridan: Co(II), Ni(II) va Cu(II) va Zn nitrat va xlorid «k.a.t.» markasidan foydalanildi.

Mis (II) xloridning 2-(1-benzotriazolil)ethanamin asosidagi kompleks birikmasining sintezi quyidagi metodika bo'yicha sintez qilindi: mis (II) xloridi (0,001 mol) eritmasi 15 ml etanolga eritilib, uning ustiga M:L 1:2 molyar nisbatda (0,002 mol) ligand 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning 20 ml etanolidagi eritmasi tomchilatib qo'shildi. Aralashma 1.5 soat davomida qaynatilib, issiq holda filtrlandi va kristallanish uchun olib qo'yildi. Besh kundan keyin yashil rangdagi mayda kristallar tushdi, so'ngra bir necha marta etanol bilan yuvildi. Mahsulotning unumi 65 % ni va T_{suyuq} 261-262°C ni tashkil etdi.

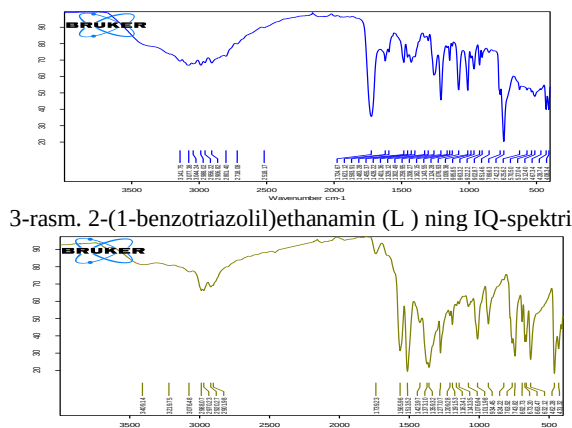
Cu(II), Zn(II), Ni(II) va Co(II) xloridli, nitratli, atsetatli tuzlari L bilan kompleks birikmalari shu tarzda sintez qilindi.

Sintez qilingan komplekslardagi elementlarning miqdorlari (uglerod, azot, kislorod, oltingugurt va metall atomlari) SEM-EDX metodi yordamida analiz qilindi. Komplekslarning mikrostrukturalari va EDX diagrammalari 1 (a, b) rasmlarda keltirildi.



Tahlil va natijalar. Kompleks birikmalar tarkibida metall atomini ligand bilan hosil qilgan kompleks birikmalarning tarkibi va tuzilishini o'rganish bir qancha tadqiqotlarni talab etadi. Ishda 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn metallari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ-spektrlari o'rganildi. Metall tuzlari va L bilan etanolli eritmasida M:L 1:2 nisbatda $[\text{ML}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ tarkibga ega bo'lgan kompleks birikmalar sintez qilindi. L - 2-(1-benzotriazolil)ethanamin; M – o'rni Co(II), Ni(II) va Cu(II); X - o'rni CH_3COOH , NO_3 , Cl.

3-4 rasmlarda 2-(1-benzotriazolil)ethanamin va ular asosida sintez qilingan kompleks birikmaning IQ-spektri natijalari keltirilgan.



4-rasm. $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ kompleksining IQ- spektri

2-(1-benzotriazolil)ethanaminning IQ-spektri tahlil qilinganda, 2906-3062 cm^{-1} sohada uzun to'liqinli turli intensivdagi chiziqlar benzol halqasidagi C-H guruhining valent tebranishlari borligi aniqlandi. Benzol halqasidagi C-H guruhining deformatsion tebranishlari 1259 cm^{-1} sohada hamda 963 cm^{-1} sohada kuzatiladi. 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning benzol halqasidagi C=C guruhi 1455 cm^{-1} sohada valent tebranish kuzatiladi. 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning triazol halqasidagi N-N guruhining xarakterli valent tebranish yutilish chiziqlari 1076 cm^{-1} sohada kuzatiladi. 1483 cm^{-1} sohada ligandning triazol

halqasidagi N=N guruhi valent assimetrik hamda 1329 cm^{-1} sohada valent simmetrik tebranishlarni namoyon qiladi. 2-(1-benzotriazolil)ethanaminning benzol halqadagi C-N guruhi $1124\text{--}1208\text{ cm}^{-1}$ sohada valent tebranishlarni kuzatish mumkin.

Metall tuzlarining ligand bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining IQ- spektrlari solishtirilganda ayrim spektrlarda yutilish chiziqlari qisqarishi va yoyilishi kuzatildi. 2-(1-benzotriazolil)ethanamin va uning Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn tuzlari bilan kompleks birikmalarining IQ-spektrlarini taqqoslash shuni ko'rsatadiki, $552\text{--}639\text{ cm}^{-1}$ sohalarida IQ-spektrlarda O-M bog'iga tegishli bo'lgan va ligand spektrlarida mavjud bo'lmagan yutilish chiziqlarining kuzatilishi markaziy atom suv molekulasidagi kislorod atomi bilan koordinatsion bog' orqali bog'lanishidan dalolat beradi [8].

