



Shaxnoza KADIROVA,

O'zbekiston Milliy universiteti professori, k.f.d

E-mail: shakhnoza.chem@gmail.com

Guloy ALIYEVA,

O'zbekiston Milliy universiteti umumiy va noorganik kimyo kafedrasida dots.v.b., PhD

O'zR FA Umumiy va noorganik kimyo instituti katta ilmiy xodimi, PhD, M.Ibragimova taqrizi asosida

CRYSTAL STRUCTURE OF TRANS-BIS[2-(1H-BENZOTRIAZOL-1-YL)ACETATO-κO]BIS(ETHANOLAMINE-κ²N,O)COPPER(II)

Annotation

The reaction of 2-(1H-benzotriazol-1-yl)acetic acid (HBTA) and monoethanolamine (MEA) with $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ resulted in the formation of the title complex $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$. Its asymmetric unit comprises one BTA anion coordinating to the Cu^{2+} cation through the carboxyl O atom, and one MEA ligand chelating the metal cation by two heteroatoms (O and N). The equatorial Cu-O and Cu-N bond lengths are similar at 2.029 (1) and 1.980 (2) Å, respectively, while the length of the axial Cu-O bond is considerably greater [2.492 (2) Å], as is typical for Jahn–Teller-distorted systems. An intramolecular hydrogen bond is present between the hydroxy group of the MEA ligand and the non-coordinating oxygen atom of the carboxylate group. Intermolecular hydrogen bonds lead to the formation of a three-dimensional supramolecular framework.

Key words: copper(II), crystal structure, benzotriazol, monoethanolamine, hydrogen bonding.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТРАНС-БИС[2-(1H-БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-ИЛ)АЦЕТАТО-κO]БИС(ЭТАНОЛАМИН-κ²N,O)МЕДИ(II)

Аннотация

Реакция 2-(1H-бензотриазол-1-ил)уксусной кислоты (HBTA) и моноэтаноламина (MEA) с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ привела к образованию целевого комплекса $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$. Его асимметрическая единица содержит один анион BTA, координирующийся с катионом Cu^{2+} через атом кислорода карбоксильной группы, и один лиганд MEA, хелатирующий катион металла двумя гетероатомами (O и N). Длины экваториальных связей Cu-O и Cu-N близки и составляют 2,029 (1) и 1,980 (2) Å соответственно, в то время как аксиальная связь Cu-O значительно длиннее [2,492 (2) Å], что типично для систем с эффектом Яна-Теллера. Внутримолекулярная водородная связь присутствует между гидроксильной группой лиганда MEA и некоординирующим атомом кислорода карбоксильной группы. Межмолекулярные водородные связи приводят к образованию трехмерной супрамолекулярной структуры.

Ключевые слова: медь (II), структура кристалла, бензотриазол, моноэтаноламин, водородная связь.

TRANS-BIS[2-(1H-BENZOTRIAZOL-1-IL) ASETATO-κO]BIS (ETANOLAMIN-κ²N,O) MIS (II) NING KRISTALL TUZILISHI

Annotation

2-(1H-benzotriazol-1-il)sirka kislotasi (HBTA) va monoetanolamin (MEA) ning $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilan reaksiyasi maqsadli $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleksining hosil bo'lishiga olib keldi. Uning asimmetrik birligi karboksil guruhining kislorod atomi orqali Cu^{2+} kationi bilan koordinatsiyalangan bitta BTA anioni va metall kationini ikkita geteroatom (O va N) bilan xelatlovchi bitta MEA ligandini o'z ichiga oladi. Ekvatorial Cu-O va Cu-N bog'larining uzunliklari mos ravishda 2,029 (1) va 1,980 (2) Å ga yaqin, aksial Cu O bog'i esa ancha uzunroq [2,492 (2) Å], bu Yan-Teller effekti bo'lgan sistemalar uchun xosdir. MEA ligandining gidroksil guruhi va karboksil guruhining koordinatsiyalanmagan kislorod atomi o'rtasida ichki molekulyar vodorod bog' mavjud. Molekulararo vodorod bog'lar uch o'lchamli supramolekulyar strukturani hosil qiladi.

Kalit so'zlar: mis(II), kristall tuzilishi, benzotriazol, monoetanolamin, vodorod bog'lanish.

