KIMYO

UDK: 547.792.1+ 547.425.2 **DOI: 10.56292/SJFSU/vol28_iss3/a65**

3,3'-DISULFANIDILBIS (1*H*-1,2,4-TRIAZOL-5-AMIN) SINTEZI

СИНТЕЗ 3,3'-ДИСУЛЬФАНДИИЛБИС(1*H*-1,2,4-ТРИАЗОЛ-5-АМИН)

SYNTHESIS 3,3'-DISULFANEDIYLBIS(1*H*-1,2,4-TRIAZOL-5-AMINE)

Xayrullayev G‘iyosiddin Ulug‘bek o‘g‘li[1], Kadirova Shahnoza Abduxalilovna[2], Torambetov Batirbay Smetovich[3], Botirova Sadoqat Alisher qizi[4], Mavlonova Shahnoza Razzoqberdi qizi[5]

[1]Xayrullayev G‘iyosiddin Ulug‘bek o‘g‘li	O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi mustaqil izlanuvchisi.
[2]Kadirova Shahnoza Abduxalilovna	O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi professori.
[3]Torambetov Batirbay Smetovich	O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi dots.vb.
[4]Botirova Sadoqat Alisher qizi	O‘zMU Kimyo fakulteti bakalavri.
[5]Mavlonova Shahnoza Razzoqberdi qizi	O‘zMU Kimyo fakulteti Noorganik kimyo kafedrasi magistranti.

Annotatsiya

Ishdan maqsad 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazoldan yangi organik modda 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin)ni sintez qilishdir. Maqolada 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolning ahamiyati va undan 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin)ning eng maqbul sintez usuli keltirilgan. 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol va 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin)ning infraqizil va Raman spektroskopik tahlillari keltirilgan.

Аннотация

Цель работы – синтез нового органического вещества 3,3'-дисульфанидилбис(1H-1,2,4-триазол-5-амина) из 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола. В статье представлены оптимальный метод синтеза 3,3'-дисульфанидилбис(1H-1,2,4-триазол-5-амина) из 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола и его значение. Представлены результаты инфракрасного и рамановского спектроскопического анализа 3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола и 3,3'-дисульфанидилбис(1H-1,2,4-триазол-5-амина).

Abstract

The aim of this work is the synthesis of a new organic compound 3,3'-disulfanidylbis(1H-1,2,4-triazole-5-amine) from 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. The article presents the optimal method for the synthesis of 3,3'-disulfanidylbis(1H-1,2,4-triazole-5-amine) from 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its significance. The results of infrared and Raman spectroscopic analysis of 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole and 3,3'-disulfanidylbis(1H-1,2,4-triazole-5-amine) are presented.

Kalit so‘zlar: *3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol, 3,3'-disulfanidilbis(1H-1,2,4-triazol-5-amin), 1,2,4-triazol, IQ spektroskopiya, Raman spektroskopiya.*

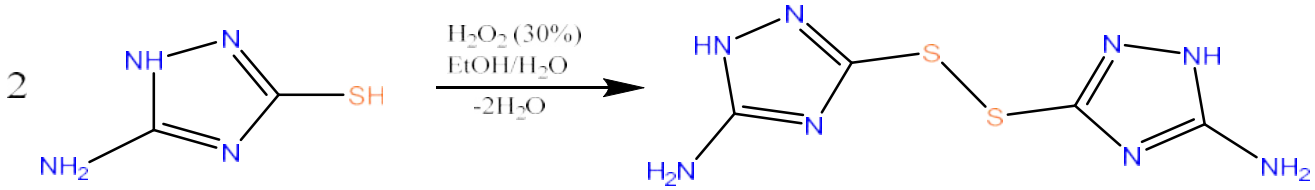
Ключевые слова: *3-амино-5-меркапто-1,2,4-триазол, 3,3'-дисульфанидилбис(1H-1,2,4-триазол-5-амин), 1,2,4-триазол, ИК-спектроскопия, Раман спектроскопия.*