$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2$ kompleksining IQ-spektrida 2901 cm^{-1} sohada benzol halqasidagi C-H bog'ining valent tebranishlari kuzatiladi. Bundan tashqari, 3409 cm^{-1} keng sohada suv molekulasiga tegishli bo'lgan valent tebranish chastotalari aniqlanadi. Aminoguruhning valent tebranishi ham 3219 cm^{-1} sohada namoyon bo'ladi. Ligandning spektrida kuzatilmagan M-O va M-N bog'larining valent tebranishlarining mos ravishda 632 va 462 cm^{-1} chastotalarda [8] paydo bo'lishi 2-(1-benzotriazolil)ethanamin ligandining benzotriazol halqasidagi azot atomi hamda aminoguruhdagi azot atomi orqali bidentat koordinatsiyasi natijasida barqaror metalloxelatli kompleks hosil qilganligini tasdiqlaydi.

$[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ tarkibli kompleksning IQ-spektri tahlil qilinganda 2901 cm^{-1} sohada benzol halqasiga tegishli C-H guruhining valent tebranishlari namoyon bo'ladi. Shuningdek, 3335 cm^{-1} keng sohada suv molekulasiga tegishli (OH) valent tebranish chastotalari kuzatiladi. Aminoguruhning 3217 cm^{-1} sohada xarakteristik yutilish chizig'i namoyon bo'ladi. Ligandda uchramagan M-O va M-N bog'larining valent tebranishlari 557 va 433 cm^{-1} sohalarida namoyon bo'lishi 2-(1-benzotriazolil)ethanamin halqasidagi va aminoguruhdagi azot atomlari bilan bidentat holatda koordinatsiyalanganligini ko'rsatadi.

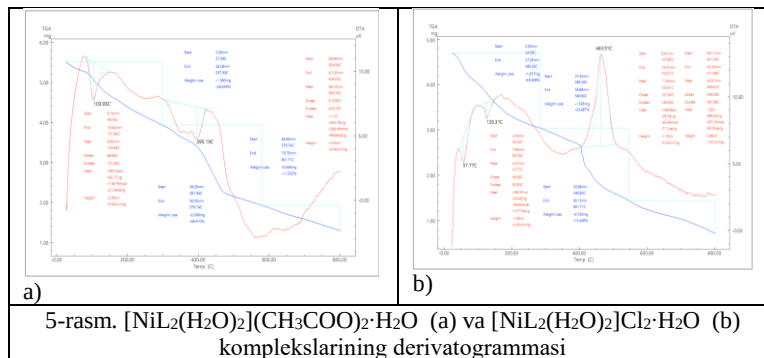
Shunday qilib, IQ-spektroskopik tahlil natijasiga ko'ra komplekslarning IQ-spektrida metall tuzlari 2-(1-benzotriazolil)ethanamin halqasidagi va aminoguruhdagi azot atomlari bilan metall ioni kompleks hosil qilishi aniqlandi. Co(II), Cu(II), Ni(II) metall tuzlarining L asosidagi 1:2 nisbatda M:L kompleks birikma hosil qilib, oktaedr tuzilishli komplekslar hosil bo'lishi xulosa qilindi.

Co(II), Ni(II) Cu(II) va Zn tuzlarining 2-(1-benzotriazolil)ethanamin bilan yangi aralash ligandli komplekslarining termik barqarorligi va tarkibida suv molekullari mavjudligini aniqlash maqsadida termik analiz o'tkazildi.

Termik analiz termoanalitik asbob – derivatografda olib borilib, bir vaqtning o'zida namuna massasining kamayish tezligi, kompleksning parchalanish massasi va termik barqarorligi aniqlanadi. Termik analiz natijasida komplekslarning parchalanishi va suyuqlanishi, ligandlarning koordinatsiyalanish sifati va koordinatsiyalanmasligi, komplekslarning oxirgi mahsulotlari aniqlanadi [9-11].

Termik analiz natijalari: birikmalarni termik parchalanish bilan boruvchi issiqlik effekti tabiati, temperatura effekti intervallari va ularning tabiati, massani mg larda kamayishi 5 (a, b) - rasmlarda keltirilgan.

$[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasining differensial termogravimetrik analiz (DTGA) egri chizig'i tahlili shuni ko'rsatadiki, DTGA egri chizig'ining umumiy parchalanish oralig'i $49,45$ dan $800\text{ }^\circ\text{C}$ gacha bo'lgan temperatura intervaliga mos keladi. Kompleksni qizdirish egri chizig'ida ikkita endoeffekt mos ravishda $103,93$ va $395,19\text{ }^\circ\text{C}$ da kuzatildi. Birinchi endoeffekt kompleksning tashqi sferasidagi kristallizatsion suvning ajralib chiqishiga mos keladi. Shu bilan birga, ichki sferadagi suvning yo'qotilishi $130\text{ }^\circ\text{C}$ gacha davom etadi. Keyingi termoeffektlar kompleks tarkibidagi ligand molekulasining bosqichma-bosqich parchalanishi bilan izohlanadi. $297,93\text{--}579,74\text{ }^\circ\text{C}$ intervalda termogravimetrik (TG) egri chizig'i bo'yicha eng ko'p massa yo'qotilishi $36,41\%$ ni yoki $2,008\text{ mg}$ ni tashkil etadi. Keyingi 580 va $801\text{ }^\circ\text{C}$ oraliqdagi effektlar ligandni parchalanish mahsulotlarining yonishiga mos keladi va massaning $11,532\%$, $0,636\text{ mg}$ yo'qotilishi kuzatiladi. Termoliz mahsuloti sifatida nikel(II) oksidi qoladi.