Kirish. So'nggi yillarda koordinatsion kimyo sohasida besh a'zoli geterosikllarga bo'lgan qiziqish sezilarli darajada oshdi. Bunga sabab, bu turdagi ligandlarning metall ionlari bilan turli xil koordinatsion bog'lanishlar hosil qila olish qobiliyatidir. An'anaviy bir xil ligandli komplekslardan farqli ravishda, aralash ligandli komplekslar sintezi tobora dolzarb bo'lib bormoqda. Aralash ligandli komplekslar deganda, bitta markaziy metall atomi bilan kamida ikkita turli xil ligand bog'langan birikmalar tushuniladi. Turli xil ligandlarni bir metall ioniga bog'lash orqali uning koordinatsion sferasini va geometriyasini nazorat qilish imkoniyati paydo bo'ladi. Bu esa, o'z navbatida, hosil bo'lgan kompleksning fizik-kimyoviy xossalari (eruvchanligi, barqarorligi, reaksiyaga kirishuvchanligi, magnit va optik xususiyatlari) nozik tarzda boshqarish imkonini beradi.

Biologik sistemalarda metall ionlari ko'pincha bir nechta turli xil biomolekulalar (aminokislotalar, nuklein asoslari, porfirinlar va boshqalar) bilan o'zaro ta'sirlashadi. Aralash ligandli komplekslar bu murakkab o'zaro ta'sirlarni soddalashtirilgan model sistemalarida o'rganish uchun qulay imkoniyat yaratadi. Masalan, metalloproteinlarning faol markazlaridagi koordinatsion muhitni taqlid qilish mumkin.

Aralash ligandli komplekslar o'ziga xos tuzilish va xossalari tufayli kataliz, molekulyar elektronika va boshqa sohalarda qo'llanilish istiqbollari ega bo'lgan yangi materiallar yaratish uchun asos bo'lishi mumkin.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. So'nggi yillarda koordinatsion kimyoda azot donorli ligand sifatida benzotriazol metallorganik karkaslar, ko'p yadroli koordinatsion klasterlar va koordinatsion polimerlar sintezida ideal molekulaga aylandi. 1,2,3-Benzotriazol (Hbta) pirazol, imidazol, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol va tetrazol kabi yaxshi ma'lum bo'lgan geterosiklik birikmalar bilan bir qatorda azollar sinfiga mansubdir [1]. Azot atomlarining geterosiklik halqadagi joylashuv tartibiga ko'ra 1,2,3-triazol va 1,2,4-triazol izomerlari farqlanadi.

Azollar sinfi, jumladan pirazol, imidazol, triazol va tetrazol kabi boshqa geterosiklik birikmalar ham koordinatsion kimyoda keng qo'llaniladi. Ularning ham azot atomlari orqali metall ionlari bilan bog'lanish qobiliyati mavjud bo'lib, turli xil koordinatsion arxitekturalarni yaratishga imkon beradi. 1,2,3-Triazol va 1,2,4-triazolning azot atomlarining joylashuvdagi farq ularning koordinatsion xususiyatlariga ta'sir ko'rsatadi va turli xil metall ionlari bilan har xil turdagi komplekslar hosil qilishiga olib kelishi mumkin [2-7].

Tadqiqot metodologiyasi. Aralash ligandli kompleks birikmalarining sintezi quyidagicha olib borildi. Metall tuzi (0.282 mmol) suvli (2.5 ml) eritmasiga monoetanolamin (MEA, 0.034 g, 0.565 mmol) L (0.1 g, 0.565 mmol) ning etanoldagi (5 ml) eritmasi intensiv aralastirib turilgan holda qo'shildi. Bir haftadan so'ng eritmani xona haroratida sekin bug'latish yo'li bilan ko'k rangli kristall olindi.

Cu(II), Zn(II), Ni(II) va Co(II) tuzlari BTA bilan kompleks birikmalari analogik tarzda sintez qilindi.

Tahlil va natijalar. 2-(1H-Benzotriazol-1-il)sirka kislotasi (BTA) va monoetanolaminning (MEA) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bilan reaksiyasi natijasida $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleks birikmasi sintezi amalga oshirildi. Uning asimmetrik birligida bitta BTA anioni Cu^{2+} kationiga karboksil O atomi bilan koordinatsiyalangan, bitta MEA ligandi metall kationiga ikkita geteroatom (O va N) bilan xelat tarzda bog'langan. Ekvatorial Cu-O va Cu-N bog' uzunliklari mos ravishda 2.029 (1) va 1.980 (2) Å, aksial Cu-O bog' uzunliklari esa sezilarli darajada uzaygan [2.492 (2) Å], bu Jahn-Teller-effekti bilan tushuntiriladi. MEA ligandi gidroksil guruhi va karboksil guruhning koordinatsiyada qatnashmagan O atomi orasida ichkimolekulyar vodorod bog'lari yuzaga kelgan. Molekulararo vodorod bog'lari MEA ligandi amino guruhi karboksil guruhi orasida vujudga kelib, sakkiz a'zoli halqa hosil qilgan $R^2_2(8)$. Molekular triazol halqasi va MEAning metilen guruhlar orasidagi C-H...π bog'lari orqali o'zaro bog'lanib, uch o'lchamli supramolekulyar karkasni hosil qilgan.