Key words: *3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole, 3,3'-disulfanidylbis(1H-1,2,4-triazole-5-amine), 1,2,4-triazole, IR spectroscopy, Raman spectroscopy.*

Kirish. So‘nggi paytlarda triazol hosilalari organik moddalar orasida biologik faolligi tufayli tadqiqotchilar uchun eng qiziqarli obyektlar sifatida xizmat qilib kelmoqda. Triazollar va ularning hosilalari biologik qo‘llanilishining keng doirasiga ega bo‘lgan birikmalar orasida muhim guruhni tashkil qiladi. 1,2,4-triazol asosidagi geterotsiklik hosilalar yuqori samaraliligi va keng spektrli biologik faolligi tufayli juda mashhur. Shuningdek, 1,2,4-triazolning o‘zida amino guruh saqlagan birikmalari o‘zining noyob biologik faolligi tufayli katta e'tiborni tortdi, masalan, 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari o‘zida ham amino guruhini ham boy elektron zichlikli triazol halqasini saqlaganligi uchun kuchli nukliofil tasir ko‘rsatadi. Shuning uchun bu birikmalar antibakterial, o‘smaga qarshi, virusga qarshi, insektitsid, va begona o‘tlarga qarshi preparatlar sifatida keng biologik faollikka ega [1-3]. Antibiotiklar odatda bakterial infektsiyalarga qarshi kurashish uchun ishlatiladi, ammo bakteriyalar antibiotik ta’siriga muntazam uchragani oqibatida allaqachon deyarli barcha antibiotiklarga chidamliligi ortgan. 1,2,4-triazoldan asosidagi birikmalar kimyoterapevtik ta’sirga ega, shu jumladan

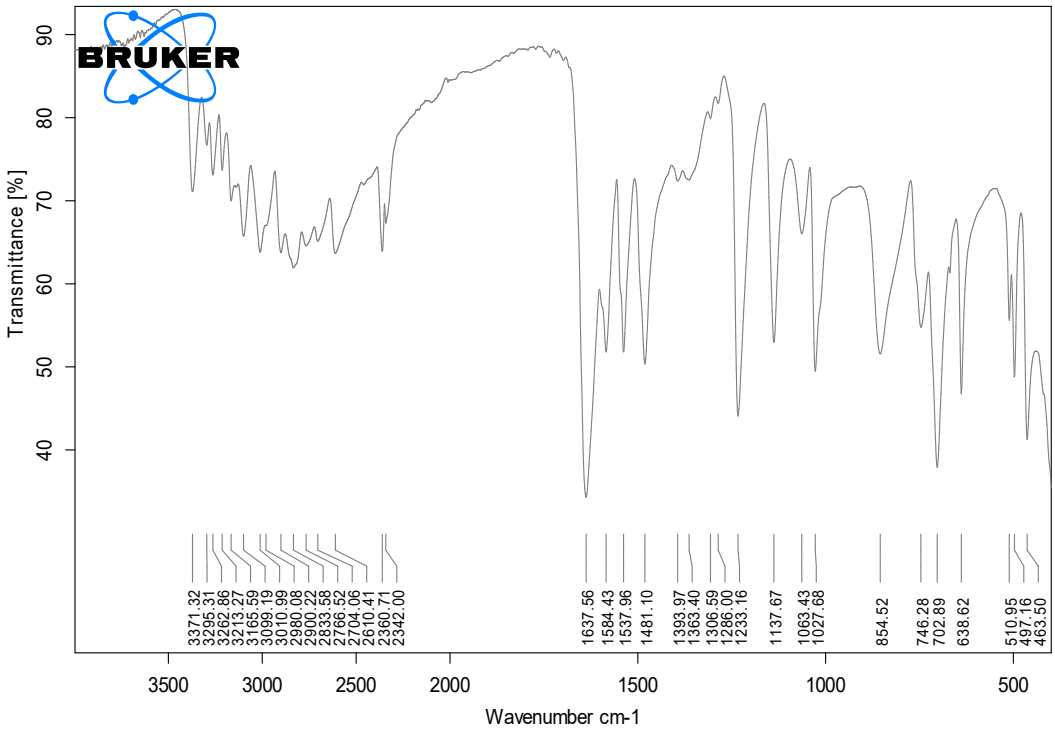
dori-darmonlarga sezgir va dori-darmonlarga chidamli patogenlarga qarshi potentsial antibakterial faollikka ega. Gibridizatsiya dori qarshiligini yengish, toksiklikni kamaytirish va farmakokinetik xususiyatini yaxshilash qobiliyatiga ega bo‘lgan yangi dori vositalarini yaratish uchun yuqori salohiyatni namoyon etadi. 1,2,4-triazolni boshqa antibakterial farmakoforlar bilan gibridlash orqali yanada samarali antibakterial nomzodlarni olish mumkin [4]. 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol (geterotsikllanish reaktsiyasi) va 3-amino-5-metiltio-1,2,4-triazol (SH-guruhi metillash)larni olishning sanoat usullari ishlab chiqilgan. 5-amino-3-metiltio-1,2,4-triazolning o‘zi ham yangi preparatlar sintezidagi boshlang‘ich birikma hisoblanadi [5].

