

N-(1H-1,2,4-triazol-il) asetamidni Cu (II) xlorid bilan kompleks birikmasining sintezi

Zilola Mirzakarim qizi Chalaboyeva
Surayyo Razzoqovna Razzoqova
Shahnoza Abduxalilovna Kadirova
O'zMU
Zuxra Ziyatovna Yaxshiyeva
JDPU

Annotatsiya: N-(1H-1,2,4-triazol-il) asetamidning Cu (II) xlorid bilan kompleks birikmasining sintez usuli 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 ikkinchi azot va asetamid guruhidagi kislorod atomlari orqali koordinatsiyaga uchrashi aniqlandi.

Kalit so'zlar: asetamid, xlorid, kompleks birikma, sintez

Synthesis of N-(1H-1,2,4-triazol-yl) acetamide complex with Cu(II) chloride

Zilola Mirzakarim kizi Chalaboyeva
Surayyo Razzokovna Razzokova
Shahnoza Abdukhalilovna Kadyrova
UzNU
Zukhra Ziyatovna Yakhasyeva
JSPU

Abstract: The synthesis method of the complex compound of N-(1H-1,2,4-triazol-yl)acetamide with Cu (II) chloride was developed, and the composition and structure of the synthesized complex compounds were studied using modern physicochemical methods. It was found that the ligand is coordinated through the second nitrogen in the triazole ring and oxygen atoms in the acetamide group in the reactions of 3-amino-1,2,4-triazole complex formation.

Keywords: acetamide, chloride, complex compound, synthesis

Kirish. Kompleks birikmalar tabiatda keng tarqalgan birikmalar. Biologik jarayonlarda katta muhim ahamiyatga ega bo'lgan triazollar bir - biridan tarkibiga

kirgan azotning joylashuviga yoki o‘rinbosarlar gruppasi bilan, shuningdek, chetdagi uglerodga birikkan ligandlari bilan farq qiladi. [1].

Tarkibida azot tutgan geterosiklik birikmalar ichida 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 sifatida, tibbiyotda antimikotik 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 katta ahamiyatga ega.

Bundan tashqari triazolning hosilalari turli ta’sirga ega biologik faol moddalar sifatida, optik parlatgichlar, platsifikatorlar, korroziya ingibitorlari, gerbitsidlar va katalizatorlar ishlab chiqarish uchun oraliq moddalar sifatida organomettalik komplekslarda ligandlar sifatida ishlatiladi [3-7]. Ushbu tadqiqotning maqsadi ligand sifatida N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamidni o‘z ichiga olgan yangi kompleksni sintez qilish, tuzilishi va xususiyatlarini o‘rganishdir.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili (Literature review). Adabiyot ma'lumotlari tahlili shuni ko‘rsatadiki, koordinatsion birikmalarning ligandlari sifatida N-1H-1,2,4-triazol-3-il asetamid asosidagi biometall kompleks birikmalarini tuzilishi va xossalari yetarlicha o‘rganilmagan. Shu sababli, 3-amino-1,2,4-triazol hosilalarining xossalari, tuzilishini va ulardan yangi moddalarni sintez qilish usullarini ishlab chiqish amaliy va nazariy jihatdan ahamiyatlidir.

Nukleofil markazlarga ega bo‘lgan 3-amino - 1,2,4 - triazolning atsillangan hosilalari ham amaliy ham fundamental kimyo uchun ahamiyatlidir. 3-amino-1,2,4-triazol atsillanganda uning metall ionlariga koordinatsiyalanish qobiliyatini oshiradi va barqaror kompleks birikmalarining hosil bo‘lishini ta’minlaydi. 3-amino-1,2,4-triazolning atsil guruh tutgan hosilalarining koordinatsion qobiliyatlari va xossalari o‘rganish maqsadida oraliq metallning tuzlari bilan har xil sharoitlarda sintez reaksiyalari olib borildi.

Tadqiqot metodologiyasi (Research Methodology). Tadqiqotlar asosida N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamid bilan mis (II) xloridning spirtli eritmada kompleks hosil qilish usuli ishlab chiqildi va yangi kompleks sintez qilindi. Fizik-kimyoviy tadqiqotlar yordamida sintez qilingan kompleks birikmaning tarkibi va tuzilishi, element, SEM-EDX, termik, rentgen struktur analizlar, IQ - spektroskopiya, kvant - kimyoviy hisoblashlar orqali o‘rganildi.

Tahlil va natijalar (Analysis and results). N-(1H-1,2,4-triazol - 3-il) asetamid ma’lum metod yordamida 3-amino - 1,2,4 - triazol asetamid va sirka anhidrid ishtirokida spirt eritmasida sintez qilindi [8]. Unum 90% ni tashkil etdi. $T_{\text{suyq}} = 78-79^{\circ}\text{C}$.