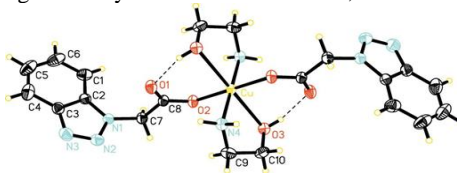
Cu^{2+} kationlari simmetriya markazida joylashgan. Uning ko'pyoqli koordinatsiyasi birmuncha qiyshaygan bo'lib, bunga $\text{N}2\text{O}4$ hosil qilgan oktaedr sababdir. Ushbu oktaedr benzotriazol anionidagi karboksil guruhning o'zaro simmetrik joylashgan ikkita kislorod atomi (O2), MEA ligandlarining ekvatorial tekislikdagi ikkita azot atomlari (N4) va aksial holatdagi MEA ligandlarining xuddi shunday tizimdagi ikkita kislorod atomlari (O3) hisobiga shakllangan. Cu-O(2) va Cu-N(4) bog' uzunliklari mos ravishda 2.029 (1) va 1.980 (2) Å. Aksial Cu-O(3) bog' uzunligi esa 2.492 (2) Å.

MEA ligand neytral tabiatli bo'lib, bidentant N va O-donor atomlari orqali koordinatsiyaga uchraydi va CuNC_2O besh a'zoli tvist konformatsiyadagi xelat halqasini hosil qiladi; O3-C10-C9-N4 torsion burchak 60.3 (3). Benzotriazolning tekis halqa tizimi (N1-N3/C1-C6: chetlanish = 0.0064 Å) metil guruhi C7 atomi bilan koplanar [tekislikdan chetlanish 0.158 (2) Å], karboksil guruh esa bu tekislikka nisbatan deyarli to'g'ri holatda joylashgan [88.0 (2)]. Karboksil guruhning C8-O(1,2) masofasi orasidagi farq (B = 0.036 Å)ni tashkil etadi va monodentant koordinatsiyaga uchraganligini bildiradi, uzun C-O masofa koordinatsiyada O2 atomini ham qamrab oladi.

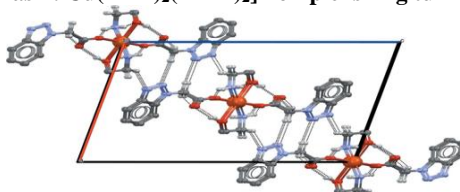
Molekulyar struktura MEA ligandining OH guruhi va koordinatsiyalanmagan karboksilning O atomi orasidagi ichkimolekulyar O3-H3...O1 vodorod bog' hisobiga barqarorlashadi (1-jadval).

Kristall strukturada (I) molekular aminoguruh va karboksil- gidroksil O atom akseptorlarining zanjir hosil qilib [010] parallel holda C7-H7A...O1ⁱⁱⁱ, N4-H4A...O2ⁱⁱ va N4-H4B...O3ⁱⁱⁱ vodorod bog'lari yordamida bog'langan (1-jadval, 2-rasm). Aralash zanjirlar C9-H9A...N3^{iv} vodorod bog'lari orqali qavatlar hosil qilib (101)ga parallel joylashgan (2-rasm). Triazol halqasi C-H qo'shimcha bog'lari va MEAning metilen guruhlar orasidagi o'zaro ta'sir uch o'lchamli supramolekulyar qurshovni shakllantirgan. Ichkimolekulyar vodorod bog'lari uzlukli chiziqlar shaklida ko'rsatilgan (1-rasm). Ellipsoidlarning siljishi 25% ehtimollik bilan tasvirlangan. Cu-O3 bog' uzunligi 2.492 (2) Å, Yan-Teller chetlanishi tipida tasvirlangan.

$[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleksining molekulyar va kristall tuzilishi 1,2-rasmda keltirilgan.



