2-(1H-BENZOTRIAZOL-1-IL) SIRKA KISLOTASI VA MONOETANOLAMIN ASOSIDA ARALASH LIGANDLI KOMPLEKS BIRIKMALARNING TUZULISHINI RSA YORDAMIDA O`RGANISH

Robiya Mirzayeva
O`zbekiston Milliy universiteti Umumiy va noorganik Kimyo kafedrasi magistranti
E-mail: mirzayevarobiya052@gmail.com
Tel:(99)5589319
Guloy Alieva
O`zbekiston Milliy universiteti Umumiy va noorganik Kimyo kafedrasi dotsent v.b.
E-mail: alieva.guloy@mail.ru
Tel: (91)9842080
Shaxnoza Kadirova
O`zbekiston Milliy universiteti Kimyo fakulteti dekani,
E-mail: shakhnoza.chem@gmail.com
Tel: (93)3850616

Annotation. Mixed-ligand complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn salts based on 2-(1H-benzotriazol-1-yl)acetic acid and monoethanolamine were synthesized. The structure of the synthesized complex compounds was studied using modern methods of quantum chemistry and X-ray structural analysis.

Key words. 2-(1H-benzotriazol-1-yl)acetic acid, monoethanolamine, 3d-metals, ligand, coordination bond, structure.

Аннотация. Синтезированы смешаннолигандные комплексные соединения солей Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn на основе 2-(1H-бензотриазол-1-ил)уксусной кислоты и моноэтаноламина. Строение синтезированных комплексных соединений изучено с использованием современных методов квантовой химии и рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова. 2-(1H-бензотриазол-1-ил)уксусная кислота, моноэтаноламин, 3d-металлы, лиганд, координационная связь, структура.

Annotatsiya. Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn tuzlarining 2-(1H-Benzotriazol-1-il) sirka kislotasi va monoetanolamin asosida aralash ligandli kompleks birikmalari sintez qilingan. Sintez qilingan kompleks birikmalarning tuzilishi zamonaviy kvant-kimyoviy usullar va rentgen tuzilish tahlil yordamida o`rganilgan.

**Kalit so`zlar.** 2-(1H-benzotriazol-1-il) sirka kislotasi, monoetanolamin, 3d-metallar, ligand, koordinatsion bog`, struktura.

Kirish.

Koordinatsion birikmalar kimyosida “tarkib-tuzilish-xossa” orasidagi qonuniyatlarni o`rganish asosiy vazifalardan hisoblanadi. Olingan ma`lumotlar esa

ISSN 3030-3907

oldindan belgilangan ma`lum bir xususiyatli, tarkib va tuzilishli, hamda boshqa muhim xossali yangi kimyoviy moddalarni maqsadli yo`naltirilgan holda topish va ularni sintez qilish uchun muhimdir. Bu o`z navbatida koordinatsion birikmalarning amaliy qo`llanilishi doirasini aniqlab beradi.

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Benzotriazol hosilalarini sintez qilish uchun yangi va samarali metodika ishlab chiqilgan. Sintez qilingan barcha birikmalarning tuzilishi suyuqlanish harorati, infraqizil (IQ-) va proton yadro magnit rezonansi (^{1}H YaMR) spektroskopiyasi yordamida batafsil o`rganilgan [1]. So`nggi yillarda, besh a`zoli geterotsikllarning koordinatsion birikmalari kimyosida ularning tarkibini aralash ligandli kompleks birikmalar hisobiga murakkablashtirish tendensiyasi kuzatilmoqda. Ushbu komplekslarning sinteziga bo`lgan qiziqish, ularni biologik sistemalarda sodir bo‘ladigan jarayonlarni modellashtirishda qo`llash imkoniyati bilan izohlanadi [2]. Bu holat, ayniqsa, tibbiyotda qo`llaniladigan biologik faol xususiyatga ega moddalar uchun muhim ahamiyat kasb etadi. Ma’lumki, benzotriazol hosilalari keng diapazondagi biologik ta`sirga ega bo`lib, ular depressiyaga, gijjaga va saratonga qarshi xossalarni namoyon etadi. 2-(1H-benzotriazol-1-il) sirka kislotasi d-elementlarning turli ionlari bilan koordinatsion birikmalar hosil qilish qobiliyatiga ega. Metallarning aralash ligandli kompleks birikmalarini o`rganish va ularning kimyoviy tuzilishini tadqiq qilish zamonaviy koordinatsion kimyoning dolzarb masalalaridan biri hisoblanadi.