$[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ kompleksining sintezi uchun (0,001 mol) Cu (II) xloridning suvli eritmasiga (0,002mol) ligand N-1H-1,2,4 - triazol - 3 - il ning spirtli eritmasidan

M:L 1:2 mol nisbatda aralastirildi, eritma muhiti (pH=7). Reaksiya 1 soat davomida 70°C haroratda magnitli aralastirgichda aylantirib qo'yildi. Tuz eritmasi och ko'krangdan to'q yashil ranga o'zgardi. Hosil bo'lgan eritma kristallanishi uchun olib qo'yildi. Oradan 4 kun o'tgandan so'ng to'q yashil rangli kristallar tushdi. Mahsulot unumi 82%. $T_{\text{suyq}} = 146-147^{\circ}\text{C}$. 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

N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamid va $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ kompleks birikmasining suyuqlanish temperaturasi qiymatlari va element tahlil natijalari

№	Tarkibi	Rangi	%	$T_s, ^{\circ}\text{C}$	Brutto formula	Hisoblangan/Topilgan			
						C	H	N	M
1	L	Oq	90	78-79	$\text{C}_4\text{N}_4\text{H}_6\text{O}$	38,1/39,1	4,76/4,26	44,4/42,9	
2	$[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	Yashil	82	146-147	$\text{CuC}_8\text{N}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cl}_2$	22,7/23,3	3,78/3,84	26,5/27,2	15,1

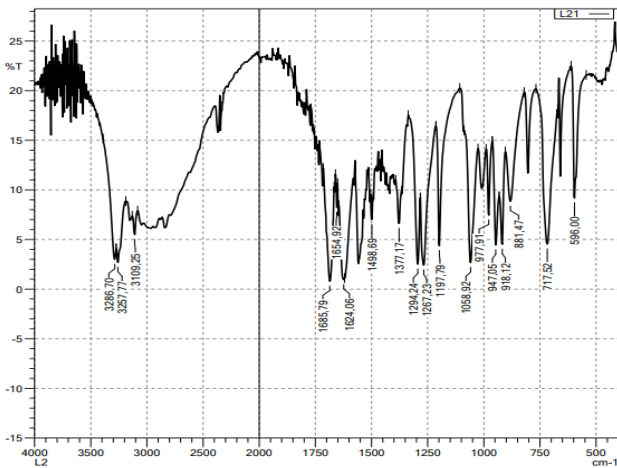
Ligandning markaziy atom bilan koordinatsiya markazlarini aniqlash maqsadida sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ-spektrlari o'rganildi [9]. Ligand N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamidning IQ-spektrida 1624 cm^{-1} sohalarida $\nu(\text{C}=\text{N})$ guruhining valent tebranishlarga tegishli yutilish chiziqlarini namoyon qildi. Kompleks birikmalarda $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{N})$, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{NH})$ funksional guruhlarining simmetrik va assimetrik valent tebranishlariga tegishli bo'lgan yutilish sohalarida ligandnikiga nisbatan o'zgarishlar kuzatildi. N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamidning metall atomiga koordinatsiyalanishi natijasida $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ guruhlarining xarakterli chiziqlarida 29 va 13 cm^{-1} farq bilan siljishi kuzatildi. Kompleks birikmalarimizda ligand spektrida ko'zatilmagan $\nu(\text{M}-\text{N})$ va $\nu(\text{M}-\text{O})$ bog'larining tebranishiga tegishli bo'lgan 606 va 457 cm^{-1} sohalarida yangi yutilish chiziqlarining hosil bo'lishi, triazol halqasidagi ikkinchi azot va asetamid guruhidagi kislorod atomlari orqali koordinatsiyaga uchrashganligini ko'rsatadi. N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamid bilan kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasi, metall atomi liganddagi ikkinchi azot atomi va asetamid guruhidagi kislorod orqali koordinatsiyaga uchrashi to'g'risidagi nazariy ehtimollik qilinganligi keltirilgan. Ligandning metall ionlariga koordinatsiyaga uchrashi halqadagi ikkinchi azot atomi va asetamid guruhidagi kislorod orqali amalga oshishi tasdiqlandi. Birikmalarining IQ-spektri natijalari 1- jadvalda keltirilgan:

1- jadval

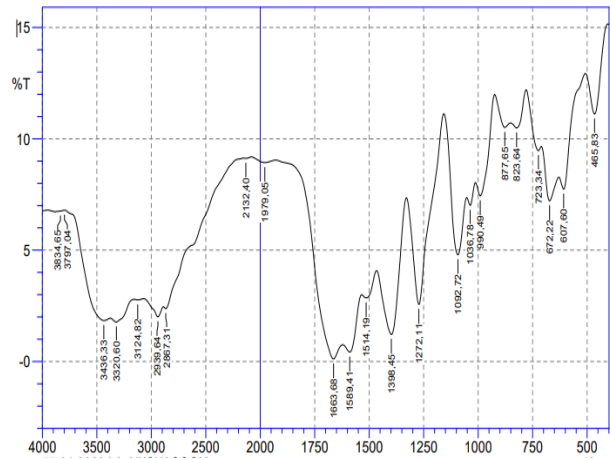
N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamid va $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ kompleks birikmalar IQ-spektrlarining tahlil natijalari

Tebranish turi	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{N}$	$\nu\text{C}-\text{H}$	$-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$	νNH	$\delta\text{C}-\text{H}$	δNH	$\nu\text{M}\rightarrow\text{O}$	$\nu\text{M}\rightarrow\text{N}$
L	1624	1277	2850 3109	1654	3286	1498	717 881	-	-
$[\text{Cu}(\text{L})_2]$	1595	1278	2869,	1667	3278	1516	733	606	457

(H ₂ O) ₂ Cl ₂		2941			872	
---	--	------	--	--	-----	--



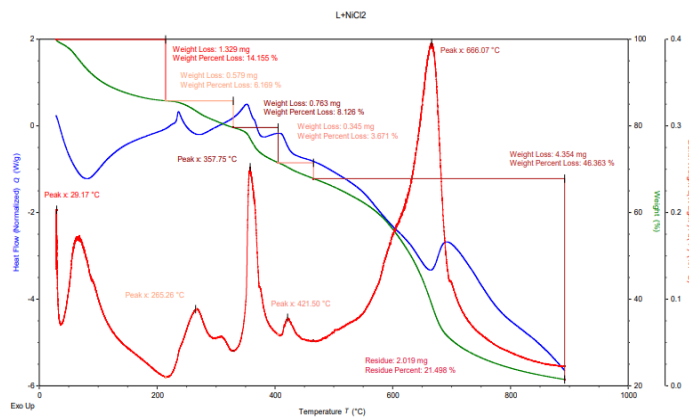
A



B

1 (A, B) - rasm: N-(1H-1,2,4-triazol-3-il)asetamid va [Cu(L)₂(H₂O)₂]Cl₂ kompleks birikmalarining IQ-spektroskopiyasi

Moddalarning termik tahlili 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 foizlarda massa yo‘qotilishi keltirilgan [10]. Termik analiz natijasida kompleksning parchalanishini va suyuqlanishini, ligandning koordinatsiyalanishi, komplekslarning termoliz jarayonidagi oxrigi mahsulotlar aniqlandi (3-jadval).



2 - rasm: [Cu(L)₂(H₂O)₂]Cl₂ kompleks birikmasining termogrammasi

Sintez qilib olingan [Cu(L)₂(H₂O)₂]Cl₂ kompleks birikmasining termik analizi 20°C dan 1000°C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida amalga oshirildi (2-rasm). Umumiy parchalanish 50-780° C bo‘lgan oralig‘larda kuzatildi. Dastlab 40-230°C oralig‘ida 1,329 mg, ya'ni 14,155 % massa yo‘qotilgan va ekzotermik effekt kuzatildi. Bundan kompleks birikma tarkibida suv molekularining borligi aniqlandi. Intensiv massa yo‘qotilishi 230-470°C oralig‘ida 1,687 mg, ya'ni 17,966 % ni tashkil etdi va ekzotermik effekt kuzatildi. 470-880°C 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. 880°C dan keyin o'zgarish kuzatilmadi.

3-Jadval

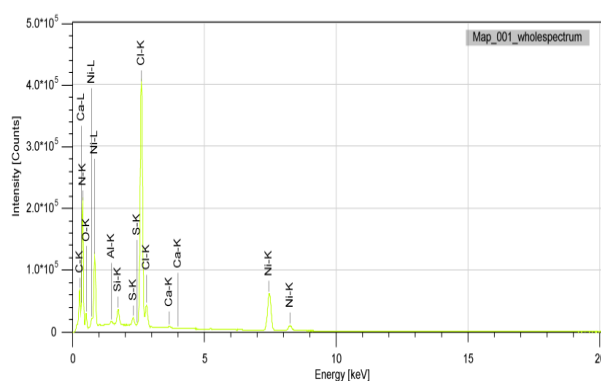
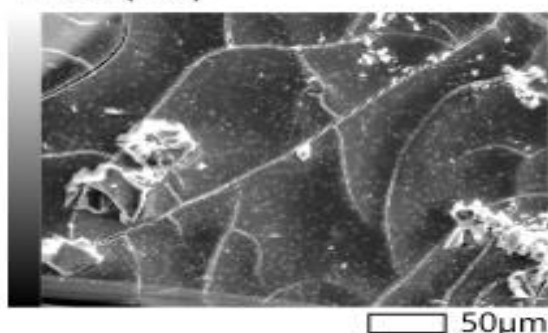
Sintez qilingan komplekslarning termik tahlil natijalari

