

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
d-МЕТАЛЛОВ 1-АЦЕТИЛ-1,2,3-БЕНЗТРИАЗОЛОМ****Алиева Гулой Камилловна**

*мл. науч. сотр., институт общей и неорганической химии АН РУз.,
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: alievaguloy@mail.ru*

Кадирова Шахноза Абдухалиловна

*профессор химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: sha.kadirova@nuu.uz*

Гапурова Лобар Нарзуллаевна

*базовый докторант химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: lobar_gapurova@mail.ru*

Рахмонова Дилноза Саламовна

*доцент химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: d.rahmonova@nuu.uz*

Садуллаева Гуландом Баходировна

*преподаватель химического факультета Национального университета Узбекистана,
Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок НУУз.
E-mail: gulandombaxodirovna@gmail.com*

**SYNTHESIS AND STUDY OF COMPLEX COMPOUNDS
/d-METALS 1-ACETYL-1,2,3-BENZTRIAZOL****Guloy Aliyeva**

*Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry,
Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Uzbekistan, Tashkent*

Shakhnoza Kadirova

*Professor of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU*

Lobar Gapurova

*PhD of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU*

Dilnoza Rakhmonova

*Associate of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU*

Gulandom Sadullayeva

Teacher of the Chemistry Department, the National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok NUU

АННОТАЦИЯ

Синтезированы новые комплексные соединения хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола и изучены их строение и свойства в твердом виде современными физико-химическими методами исследования.

ABSTRACT

New complex compounds of the chlorides, acetates and nitrates of Co (II), Ni (II), Cu (II) and Zn (II) based on 1-acetyl-1,2,3-benzotriazole were synthesized and their solid structure and properties were studied modern physicochemical research methods.

Ключевые слова: координационные соединения, переходные металлы бензтриазол, синтез, квантово-химический расчет, спектр, термолиз.

Keywords: coordination compounds, transition metals benzotriazole, synthesis, quantum chemical calculation, spectrum, thermolysis.

ВВЕДЕНИЕ

Всестороннее изучение реакции комплексообразования, установление механизма реакции, формирование комплексных соединений в растворе и выделение их в твердом виде представляет несомненный теоретический и практический интерес. Кроме того, теоретические и практические результаты реакций комплексообразования с различными классами лигандов дают возможность создавать новые лиганды, получать особо чистые вещества и разрабатывать новые способы определения металлов, а также получать соединения с биоактивными свойствами.

Во второй половине двадцатого века химия гетероциклических соединений превратилась в интенсивно развивающуюся область органической химии. Когда стало известно, что многие азотсодержащие гетероциклы являются высокоэффективными лекарственными препаратами, интерес к ним сильно возрос не только со стороны химиков, но и биологов и медиков. Среди азотсодержащих гетероциклов постепенно завоевывают свое достойное место 1,2,3-триазолы, которые до недавнего времени считались

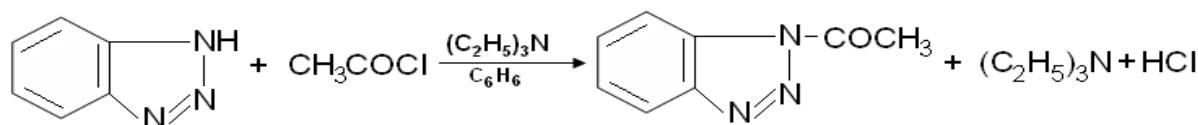
малоперспективными соединениями. Среди них выявлены соединения с гербицидными, фунгицидными, росторегулирующими, фармакологическим и другим действием [1-4]. В то же время необходимо отметить, что многие препараты, применяемые в настоящее время на практике, не отвечают высоким требованиям из-за токсичности для окружающей среды и малой эффективности действия, что и требует постоянного обновления их ассортимента.

Целью данной работы явился синтез лиганда 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола и комплексов хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) на его основе; изучение строения синтезированных соединений физико-химическими методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сульфаты кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II)- все марки «ч.д.а.». Использованные в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали известными методами [5].

Синтез лиганда 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола (L). Синтез 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола проводили по следующей схеме реакции:



К раствору 1,2,3-бензтриазола в бензоле добавляли триэтиламин при комнатной температуре. Затем однородный раствор охлаждали до 10°C и из капельной воронки каплями добавляли ацетилхлорид с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 20°C. После добавления всего количества ацетилхлорида реакционную смесь перемешивали в течение 5 часов и оставляли на ночь. Бензол отгоняли на водоструйном насосе досуха, к остатку добавляли 100 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из гексана и получали 13,68 г (85%) 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола (L) с т.пл. 51°C.

