

March 2024

SYNTHESIS AND STUDY OF THE COMPLEX COMPOUND OF COPPER(II) ACETYLACETONATE WITH 2-AMINO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE

Daminbek ZIYATOV

National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan, ziatovdamin@gmail.com

Kizlarkhon SIDDIKOVA

Qarshi Engineering-Economic Institute, Karshi, Uzbekistan, siddiqovaqizlarxon@gmail.com

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

Recommended Citation

ZIYATOV, Daminbek and SIDDIKOVA, Kizlarkhon (2024) "SYNTHESIS AND STUDY OF THE COMPLEX COMPOUND OF COPPER(II) ACETYLACETONATE WITH 2-AMINO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2023: No. 3, Article 8.

DOI: 10.34920/cce202338

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2023/iss3/8>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact zuchra_kadirova@yahoo.com.

SYNTHESIS AND STUDY OF THE COMPLEX COMPOUND OF COPPER(II) ACETYLACETONATE WITH 2-AMINO-1-METHYLBENZIMIDAZOLE

Daminbek ZIYATOV¹ (ziatovdamin@gmail.com)
Kizlarkhon SIDDIKOV² (siddiqovaqizlarxon@gmail.com)
¹National University of Uzbekistan, Tashkent, Uzbekistan
²Qarshi Engineering-Economic Institute, Karshi, Uzbekistan

The aim of this work is the synthesis and study of the physicochemical properties of the complex compound of copper (II) acetylacetonate with a 2-aminobenzimidazole derivative. A heteroligand copper (II) complex compound containing acetylacetonate and 2-amino-1-methylbenzimidazole was synthesized for the first time. The structure of the synthesized coordination compound was studied by SEM-EDX, IR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. It has been established that in the complex 2-amino-1-methylbenzimidazole is coordinated monodentately to the copper ion through the heterocyclic nitrogen atom and, in this case, a complex of tetragonal-bipyramidal structure is formed.

Keywords: synthesis, ligand, copper (II) acetylacetonate, 2-amino-1-methylbenzimidazole, complex compound, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ(II) С 2-АМИНО-1-МЕТИЛБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

Даминбек ЗИЯТОВ¹ (ziatovdamin@gmail.com)
Кизлархон СИДДИКОВА² (siddiqovaqizlarxon@gmail.com)
¹Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
²Қаршинский инженерно-экономический институт, Қарши, Узбекистан

Целью данной работы является синтез и изучение физико-химических свойств комплексного соединения ацетилацетоната меди (II) с производным 2-аминобензимидазола. Впервые синтезировано гетеролигандное комплексное соединение меди (II), содержащее ацетилацетон и 2-амино-1-метилбензимидазол. Строение синтезированного координационного соединения изучено методами SEM-EDX, ИК спектроскопии и термогравиметрического анализа. Установлено, что в комплексе 2-амино-1-метилбензимидазол координируется к иону меди монодентатно через атом гетероциклического азота и при этом образуются комплекс тетрагонально-бипирамидального строения.

Ключевые слова: синтез, лиганд, ацетилацетоната меди (II), 2-амино-1-метилбензимидазол, комплексное соединение, ИК спектроскопия, термогравиметрический анализ

MIS(II) ATSETILASETONATNING 2-AMINO-1-METILBENZIMIDAZOL BILAN KOMPLEKS BIRIKMASI SINTEZI VA TADQIQI

Daminbek ZIYATOV¹ (ziatovdamin@gmail.com)
Qizlarkhon SIDDIKOV² (siddiqovaqizlarxon@gmail.com)
¹O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
²Qarshi muhandislik-iqtisodiyot instituti, Qarshi, O'zbekiston

Ushbu ishning maqsadi mis (II) atsetilasetonatning 2-aminobenzimidazol hosilasi bilan kompleks birikmasini sintez qilish va fizik-kimyoviy xususiyatlarini o'rganishdan iborat. Ik bor mis (II) ning atsetilaseton va 2-amino-1-metilbenzimidazolni o'z ichiga olgan geteroligandli kompleks birikmasi sintez qilindi. Sintez qilingan koordinatsion birikmaning tuzilishi SEM-EDS, IQ spektroskopiya va termogravimetrik tahlil yordamida o'rganildi. Kompleksda mis ioni 2-amino-1-metilbenzimidazoldagi geterotsiklik azot atomi orqali monodentat tarzda koordinatsiyalanishi va tetragonal-bipiramida tuzilishdagi kompleks hosil bo'lishi aniqlangan.

Kalit so'zlar: sintez, ligand, mis (II) atsetilasetonat, 2-amino-1-metilbenzimidazol, kompleks birikma, IQ spektroskopiya, termogravimetrik tahlil

DOI: 10.34920/ece2023398

Введение

β -дикетон и его металлокомплексы широко используются в различных областях из-за их уникальных структурных особенностей, химических функций и устойчивости к свету и теплу в качестве электролюминесцентных материалов [1]. Циклические β -дикетоны вызывают большой интерес и используются как хорошие лиганды [2] для хелатирования с металлами, в качестве промежуточных соединений в синтезе основных гетероциклов, таких как флавоны [3], бензодиазепин [4], пиразол [5], изоксазол [6] и пиримидин [7] и триазол [8]. Известно, что β -дикетоны обладают кето-енольной таутомерией [9] и они имеют важные фармакофорные груп-

пы ингибиторов ВИЧ-интегразы (1N) [10].