Birikma	Termoeffekt Temperatura	Termoeffekt Tabiati	Yo'qotilgan massa		Termoliz maxsuloti tarkibi
			Topilgan, %	Hisoblangan, %	
[Cu(L) ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	40-230 °C	Ekzo	78,504	79,103	CuO 21,496 %
	230-470 °C	Ekzo			

Hosil bo'lgan komplekslarni SEM yordamida o'rganish. Yangi hosil qilingan komplekslarni skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) yordamida o'rganildi (3-rasm). Tahlil natijasida hosil bo'lgan kompleks birikmalardagi uglerod, kislorod, azot, xlor va metallarning miqdorlari aniqlandi. SEM natijasida olingan ma'lumotlar asosida ligand bilan metall ionlarining koordinatsiyalanishi tufayli ligandlar mikrostrukturasi o'zgarishi kuzatildi. Ko'plab metall cho'qqilar qayd qilishi orqali kompleks hosil bo'lganligi isbotlandi.

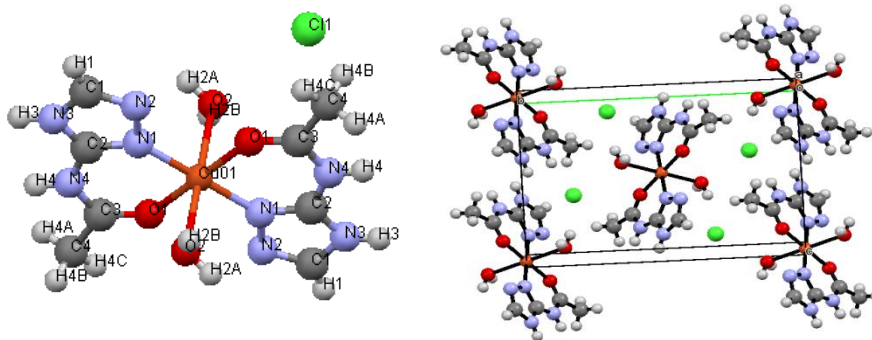
Sintez qilingan ligand va komplekslardagi elementlarning miqdorlari SEM-ED metodi yordamida analiz qilindi [11]. Analizdan olingan ma'lumotlarda kompleks tarkibidagi elementlar massalarining foiz nisbati aniqlandi. Bu esa komplekslarning brutto formulasini keltirib chiqarish imkonini berdi. Keltirilgan formulalarga asoslanib komplekslarning tarkibi aniqlandi.

IMG1(1st)



3 - расм: [Cu(L)₂(H₂O)₂]Cl₂микроструктураси

Rentgenstrukturaviy tahlil usuli yordamida N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamid asosida Cu (II) xlorid bilan olingan yangi kompleks birikmaning tuzilishi aniqlandi [12]. Kompleks tuzilishining rentgen tuzilishi tahlilining asosiy kristallografik parametrlari va xarakteristiklari quyidagicha: tarkibi CuC₈N₈H₁₆O₄Cl₂, M_r = 422,85 g/mol, kristall formasi monoklinik, fazoviy guruhi P2, a = 6.0595(3) Å, b = 14.2956(7) Å, c = 9.4762(3), α = 90°, β = 93.275(4)°, γ = 90°, Z = 4.



4-rasm. $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ kompleksining kristallografik strukturasi

Kompleksning tuzilishida organik ligand molekulasida triazol halqasidagi azot N2 bilan koordinatsiyalanib mis atomi orasida ko‘prik vazifasini bajaradi, asetil guruhidagi kislorod hisobiga koordinatsiyalanish markazi hosil bo‘ladi (4-rasm).