Tajriba qismi. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) adabiyotlardan ma’lum bo‘lgan umumiy usul vodorod peroksid bilan oksidlash orqali sintez qilib olindi [6]. Buning uchun 2,32 g 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol 20 ml etil spirt va 10 ml distillangan suv aralashmasida xona xaroratida eritib olindi. Eritmaga xona haroratida 30 % li 5 ml vodorod peroksid eritmasi qo‘shilib, 2 soat magnitli aralashtirgichda aralashtirib qo‘yildi. Reaksiya unumi 90 % ni tashkil etdi.

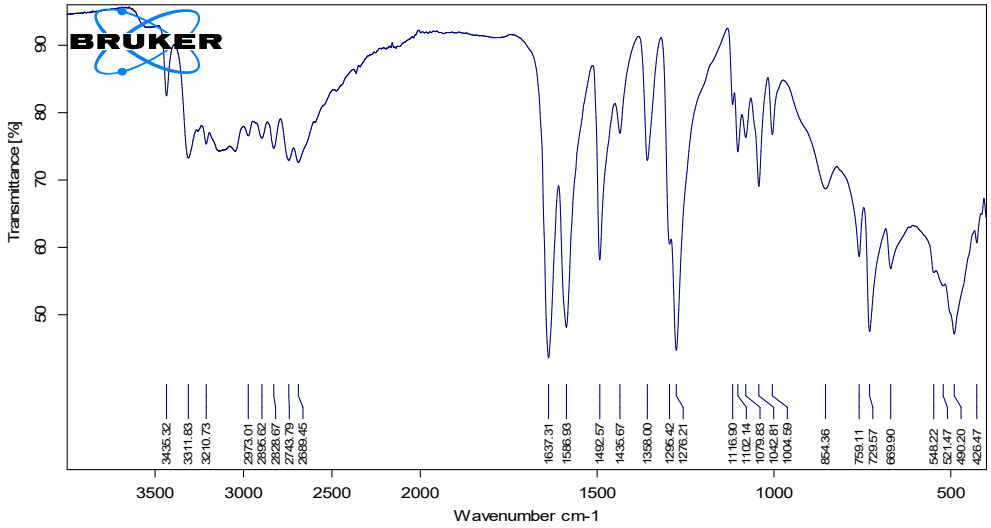


Hosil bo‘lgan kristal moddaning fizik parametrlari: rangi, suyuqlanish temperaturasi T_s=250°C, erituvchilardagi eruvchanliklari bilan dastlabki 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazoldan keskin farq qilishi kuzatildi.