- Tadqiqot metodologiyasi. Ishdan maqsad 2-(1H-benzotriazol-1-il) sirka kislotasi va monoetanolamin Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn tuzlari bilan aralash ligandli kompleks birikmalarini sintez qilish hamda olingan komplekslarning tarkibi va tuzilishini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar bilan o`rganilgan. $[Cu(L)_2(MEA)_2]$ kompleksining molekulyar va kristall tuzilishini rentgen strukturaviy analiz yordamida isbotlangan.

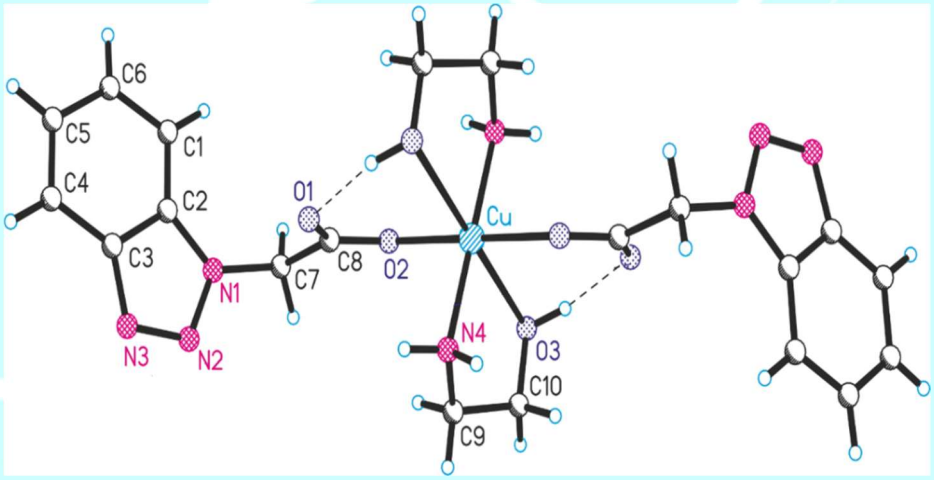
Metall tuzi (0.282 mol) suvli (2.5 ml) eritmasiga monoetanolamin (MEA, 0.034 g, 0.565 mol) L (0.1 g, 0.565 mol) ning etanoldagi (5 ml) eritmasi intensiv aralashtirib turilgan holda qo`shildi. Hosil bo‘lgan kompleksni xona haroratida sekin bug`latish yo`li bilan ko`k rangli kristall olindi. Mahsulot unumi 85 %

- Tahlil va natijalar. 1,2,3-Benzotriazol molekulasidan farqli ravishda 1-Asetil-1,2,3-benzotriazol molekulasida qo`shimcha koordinatsion bog` hosil qilish imkoniyatlari paydo bo`ladi, ya`ni kompleks hosil bo`lishida kislorod atomlari ham qatnashadi. 2-(1H-Benzotriazol-1-il)sirka kislotasi (L; $C_8H_7N_3O_2$) va monoetanolaminning (MEA; C_2H_7NO) $CuCl_2{\cdot}2H_2O$ bilan reaksiyasi natijasida $[Cu(C_8H_6N_3O_2)_2(C_2H_7NO)_2]$ yoki $[Cu(L)_2(MEA)_2]$ kompleks birikmasi sintezi amalga oshirildi. Uning asimmetrik birligida bitta L anioni Cu^{2+} kationiga karboksil O atomi bilan koordinatsiyalangan, bitta MEA ligandi metall kationiga ikkita