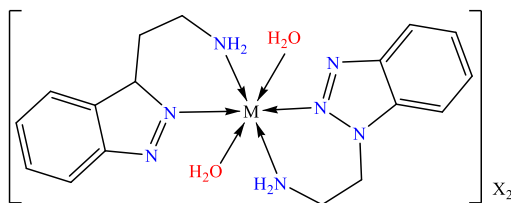


5-rasm. $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (a) va $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (b) komplekslarining derivatogrammasi

Komplekslarning derivatografik tahlili natijasida namunaning massasi, komplekslarning parchalanish massasi va komplekslarning termik barqarorligi harorat ortgani sari o'zgarib borishi aniqlandi. Shunday qilib, derivatografik tahlil natijasiga ko'ra, kompleks birikmalarning parchalanishi natijasida, dastlab tashqi sferadagi suv, keyin ichki sferadagi suv molekullari, keyingi bosqichlarda esa organik qismlarning parchalanishlari kuzatildi. Termoliz mahsulotlari sifatida esa metall oksidlari qolganligi xulosa qilindi.

Xulosa va takliflar. Sintez qilingan kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar bilan o'rganilganda kompleks birikmalar tarkibida metall tabiatining ta'siri kuzatilmadi. Sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibida metall atomlari ikkita 2-(1-benzotriazolil) ethanamin bidentat va ikkita suv molekulasini monodentat koordinatsiyalanib, barqaror metalloxelat hosil qilganligi ko'rsatildi. Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn tuzlari asosida olingan kompleks birikmalar tarkibida ichki sferada kristallizatsion suv molekulasini joylashganligi kuzatildi. Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn tuzlari asosida olingan kompleks birikmalar tarkibida 2-(1-benzotriazolil)ethanamin bidentat va ikkita suv molekulasini monodentat koordinatsiyalanganligi ko'rsatildi.

Fizik - kimyoviy tadqiqotlar asosida kompleks birikmaning tuzilishi metall – ligand 1:2 nisbatda birikkanligi xulosa qilindi va sintez qilingan kompleks birikmalarning tuzilishi quyidagicha tavsiya qilindi:



Bu yerda, M - o'rnida Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn

ADABIYOTLAR

1. Hanif M., Chohan Z.H. Design, spectral characterization and biological studies of transition metal(II) complexes with triazole Schiff bases Spectrochim // Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. – 2013. – V.104. – P.468-476.
2. Narsimha S., Satheesh K.N., Kumara S.B. Vasudeva R. N., Althaf S.K., Hussain M., Srinivasa R. Indole-2-carboxylic acid derived mono and bis 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles: Synthesis, characterization and evaluation of anticancer, antibacterial, and DNA-cleavage activities // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2016. – №26(6). – P 1639-1644.
3. Zhang S., Xu Z., Gao C., Ren Q., Chang L., Lv Z., Feng L. Triazole derivatives and their anti-tubercular activity // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2017. – V. 138. – P. 501-513.
4. Ali A., Al-Hassani R., Hussain D., Jabir M. Anti-Proliferative Activity and Tubulin Targeting of Novel Micro and Nanoparticles Complexes of 4-Amino-3-Thion-1, 2, 4-Triazole Derivatives // Nano Biomedicine and Engineering. – 2020. – V.12(1). – P.75-89.
5. Chelamalla R., Akena V., Manda S. Synthesis of N'-arylidene-2-(5-aryl-1H-1, 2, 4-triazol-3-ylthio) acetohydrazides as antidepressants // Med Chem Res. – 2017. – V.26(7). – P.1359-1366.
6. Krzysztof S., Jarosław S., Anna K., Ewa K. Syntheses of Novel 4-Substituted N-(5-amino-1H-1,2,4-triazol-3-yl)pyridine-3-sulfonamide Derivatives with Potential Antifungal Activity // Molecules. – 2017. –V.22(11). – P. 1926-1945.
7. Narsimha S., Satheesh K.N., Kumara S.B. Vasudeva R. N., Althaf S.K., Hussain M., Srinivasa R. Indole-2-carboxylic acid derived mono and bis 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles: Synthesis, characterization and evaluation of anticancer, antibacterial, and DNA-cleavage activities. // Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. – 2016. – №26(6). – P.1639-1644.
8. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. – 1996. – 206 с.
9. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. Москва: Изд-во МГУ, 1987. – 190 с.
10. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. – Москва: 2011. – 72 с.
11. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданов В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. Ташкент: Наука, 1986. –198 с.