1-rasm. $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ kompleksining tuzilishi



2-rasm. Kompleksning kristallda b o'q bo'ylab taxlanishi

O va N atomlariga bog'langan vodorod atomlarining holatlari esa Fur'ye farqiga kўra joylashdir va masofani yumshoq chegaralash usulida gidroksil guruh uchun 0,82 Å, birlamchi amin guruh uchun 0,95 Å tarzida aniqlanadi. 2-Jadvalda $[\text{Cu}(\text{BTA})_2(\text{MEA})_2]$ ning asosiy kristallografik ma'lumotlari keltirildi.

1-Jadval

Molekulararo vodorod bog'lari (Å)

D - H...A	D - H	H...A	D...A	D - H...A
-----------	-------	-------	-------	-----------

O3-H3...O1 ^I	0.80(1)	1.86(1)	2.634 (2)	163(3)
N4-H4A...O2 ^{II}	0.89(1)	2.41(2)	3.046 (2)	129(2)
N4-H4B...O3 ^{III}	0.89(1)	2.12(1)	2.973 (2)	161(2)
C7-H7B...O1 ^{III}	0.97	2.53	3.449 (3)	158
C9-H9A...N3 ^{IV}	0.97	2.58	3/345(3)	136

2-Jadval

[Cu(BTA)₂(MEA)₂] ning asosiy kristallografik ma'lumotlar

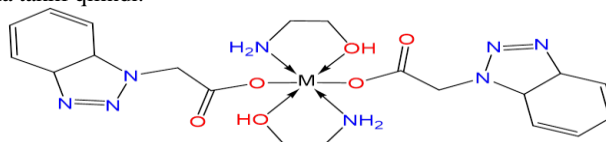
Parametr	Qiymatlar	Parametr	Qiymatlar
Formula	[Cu(C ₈ H ₈ N ₃ O ₂) ₂ (C ₂ H ₇ NO) ₂]	Kristall o'lchami, mm	0.36x0.22x0.12
Molekulyar massa	538.03	T, °K	293
Singoniya	Monoklin	θ, °	0.63
Fazoviy guruh	P-1	Interval h,k,l	-9: 9; -15: 15; -17: 18
a, Å	12.42(5)	Refleks	8833
b, Å	4.84(9)	Sindirish ko'rsatkichi	2444
c, Å	20.69(5)	R _{int}	0.036
β	105.823(3)	F ² ≥2σ (F ²) kriteriy	2444
V, Å ³	1199.80(5)	parametr	173
Z	2	R _{int}	0.031
D _x , g/cm ³	1.514	R ₁ , wR ₂ (I≥2σ (I))	0.033, 0.096, 1.06
μ(CuKα), mm ⁻¹	1.75	Δρ _{min} /max, eÅ ⁻³	0.24, -0.31

Xulosa va takliflar. 2-(1H-Benzotriazol-1-il)-sirka kislotasi (BTA) ning kimyoviy faolligini va koordinatsion hosil bo'lish ehtimolini oshirish maqsadida qo'shimcha ligand monoetanolamin ishtirokida olib borildi. Aralash ligandli kompleks birikmalarning tuzilishi, xossasi va tarkibi fizik-kimyoviy tadqiqotlar natijasida tahlil qilindi.

Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) tuzlari bilan 2-(1H-Benzotriazol-1-il) sirka karboksil guruhning kislorod atomi markaziy atom bilan bog'lanib, ikkita monoetanolamin molekulasini markaziy atom bilan bidentat tarzda koordinatsion bog' hosil qiladi. Tadqiqot natijalari tahliliga ko'ra geterosiklik ligandning ikki molekulasini va bir atom metall atomi bilan bog'lanib monoyadroli kompleks birikmalar hosil qiladi.

Rentgenstrukturaviy tahlil natijasida geterosiklik ligandning BTA ikkita molekulasini metall tuzi tarzda ion bog' orqali bog'lanib, qo'shimcha monoetanolamin ligandi bilan esa bidentat holda metall atomi bilan kompleks birikma hosil qilib, oktaedr tuzilishni hosil qilishi aniqlandi.

Ligand va uning komplekslarini rentgen strukturaviy analiz yordamida o'rganish natijasida aralash ligandli kompleks birikmaning tarkibi BTA:M:MEA = 2:1:2 nisbatda ekanligi aniqlandi. Ushbu tadqiqot asosida sintez qilingan kompleks birikmaning tuzilishi quyidagicha taklif qilindi:



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

ADABIYOTLAR

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.