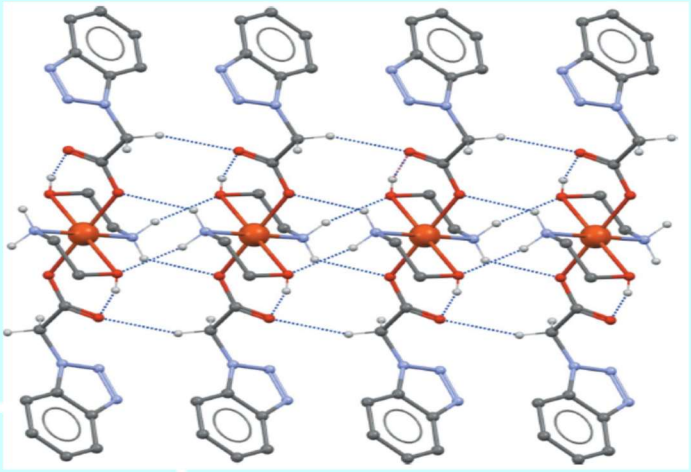
ISSN 3030-3907

geteroatom (O va N) bilan xelat tarzda bog`langan [3]. Ekvatorial Cu-O va Cu-N bog` uzunliklari mos ravishda 2.029 (1) va 1.980 (2) A°, aksial Cu-O bog` uzunliklari esa sezilarli darajada katta [2.492 (2) A°], bu Yan–Teller effekti tufayli yuzaga keladi. MEA ligandi gidroksil guruhi va karboksil guruhning koordinatsiyada qatnashmagan O atomi orasida ichkimolekulyar vodorod bog`lari yuzaga kelgan. Molekulalararo vodorod bog`lari MEA ligandi amino guruhi karboksil guruhi orasida vujudga kelib, sakkiz a`zoli halqa hosil qilgan $R^{22}(8)$. Molekulalar triazol halqasi va MEAning metilen guruhlari orasidagi C-H···π bog`lari orqali o`zaro bog`lanib, uch o`lchamli supramolekulyar karkasni hosil qilgan.[4]

Ichkimolekulyar vodorod bog`lari uzlukli chiziqlar shaklida ko`rsatilgan (2-rasm). Ellipsoidlarning siljishi 25% ehtimollik bilan tasvirlangan. Cu-O3 bog` uzunligi 2.492 (2) A°ga uzayishi, Yan-Teller effekti hisobiga yuzaga keladi. 1-Rasmda trans-bis(2-(1H)-Benzotriazol-1-il)sirka kislota) bis(monoetanolamin) mis(II) kompleksining tuzilishi keltirilgan. Kompleksning tuzilishi $[Cu(MEA)_2(L)_2]$ tarkibdan iborat.

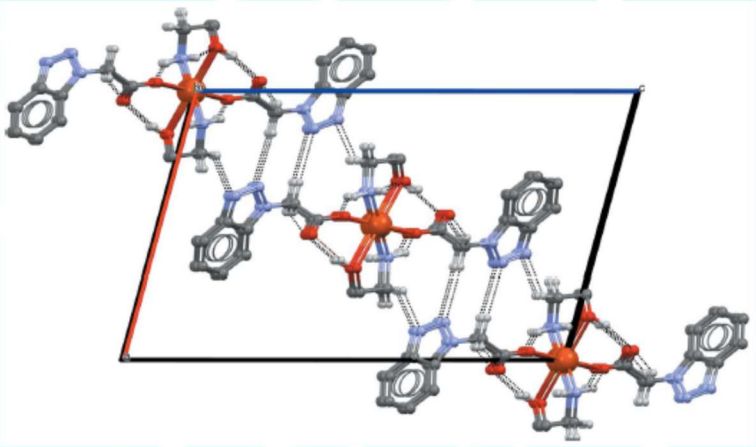


1-Rasm. $[Cu(L)_2(MEA)_2]$ kompleksning tuzilishi.



2-Rasm. $[Cu(MEA)_2(L)_2]$ molekulyar tuzilishi.

ISSN 3030-3907



3-Rasm. Kompleksning kristallda b o`q bo`ylab taxlanishi.

Cu^{2+} kationlari simmetriya markazida joylashgan. Uning ko`pyoqli koordinatsiyasi birmuncha qiyshaygan bo`lib, bunga N_2O_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) A°. Aksial Cu-O(3) bog` uzunligi esa 2.492 (2) A° [5, 112-122 b].

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 A°) metil guruhi C7 atomi bilan koplanar [tekislikdan chetlanish 0.158 (2) A°], 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 A°)ni tashkil etadi va monodentat 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 (2-rasm, 1-jadval).

Kristall strukturada (I) molekulalar aminoguruh va karboksil- gidroksil O atom akseptorlarining zanjir hosil qilib [010] parallel holda C7-H7A···O1^{iii}, N4-H4A···O2^{ii} va N4-H4B···O3^{ii} vodorod bog`lari yordamida bog`langan (2- jadval, 2-rasm). Aralash zanjirlar C9-H9A···N3iv vodorod bog`lari orqali qavatlar hosil qilib (101)ga parallel joylashgan. Triazol halqasi C-H qo`shimcha bog`lari va MEAning metilen guruhlari orasidagi o`zaro ta`sir (H···Cg = 2.88, C-H···Cg = 140, 32x, 12 + y, 32 z) uch o`lchamli supramolekulyar qurshovni shakllantirgan [6, 274 b].