3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) IQ spektr taxlili. Infraqizil spektroskopiya usuli (IQ) triazol hosilalari tadqiqotida ahamiyatli usul hisoblanadi. Adabiyotlardan ma’lumki 1570-1550 sm^{-1} sohada N=N bog‘ining yutilish chiziqlari, 1600-1411 sm^{-1} sohada esa C=N funksional guruhlari yutilish chiziqlari namoyon bo‘ladi. IQ spektroskopiya tahlilida 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolda tion shakli uchun 1258-1166 sm^{-1} sohada C=S bog‘lanishning yutilishi, tiol shakl uchun 2700-2550-sm^{-1} sohada SH bog‘ning yutilishlari namoyon bo‘ladi. N-H bog‘ining valent tebranishi 3350-3250 sm^{-1} sohaga yaqin yutilish hosil qilishi kuzatilgan. Tion-tiol formalar ta`siri bilan N-H bog‘i 3200-3100 sm^{-1} sohada ham ko‘rinashi mumkin [7].



1-rasm. 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolning IQ spektri



2-rasm. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) IQ spektri

1-jadval

3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol va 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) ning IQ taxlil natijalari

Moddalar	*v*(N-N)	*v*(C=N)	*v*(C-N)	*v*(N-H)	*δ*(NH_2)	*v*(S-H)	*v*(C-S)	*v*(S-S)
3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol	1063	1537	1393	3371	1584	2610	638	
3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin)	1079	1586	1358	3435	1586		669	426

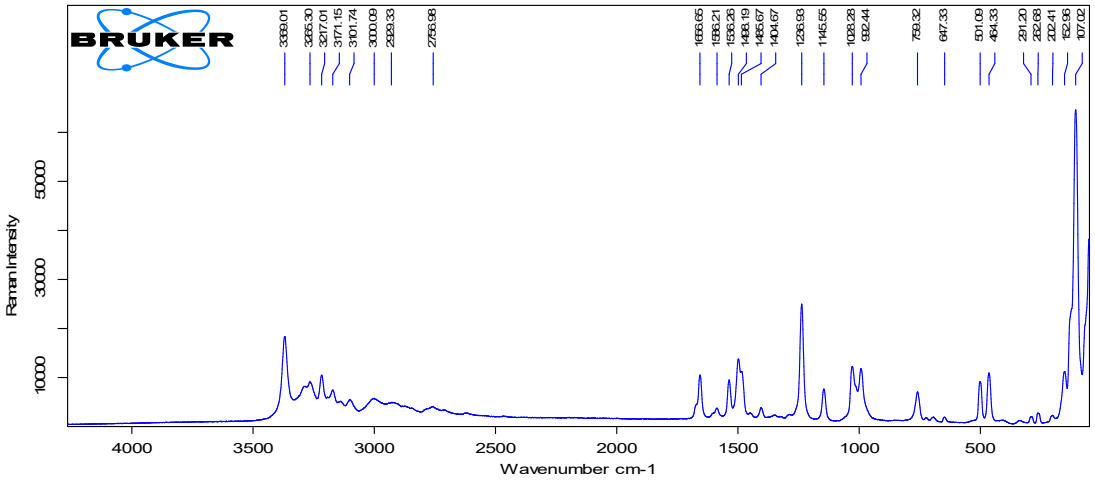
IQ spektrlarining asosiy farqi 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazoldagi S-H guruhining yo‘qolishi hisoblanadi. 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolda kuzatiladigan juda kuchsiz 2610.41 sm^{-1} sohadagi yutilish 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) kuzatilmadi. S-H bog‘i tuyingan va tuyinmagan ochiq va yopiq halqali birikmalar tarkibida uchrashiga qarab 2550-2650 sm^{-1} sohada yutilish hosil qiladi [8]. Qolaversa S-H bog‘i sababli hosil bo‘ladigan 2400-3000 sm^{-1} sohadagi keng yutilish chizig‘i 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin)da uchratilmaydi.

3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin)ning yana bir o‘ziga xos spektral xususiyati 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolda 3371 sm^{-1} sohada kuzatiladigan NH bog‘ining yutilishi disulfidlanishda hosil bo‘lgan yangi elektron zichlik hisobiga 3435,32 sm^{-1} sohaga ko‘chganini ko‘rishimiz mumkin. Shu bilan birgalikda 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolda 3295-3262 sm^{-1} sohada kuzatilgan NH_2 funksional guruhini 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) spektrida 3311-3210 sm^{-1} sohada kuzatdik (2-rasm).