Синтез комплекса CuL₂Cl₂. В колбу, снабженную обратным холодильником, вливали горячий раствор 0,171 г (0,001 моль) хлорида меди(II) в 15 мл этанола. К раствору соли металла при постоянном перемешивании по каплям добавляли горячий раствор 0,322 г (0,002 моль) лиганда в 20 мл этанола. Смесь кипятили в течение 1,5 ч, отфильтровывали в горячем виде и оставляли на кристаллизацию. Через 4 суток выпадал светло-зелёный мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе. Выход 68 %, т.пл. 250-251°C.

Аналогично получены комплексные соединения хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и

Zn(II). Основные характеристики синтезированных соединений и результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристики синтезированных комплексных соединений на основе лиганда L

Соединение	Выход %	Т _{пл} °С	Найдено, %				Вычислено, %				
			С	N	O	M	Брутто формула	С	N	O	M
L	85	50-51	60.1	26.5	10.3	-	C ₈ H ₇ N ₃ O	59.6	26,1	9,9	-
CuL ₂ Cl ₂	59	251-253	42.6	18.9	7.4	14.3	CuC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	42.1	18,4	7,0	13,8
CuL ₂ (NO ₃) ₂	66	235-237	38.3	22.5	25.7	12.9	CuC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	37.7	22,0	25,2	12,4
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	65	278-280	48.2	17.3	19.5	13.1	CuC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	47.7	16,7	11,9,1	12,5
CoL ₂ Cl ₂	71	247-249	43.1	19.1	7.5	13.3	CoC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	42.6	18,6	7,1	12,8
CoL ₂ (NO ₃) ₂	64	263-265	38.6	25.2	29.1	13.5	CoC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	38.1	24,8	28,4	12,9
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	58	271-273	48.7	17.4	19.7	12.2	CoC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	48.2	16,9	19,3	11,7
NiL ₂ Cl ₂	70	294-296	43.0	19.3	7.5	13.6	NiC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	42.5	18,6	7,0	13,1
NiL ₂ (NO ₃) ₂	87	301-302	38.5	22.7	25.9	12.3	NiC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	38.0	22,2	25,4	11,7
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	69	289-291	48.6	17.2	19.7	12.4	NiC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	48.1	16,8	11,9,2	11,8
ZnL ₂ Cl ₂	64	277-279	42.4	18.5	7.4	14.7	ZnC ₁₆ H ₁₄ N ₆ O ₂ Cl ₂	41.9	18,3	6,9	14,2
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	52	286-288	38.1	22.3	25.6	13.2	ZnC ₁₆ H ₁₄ N ₈ O ₈	37.6	21,9	25,1	12,7
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	48	293-295	48.0	17.1	19.5	13.4	ZnC ₂₀ H ₂₀ N ₆ O ₆	47.5	16,6	19,0	12,9

Исследования структуры. Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-432» (США). Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе «EA 1108» фирмы Carlo-Erba (Италия).

Квантово-химический расчет реакционной способности лигандов проводили полуэмпирическими квантово-химическими методами расчета CNDO и PM3 приведенном в комплексе программ HyperChemData.

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см⁻¹ на спектрофотометре Avatar System 360 FT- IR и Protege 460 Magna-IR technology фирмы "Nicolet Instrument Corporation" (США), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм и с разрешением - 4 см⁻¹.

Термический анализ регистрировали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0,10 г при чувствительности гальванометров Т-900 °С, ТГ-200, ДТА-1/80, ЦТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным использованием насоса. Держателем служил платиновый тигель с диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Теплота образования соединения в различных приближения полуэмпирического метода (градиент сходимости 0,03 ккал/А.моль)

Метод	Теплота образования
CNDO	-4494.17
INDO	-4157.23
MINDO3	-37.21
MNDO	27.16
AM1	76.28
PM3	45.61

Сопоставление значений электронных зарядов в молекуле 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола полученных

Выбранный в качестве лиганда для синтеза комплексов переходных металлов 1-ацетил-1,2,3-бензтриазол характеризуется наличием четырех потенциальных донорных центров для координации к иону металла - атомы азота N(1), N(2), N(3) и атом кислорода O(4) ацетильного заместителя. Каждый из указанных донорных атомов является конкурентным центром за координацию к атому-комплексобразователю. Поэтому необходимо было изучить квантово-химическим методом расчета характер распределения электронной плотности и эффективных зарядов на атомах в молекуле синтезированного лиганда и определить конкурентный донорный атом, который впоследствии будет координироваться к атому комплексобразователя.