ISSN 3030-3907

1-jadval

Molekulaning bog` uzunliklari

Bog`	d, Å	Bog`	d, Å
Cu—N4	1.9798 (18)	C7—H7B	0.9700
Cu—O2	2.0292 (12)	C3—C2	1.383 (3)
Cu—O2i	2.0293 (12)	C3—C4	1.413 (4)
Cu—O3i	2.4917 (15)	C2—C1	1.378 (3)
O2—C8	1.270 (2)	C10—C9	1.494 (3)
O3—C10	1.424 (3)	C10—H10A	0.9700
O3—H3	0.802 (10)	C10—H10B	0.9700
O1—C8	1.234 (2)	C9—H9A	0.9700
N1—N2	1.349 (3)	C9—H9B	0.9700
N1—C2	1.355 (3)	C1—C6	1.383 (4)
N1—C7	1.449 (2)	C1—H1	0.9300
N4—C9	1.470 (3)	C4—C5	1.356 (5)
N4—H4A	0.885 (10)	C4—H4	0.9300
N4—H4B	0.887 (10)	C6—C5	1.380 (5)
N3—N2	1.305 (3)	C6—H6	0.9300
N3—C3	1.363 (3)	C5—H5	0.9300
C7—C8	1.530 (3)		

2-jadval

Molekulalararo vodorod bog`lari (A°)

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^{ii}	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

O va N atomlariga bog`langan vodorod atomlarining holatlari esa Fure farqiga ko`ra joylashtirildi va masofani yumshoq chegaralash usulida gidroksil guruh uchun 0,82 A°, birlamchi amin guruhi uchun 0,95 A° tarzida aniqlashtirildi. 3-Jadvalda $[Cu(MEA)_2(L)_2]$ ning asosiy kristallografik ma`lumotlari keltirildi [7,8].

3-jadval

$[Cu(MEA)_2(L)_2]$ ning asosiy kristallografik ma`lumotlar

Parametr	Qiymatlar	Parametr	Qiymatlar
$[Cu(MEA)_2(L)_2]$			

ISSN 3030-3907

Formula	$[Cu(C_8H_6N_3O_2)_2(C_2H_7NO)_2]$	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)	$R_{инт}$	0.036
B	105.823(3)	$F^2 \geq 2\sigma$ (F^2) kriteriy	2444
V, $Å^3$	1199.80(5)	parametr	173
Z	2	R_{int},	0.031
D_x, g/sm^3	1.514	R_1, $wR_2(I>2\sigma(I))$	0.033, 0.096, 1.06
$\mu(CuK_\alpha)$, mm^{-1}	1.75	$\Delta\rho_{min/max}$, $eÅ^{-3}$	0.24, -0.31

Kristall strukturaning parametrlari 4-jadvalda keltirilgan. C atomiga bog`langan vodorod atomlari hisoblangan holda turli holatlarga qo`yilib, aromatik va metilen vodorod atomlari sifatida harakatlanuvchi atomlar mos ravishda C-H = 0.93 va 0.97 A° tarzida aniqlashtirildi va $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$.

4-jadval

Molekulaning valent burchaklari

Burchak	ω,grad	Burchak	ω, grad
N4i—Cu—N4	180.0	N3—C3—C4	130.7 (3)
N4i—Cu—O2	90.08 (6)	C2—C3—C4	120.1 (2)
N4—Cu—O2	89.92 (6)	N1—C2—C3	104.13 (18)
N4i—Cu—O2i	89.92 (6)	N1—C2—C1	132.9 (2)
N4—Cu—O2i	90.08 (6)	C3—C2—C1	122.9 (2)
O2—Cu—O2i	180.0	O3—C10—C9	111.30 (18)
C8—O2—Cu	123.91 (12)	O3—C10—H10A	109.4
C10—O3—H3	107.8 (19)	C9—C10—H10A	109.4
N2—N1—C2	109.84 (17)	O3—C10—H10B	109.4
N2—N1—C7	120.00 (17)	C9—C10—H10B	109.4
C2—N1—C7	129.44 (18)	H10A—C10—H10B	108.0