Qo‘shimcha qilib aytish mumkinki, ikkala moddaning spektral tahlilida ayrim bog‘larning yutilishi, misol uchun 1637 sm^{-1} sohadaga C=N bog‘ining valent tebranishi, HNC bog‘ining 1580 sm^{-1} soha atrofida yutilish qiymatlari deyarli bir xil qiymatga ega bo‘ldi.

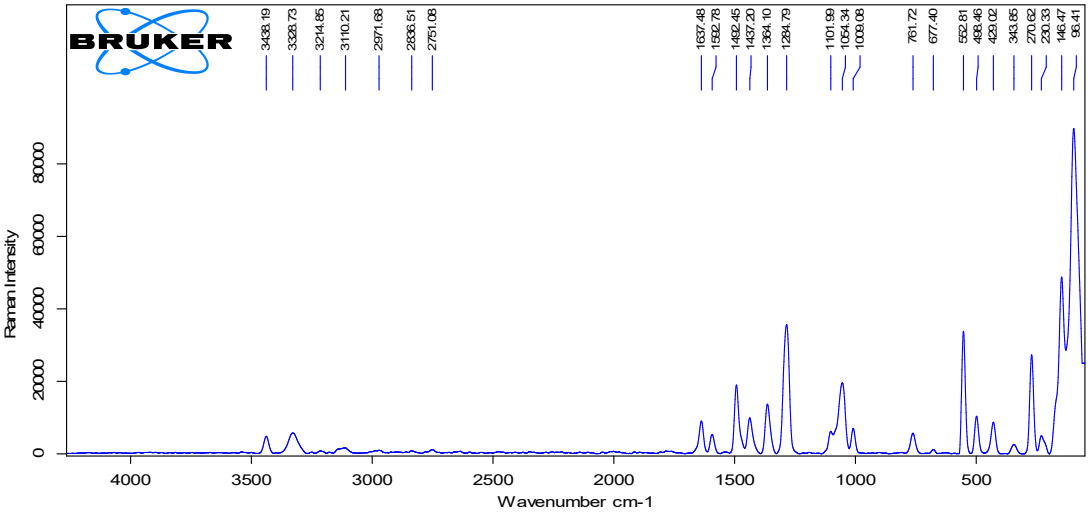
Moddalarning Raman spektroskopiya natijalari. Raman spektroskopiya o‘zining keng yutulish sohasidagi tebranishlarning signallarini olishi va tebranish chastotalarini IQ spektroskopiyaga nisbatan aniqroq ajratib berishi bilan triazol hosilalarining spektral tahlilida muhim ahamiyatga ega.

3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolning molekulasida NH, NH_2, CN, NN, CS va tiol shakllar uchun SH guruhlari ham uchraydi. Bu guruhlar shu qatorda o‘ziga xos valent semmitrik, assemmetrik va deformatsion, qolaversa halqaning deformatsion tebranishini ham hosil qiladi.



3-rasm. 3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazolning Raman spektri.

Adabiyotlarga ko‘ra amino guruh 3300-3500 sm^{-1} sohalar orasida paydo bo‘ladi. NH_2 guruhinig valent assimetrik tebranishi (v_{ass}) 3265 sm^{-1} sohada va valent simmetrik tebranish (v_{ss}) 3217 sm^{-1} sohada paydo bo‘ldi. NH_2 guruhining defarmatsion tebranishi adabiyotlarda 1700-1600 sm^{-1} sohada hosil bo‘lsa, uning deformatsion tebranishlari 1150-900 sm^{1} sohada ko‘rinishi adabiyotlarda keltirib o‘tilgan. NH_2 guruhining simmetrik tebranishi 1656 sm^{-1} sohada va NH_2 ning defarmatsion tebranishi esa 1028 sm^{-1} sohada hosil bo‘ldi. NH_2 guruhiga tegishli yana bir qancha tebranishlarni 759, 501 va 262 sm^{-1} sohada ko‘rishimiz mumkin.