Xulosa. N-(1H-1,2,4-triazol-3-il) asetamidning Cu (II) xlorid bilan yangi kompleks birikmasi sintez qilish usuli ishlab chiqildi va suvda yaxshi eriydigan metalokompleksi olindi. O‘tkazilgan fizik-kimyoviy tadqiqot natijalari asosida sintez qilingan kompleks birikmalarda metall ioni ligand molekulasida bilan triazol halqasidagi ikkinchi azot va asetamid guruhidagi kislorod atomlari orqali koordinatsiyaga uchraganligi aniqlandi. Sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibi va tuzilishining element, termik, skanerlovchi elektron mikroskop, rentgenstruktur hamda IQ-spektroskopik tahlil natijalariga asosan kompleksning tarkibi $[\text{Cu}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ formulaga to‘g‘ri kelishi aniqlandi.

Foydalanilgan 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 N1-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. Ju-Yan Liu, Qian Wang, Li-Jun Zhang, Bin Yuan, Yao-Yao Xu, Xin Zhang, Cong-Ying Zhao, Dan Wang, Yue Yuan, Ying Wang, Bin Ding, Xiao-Jun Zhao, and Min Min Yue . Anion-Exchange and Anthracene-Encapsulation within Copper(II) and Manganese(II)-Triazole Metal–Organic Confined Space in a Single Crystal-to-Single Crystal Transformation Fashion. *Inorganic Chemistry* 2014, 53 (12) , 5972-5985.
4. Sergiy I. Vasylevs’kyi, Ganna A. Senchyk, Andrey B. Lysenko, Eduard B. Rusanov, Alexander N. Chernega, Julia Jezierska, Harald Krautscheid, Konstantin V. Domasevitch, and Andrew Ozarowski . 1,2,4-Triazolyl-Carboxylate-Based MOFs

Incorporating Triangular Cu(II)-Hydroxo Clusters: Topological Metamorphosis and Magnetism. *Inorganic Chemistry* 2014, 53 (7) , 3642-3654.

5. Quan-Guo Zhai,, Xiao-Yuan Wu,, Shu-Mei Chen,, Can-Zhong Lu, and, Wen-Bin Yang. Construction of Cd/Zn(II)-1,2,4-Triazolate Coordination Complexes via Changing Substituents and Anions. *Crystal Growth & Design* 2006, 6 (9) , 2126-2135.

6. Nonglak Khunoad, Nuttaporn Krittametaporn, Soraya Pornsuwan, Palangpon Kongsaree, Serhiy Demeshko, Preeyanuch Sangtrirutnugul. Self-assembled Cu(II) cluster from aerobic oxidation of Cu(I)Br with tris(triazolyl)methanol. *Inorganica Chimica Acta* 2019, 488 , 141-144.

7. X.-D. Fang, L.-B. Yang, A.-N. Dou, A.-X. Zhu, Q.-Q. Xu. Structure and Photocatalytic Properties of a 3D Zinc(II) Triazolate Coordination Polymer Combining Hydroxyl and Formate Anions as the Auxiliary Coligands. *Journal of Structural Chemistry* 2018, 59 (6) , 1450-1455.

8. M.I.Barmin., V.P.Kartavykh., E.A.Korolev., I.D.Tugai., A.N.Grebenkin., V.V.Mel'nikov. Acylation of Amino-1,2,4-triazoles. *Russian Journal of General Chemistry* 71, 557-566 (2001)

9. А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федупина Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ СПбГЛТА 2007. Ст-16.

10. Шаталова Т.Б., Шляхтин О.А., Веряева Е. Методы термического анализа. - Москва: 2011

11. Л.Б.Калмқков, Н.Е.Дмитриева., Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ неорганических материалов. - Москва: 2017

12. С.П.Богданов. Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов. – Санкт – Петербург

13. Z. Yakhshieva, R. Kalonov, D. Kaigorodov, E. Kalinin, S. Chepur, E. Ivchenko, O. Mustaev. Problems of the Biomedical Technologies Development and Directions for their Solution // *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering* Submitted: 2021-05-10 ISSN: 2296-9845, Vol. 53, pp 1-9 Accepted: 2021-05-11 © 2021 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland.

14. Yakhshieva Z.Z., U.T. Ahmadjonova, Yo.T.Ahmadjonova. Technogenic Transformations of the Aidar-Arnasay Lake System and their Geological Consequences.//*Annals of the Romanian Society for Cell Biology*, (2021) P.2912-2916.

15. Qutlimurotova N., Mahmadiyev S., Smanova Z., Yakhshiyva Z., Tursunkulov Z. Amperometric determination of cerium (III) using 2,7-dinitrozo-1,8-

dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid solution// PERIODICO TCHE QUIMICA. Vol.17, No 36 2020, pp736-745.

16. Yakhshieva Z, Abdurakhmonov B., Kalonov R. Apoplication Of Oxyazo Compounds In The Definition Of The ion Bi(V)// European Journal of Molecular & Clinical Medicine. №7. P.1058-1066.