ISSN 3030-3907

C9—N4—Cu	111.72 (13)	N4—C9—C10	110.35 (18)
C9—N4—H4A	113.6 (19)	N4—C9—H9A	109.6
Cu—N4—H4A	110 (2)	C10—C9—H9A	109.6
C9—N4—H4B	106.4 (17)	N4—C9—H9B	109.6
Cu—N4—H4B	109.1 (18)	C10—C9—H9B	109.6
H4A—N4—H4B	106 (3)	H9A—C9—H9B	108.1
N2—N3—C3	107.5 (2)	C2—C1—C6	115.6 (3)
N1—C7—C8	111.94 (16)	C2—C1—H1	122.2
N1—C7—H7A	109.2	C6—C1—H1	122.2
C8—C7—H7A	109.2	C5—C4—C3	116.9 (3)
N1—C7—H7B	109.2	C5—C4—H4	121.5
C8—C7—H7B	109.2	C3—C4—H4	121.5
H7A—C7—H7B	107.9	C5—C6—C1	122.4 (3)
N3—N2—N1	109.23 (18)	C5—C6—H6	118.8
O1—C8—O2	126.26 (17)	C1—C6—H6	118.8
O1—C8—C7	119.79 (16)	C4—C5—C6	122.0 (3)
O2—C8—C7	113.94 (17)	C4—C5—H5	119.0
N3—C3—C2	109.3 (2)	C6—C5—H5	119.0
N2—N1—C7—C8	−86.8 (2)	C7—N1—C2—C1	8.5 (4)
C2—N1—C7—C8	82.4 (3)	N3—C3—C2—N1	0.9 (2)
C3—N3—N2—N1	−0.6 (3)	C4—C3—C2—N1	−179.9 (2)
C2—N1—N2—N3	1.2 (2)	N3—C3—C2—C1	−178.9 (2)
C7—N1—N2—N3	172.31 (19)	C4—C3—C2—C1	0.3 (3)
Cu—O2—C8—O1	16.3 (3)	Cu—N4—C9—C10	50.9 (2)
Cu—O2—C8—C7	−162.68 (14)	O3—C10—C9—N4	−60.3 (3)
N1—C7—C8—O1	−3.5 (3)	N1—C2—C1—C6	179.8 (2)
N1—C7—C8—O2	175.61 (17)	C3—C2—C1—C6	−0.4 (3)
N2—N3—C3—C2	−0.2 (3)	N3—C3—C4—C5	179.0 (3)
N2—N3—C3—C4	−179.3 (3)	C2—C3—C4—C5	−0.1 (4)

L ligandi 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 molekulasi markaziy atom bilan bidentat tarzda koordinatsion bog` hosil qiladi. Tadqiqot natijalari tahliliga ko‘ra geterotsiklik ligandning ikki molekulasi va bir atom metall atomi bilan bog`lanib monoyadroli kompleks birikmalar hosil qiladi.

- Xulosa va takliflar. Rengenstrukturaviy tahlil natijasida geterotsiklik ligandning L ikkita molekulasi metall tuzi tarzda ion bog` orqali bog‘lanib,

ISSN 3030-3907

qo‘shimcha monoetanolamin ligandi bilan esa bidentat holda metall atomi bilan kompleks birikma hosil qilib, oktaedr tuzilishni hosil qilishi aniqlandi.



M= Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn

ADABIYOTLAR

1. J. J. Shah and Krishnapriya Mohanraj. Comparison of conventional and microwave-assisted synthesis of benzotriazole derivatives // Department of Pharmaceutical Chemistry. -2014. -№76(1). -P. 46-53

2. R. Swislocka., M. Kalinowska., W. Ferenc., J. Sarzyński., W. Lewandowski. Spectroscopic and magnetic properties of Cu (II) complexes with selected biologically important ligands // Cent. Eur. J. Chem. -2012. -V.10. - P.1095-1105

3. CrysAlisPro. Ver. 1.171.33.40, UK: Oxford Diffraction, -2007.

4. Oxford Diffraction (2009). CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton , England .

5. G. M. Sheldrick. ActaCryst. - A64. -2008. -P.112–122

6. Л. К. Савицкая. Рентгеноструктурный анализ: учебное пособие// Томск: СКК-Пресс, -2006. -С.274.

7. G. Aliyeva, J.Ashurov, N.Mukhamedov, N.Parpiev. A new polymorph of 2-(2H-benzotriazole-2-yl) acetic acid // Acta Cryst. -2012. –E68. 2833.

8. Ibragimov A.B., Englert U., Ashurov J.M., Wang A. Dimorphism of the salt hexaaquanickel (II) bis (p-nitrobenzoate) dehydrate: a new triclinic crystal form // J.Str. Chem. In press, 2018

ISSN 3030-3907