Для решения поставленной задачи были выбраны несколько полуэмпирических квантово-химических методов, которые позволяют рассчитать электронные плотности молекулярных орбиталей и общую энергию молекулы, а также проводить геометрическую оптимизацию изучаемой молекулы [6]. Были рассчитаны теплоты образования в различных приближениях полуэмпирического метода. Исходя, из минимума теплоты образования дальнейшие расчеты проведены в пакете программ HyperChem полуэмпирическим методом (табл.2).

Таблица 2.

при использовании расчетного метода CNDO показало, что наибольшее количество отрицательного заряда в рассчитанной молекуле сконцентрировано на атоме азота N(3) и на атоме кислорода O(3) -0,115 и -0,321 eВ, соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что комплексообразование с ионом металла будет происходить по этим атомам. На атомах азота N(1) и N(2) сконцентрирован положительный заряд, что говорит о том, что эти атомы в комплексообразовании участвовать не будут. Изучение диаграммы распределения электронной плотности верхних занятых молекулярных орбиталей (МО) так же дает представление, что указанные атомы азота и кислорода будут являться донорными центрами при реакции комплексообразования. Потенциально тетрадентатный лиганд должен проявлять бидентатность. При этом будет образовываться устойчивый шестичленный металлоцикл.

В ИК спектрах комплексов в области средних частот наблюдается смещение полос поглощения C-N,

N-N триазольного кольца в высокочастотную область на $\sim 20-40 \text{ см}^{-1}$ и в низкочастотную на $\sim 30-40 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда (табл.3). Так же смещаются положения полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы на $\sim 14-61 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о происходящих взаимодействиях. В ИК-спектрах комплексов в области коротких волн при $455-486 \text{ см}^{-1}$ и $513-560 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями связей N-M и O-M [7], что так же свидетельствует о комплексообразовании лиганда через атом кислорода карбонильной группы и атом азота триазольного кольца, что было предсказано на основании квантово-химического расчета определения вероятного донорного центра в молекуле лиганда. Колебания СН - групп бензольного ядра остаются почти неизменными.

Таблица 3.

Характеристические частоты и их отнесения в ИК спектрах лиганда L и его комплексов, см^{-1}

Соединения	C=O	C-N	N-N	N=N	O-M	N-M
L	$\nu_{\text{as}} 1736, \nu_{\text{s}} 1655$	$\nu_{\text{as}} 1622, \nu_{\text{s}} 1596$	1079	1208	-	-
ZnL ₂ Cl ₂	1722	1555	1046	1256	550	465
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	1740	1578	1052	1248	553	460
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1752	1577	1056	1275	556	467
CuL ₂ Cl ₂	1685	1576	1030	1272	560	466
CuL ₂ (NO ₃) ₂	1675	1573	1035	1238	558	465
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1672	1580	1040	1225	557	455
NiL ₂ Cl ₂	1716	1574	1045	1220	556	463
NiL ₂ (NO ₃) ₂	1706	1573	1048	1214	560	472
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1686	1576	1052	1212	558	474
CoL ₂ Cl ₂	1701	1578	1055	1200	521	486
CoL ₂ (NO ₃) ₂	1706	1566	1058	1268	517	482
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1685	1562	1031	1271	513	483

Сопоставление ИК-спектра комплекса NiL₂(NO₃)₂ со спектром лиганда L показало, что в спектре комплекса имеется полоса при 749 см^{-1} , отсутствующая в ИК-спектре лиганда, и, отнесенная, согласно [7], к колебаниям, ответственным за валентные колебания связи M-O. Кроме того, новая проявившаяся в ИК спектре комплекса полоса при 911 см^{-1} , отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям координированной нитратной группы. Согласно [7], при координации валентные колебания этой группы должны расщепляться на две полосы. Найденная в ИК спектре комплекса полоса при 1418 см^{-1} также свидетельствует в пользу того, что нитратный ацидолиганд является внутрисферным.