4-rasm. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin)ning Raman spektri.

Molekulaning yana bir o‘ziga xos tebranishi bu triazol halqasidagi CN bog‘ining tebranishidir. Bu bog‘ga mos tebranishni Raman spektroskopik tahlilida juda ko‘p sohada hosil bo‘lganini ko‘rishimiz mumkin. Misol uchun vCN tebranishi 1586, 1498, 1482, 1404 sm^{-1} sohada hosil bo‘ldi. Qolaversa NH_2 guruhuning semmitrik tebranishi bilan vCN guruhining o‘zaro ta`siri natijasida hosil bo‘lgan 1145 sm^{-1} sohadagi yutilishni ham uchratishimiz mumkin. Raman spektroskopiyasida yan bir qancha CN bog‘iga tegishli yutilishlarni 464 va 152 sm^{-1} sohada ham ko‘rindi.(4-rasm)

3-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol uchun yana bir xarakteristik bog‘ bu SH va CS tebranishlari hisoblanadi. SH bog‘ining valent tebranishlari merkaptonlar uchun 2550-2650 sm^{-1} sohada kuchsiz yutilishni hosil qiladi. Bizning bu spektral tadqiqotimizda bu sohada yutilish ko‘zatilmadi. Lekin spektrda vCS bog‘iga tegishli bo‘lgan 1236 sm^{-1} sohadagi juda kuchli yutilish quruq holdagi ligandimiz tiol shaklda emas, balki tion shaklda bo‘lishini isbotlaydi. 291 sm^{-1} sohadagi juda kuchsiz yutilish va 107 sm^{-1} sohadagi eng yuqori tebranish molekulaning uglerod-oltingugurt bog‘ini xarakterlaydi. Shu qatorda aytish kerakki triazol halqasining o‘ziga xos deformatsion tebranishini 992 sm^{-1} sohada ko‘rishimiz mumkin.

Xulosa. Triazol hosilalarining turli tumanligi va ularning ishlatilish sohalari kengligi, tadqiqotchilarda triazolning yangi hosilalarini olishga qiziqishni orttiradi. Tarkibida -SH guruh tutgan triazol hosilalari oksidlovchilar tasirida yumshoq sharoitlarda oksidlanib, disulfidli birikmalar hosil qilish hususiyati yuqori ekanligi va H_2O_2 ishtirokidagi oksidlanish reaktsiyasi yuqori unum bilan borishi kuzatildi. Yangi sintez qilingan 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin)ning tuzilishi IQ va Raman spektroskpiya usullari bilan o‘rganildi.

ADABIYOTLAR

1. A. Kamal, MA. Syed, & SM. Mohammed. “Theraputic Potential of Benzothaizole” A Patent Review (2010-2104). Informa healthcare, 25 (3), 2015.

2. AK. Singh, & KR. Kandel, “Synthesis of Triazole Derivative: [4-(Benzylideneamino)-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol],” J. Nepal Chem. Soc., 30, 2012.

3. Артемьев Г.А., Уломский Е.Н., Русинов В.Л. “Оптимизация промышленных методов получения 5-амино-3-меркапто-1,2,4-триазола и 5-амино-3-метилтио-1,2,4-триазола”

4. Frank Hipler, Manuela Winter, Roland A. Fischer N–S–H hydrogen bonding in 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole. Synthesis and crystal structures of mercapto functionalised 1,3,4-thiadiazoles.

5. Potts K.T. The chemistry of 1,2,4-triazoles.

6. Yanli Gai, Xitong Chen, Huajun Yang, Yanxiang Wang, Xianhui Bu A new strategy for constructing a disulfidefunctionalized ZIF-8 analogue using structuredirecting ligand–ligand covalent interaction.

7. K. Bahgat, & S. Fraihat, “Normal Coordinate Analysis, Molecular Structure, Vibrational, Electronic Spectra and NMR Investigation of 4-Amino-3-phenyl-*1H*-1,2,4- triazole-5(4H)-thione by Ab initio HF and DFT Method,” Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectro., 135, 2015.

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