Анализ ИК спектра комплекса ZnL₂(CH₃COO)₂ показал, что ацетатный ацидолиганд так же является координированным. Этот вывод сделан на основе

нахождения в ИК-спектре комплекса новых отсутствующих в спектре свободного лиганда полос поглощения при 1449 и 644 см^{-1} отнесенные, согласно [8], к симметричным валентным колебаниям связи СОО-группы и валентным колебаниям связи M-O.

Для дополнения результатов, полученных методом ИК-спектроскопии, нами проведено термическое исследование строения синтезированных комплексов (табл.4).

Кривая нагревания 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола характеризуется двумя эндотермическим эффектами при 117 и 263°C и двумя экзотермическими эффектами при 498 и 753°C . Появление второго эндоэффекта обусловлено плавлением органического лиганда. Интенсивный эндотермический эффект при 257°C связан разложением 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола. Два последних экзотермических эффекта соответствуют горению продуктов термораспада.

Таблица 4.

Данные термогравиметрического анализа для лиганда и его металлокомплексов

Соединения	T, °C	TГ, мг	Убыль массы %	Пик эффект
L	117	0	0	Эндо
	263	2	1,79	Эндо
	498	47	41,96	Экзо
	753	78	69,64	Экзо
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	122	5	4,03	Экзо
	280	61	49,2	Экзо
	305	96	77,42	Эндо
	340	98	79,0	Эндо
	538	112	90,32	Экзо
	687	113	91,13	Экзо
CuL ₂ Cl ₂	95	1	0,89	Эндо
	370	19	16,96	Экзо
	622	49	43,75	Экзо
NiL ₂ (NO ₃) ₂	130	7	6,66	Эндо
	507	52	49,5	Экзо
	643	75	71,43	Экзо
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	210	2	2,5	Экзо
	451	12	15,19	Экзо
	598	36	45,57	Экзо
	738	49	62,03	Эндо

Кривая нагревания комплекса Co(CH₃COO)₂L₂·H₂O характеризуется двумя эндотермическими эффектами при 305 и 340°C и четырьмя экзотермическими эффектами при 122, 280, 538 и 687°C. Природа второго экзоэффекта обусловлена удалением одной молекулы воды. Анализируя данные термолитиза, можно заключить, что характеры эндотермических эффектов наблюдаемых в термограмме комплекса соответствуют началу разложения комплекса. Остальные термоэффекты соответствуют горению продуктов термораспада и образованию оксида кобальта(II).

Кривая нагревания комплекса Ni(NO₃)₂L₂·H₂O характеризуется одним эндотермическим эффектом при 130°C и двумя экзотермическими эффектами при 507 и 643°C. Экзоэффект, зафиксированный при 130°C, обусловлен удалением одной молекулы воды, которая является кристаллизационной. Повышение температуры приводит к интенсивному разложению комплексов

за счет распада органического лиганда и нитрат-ионов и образованию гидразина, оксидов азота, карбоната ангидрида и разложению карбида азота. Другие термоэффекты характеризуются разложением органической части лиганда и горением продуктов термораспада с образованием оксида никеля(II) [9,10].

Кривая нагревания комплексного соединения Zn(CH₃COO)₂L₂ характеризуется одним эндотермическим эффектом при 138°C и тремя экзотермическими эффектами при 210, 451 и 598°C. Эндоэффект протекает с удалением влаги около 32,03%. Потеря массы в интервале температур 138-144°C составляет 0,17%, что соответствует удалению одной молекулы воды. Характер эндотермического эффекта обусловлен дальнейшим разложением комплекса. Убыль массы в интервале температуры 168-210°C по кривой

TГ составляет 18,7%. Три экзотермических эффектов протекают в диапазонах температур 210-370, 370-458, 458-627°C и потеря массы при 627°C составляет 69,8%.

Кривая нагревания комплексного соединения CuCl₂L₂ характеризуется одним эндотермическим эффектом при 95°C и двумя экзотермическими эффектами при 370 и 622°C. Эндоэффект протекает с удалением влаги около 0,8%. Потеря массы в интервале температур 160-250°C составляет 4,20%. Два экзотермических эффекта протекают в диапазонах температур 396-458, 458-692°C и потеря массы при 692°C составляет 83,61%.

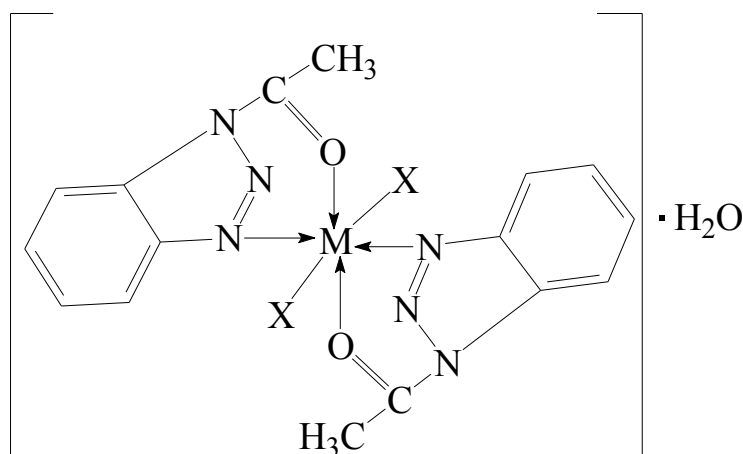
Таким образом, исходя из результатов проведенных исследований, следует заключить, что все соединения характеризуются индивидуальными эффектами разложения. Температуры плавления комплексов с 1-ацетил-1,2,3-бензтриазолом, в основном, выше таковой для исходного лиганда. Термическое поведение синтезированных комплексов на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола зависит от состава и природы органического и ацидолигандов. Во всех изученных комплексах присутствует влага, что было показано на основании спектроскопических данных. Молекулы воды во всех случаях комплексов являются кристаллизационными. Синтезированные комплексные соединения на основе 1-ацетил-1,2,3-бензтриазола являются кристаллогидратами.

ВЫВОДЫ

По результатам ИК- спектроскопии определены центры координации лиганда к ионам металлов, показано, что гетероциклический лиганд является монодентатным, координируясь донорным атомом, предсказанным квантово-химическим расчетом молекулы лиганда. Установлено, что все комплексы имеют состав 1:2 M:L. Ацидолиганды являются координированными и находятся во внутренней сфере

координационных полиэдров. Отсюда вытекает вывод, что влияние объемистого, в случае нитратного ацидолиганда, и разветвленного, в случае ацетатного ацидолиганда, строения анионов на реализацию определенного координационного узла не наблюдается. По результатам элементного анализа показано, что в реакциях комплексообразования участвуют две молекулы гетероциклического лиганда и один атом комплексообразователя, образуя моноядерные комплексы, где лиганды являются бидентатно-связанными. Вероятно, синтезированные комплексные полиэдры имеют октаэдрическое строение, где два

места в координационной емкости занимают молекулы гетероциклического лиганда с бидентатной координацией к центральному атому, пятое и шестое места, вне зависимости от своего строения, занимают ацидолиганды. При реакции комплексообразования образуются смешаннолигандные устойчивые шестичленные металлохелаты. Молекулы воды находятся во внешней сфере. При этом синтезированные комплексные соединения являются кристаллогидратами. Основываясь на полученных результатах физико-химического анализа, синтезированным комплексам предложено следующее строение:



где M = Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II)
 X = Cl⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻

Список литературы:

1. Rezaei Z., Khabnadideh S., Pakshir K. and et. al. Design, synthesis, and antifungal activity of triazole and benzotriazole // *Eur. J. Med. Chem.* -2009. -Vol44. -P. 3064-3067.
2. Trivedi S., Kubavat H., Parekh H. Synthesis of 2,5-disubstituted-1,3,4-thiadiazole and 1,5-disubstituted 2-mercapto-1,2,4-triazole derivatives as potential antimicrobial agents // *Ind. J. Chem.* -1994. -Vol.33B.-N.3.-P.295-297.
3. Shah J.J., Khedkar V., Coutinho E.C., Mohanraj K. Design, synthesis and evaluation of benzotriazole derivatives as novel antifungal agents // *Bioorg. Med. Chem. Lett.*-2015.-P.3064-3067.
4. Wan J., Lv P.C., Tian N.N., Zhu H.L. Facile synthesis of novel benzotriazole derivatives and their antibacterial activities // *J. Chem. Sci.*, -2010. -122(4), -P. 597-606.
5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 2017. -704 с.
6. Барановский В.И. Квантовохимические расчеты повышенной точности. Учебное пособие. -2015. -С.89.
7. Накамото К. ИК-спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1996.- 204 с.
8. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: 2012. - С.55-60.
9. Сазанов Ю.Н. Термический анализ органических соединений. – Санкт-Петербург: Изд-во Политех. ун-та, - 2016. - С.367.
10. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений.-М.: Изд-во МГУ, 1987.-190 с.