Многие биологически активные соединения, используемые в качестве лекарственных средств, обладают модифицированным фармакологическим и токсикологическим потенциалом при введении в виде соединений на основе металлов [11, 12]. Ацетилацетонаты переходных металлов обладают уникальной анизотропией, тонкой и сверхтонкой структурой спиновых состояний и плоскостным расположением кислородных атомов. Это способствует образованию комплексных соединений с силой поля лигандов, оптимальной для взаимодействия с аксиальными молекулами,

находящимися как в триплетном, так и в синглетном состояниях [13]. Кроме того, ацетилацетонаты способны к взаимодействию с дистальными и проксимальными субстратами по σ - и π -механизмам [14, 15]. Легко растворяясь в липофильных средах, они могут катализировать внутриклеточные биохимические реакции [16]. Плоские системы с ионами переходных металлов способны осуществлять быстрые процессы с участием кислорода и других молекул, в то время как неплоские формы биологически важных молекул с ионами металла выступают в качестве катализаторов или субстратов. Эти особенности, а также возможность связывания ацетилацетонатов переходных металлов с азот и кислородсодержащими центрами, явились обоснованием предмета данного исследования.

Целью данной работы является синтез и изучение физико-химических свойств комплексного соединения ацетилацетоната меди (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) с 2-амино-1-

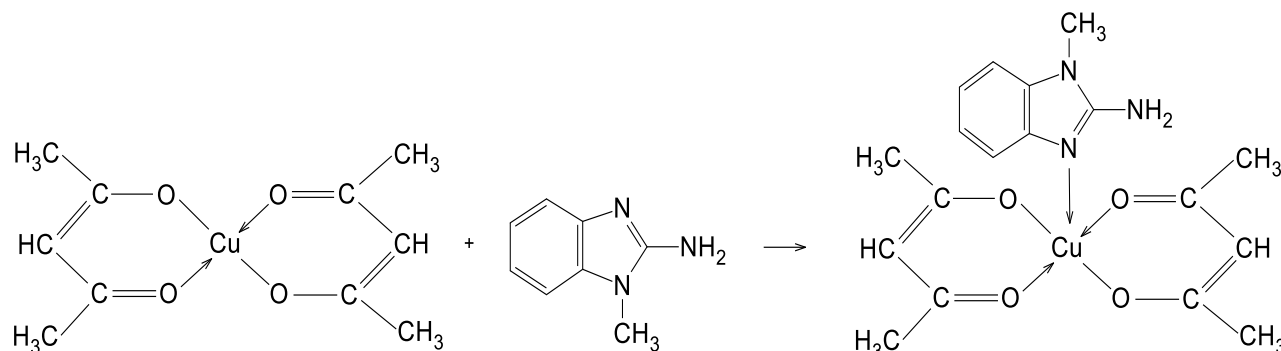
метилбензимидазолом (МAB).

Объекты и методы исследования

В работе были использованы ацетилацетонат меди (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$), синтезированный по методике [17] и лиганд – 2-амино-1-метилбензимидазол (МAB) марки «х.ч.». В качестве растворителей использовали 96% этанол.

Синтез комплекса $[\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{MAB}]$ проводили при соотношении реагирующих веществ 1:1. К раствору 0,0147 г (0,1 ммоль) МAB в 5 мл этанола по каплям при постоянном перемешивании добавляли раствор 0,0294 г (0,1 ммоль) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в 5 мл хлороформе. После смешивания выпал зелёный осадок, который через 5 суток отфильтровывали под вакуумом, промывали два раза спиртом, высушивали на воздухе. Перекристаллизацию вели из ДМФА. Выход комплекса составил 82%.

Реакция комплексообразования идёт следующим образом:



Полученный комплекс хорошо растворяется в ДМФА, ацетонитриле, ацетоне, хлороформе и мало растворяется в спирте, в воде не растворяется.

В качестве методов исследования комплексного соединения использовались методы SEM-EDX (JSM-IT200LA, JEOL, Япония), термический анализ (TA Instruments, DTA-650, США), ИК (Spectrum Two, Perkin-Elmer, США) и Раман спектроскопия (Horiba MacroRam, Франция).

Результаты и обсуждение

На основании данных SEM и энергодисперсионного анализа можно заключить, что комплексообразование ионов меди с органиче-

скими лигандами приводит к изменению микроstructures лигандов, в частности, на поверхности комплексов зафиксированы многочисленные функциональные группы, что подтверждено EDX (рис. 1). Также на поверхности гранулы появляется отчетливый пик металла меди, что подтверждает комплексообразование меди с органическими лигандами.

В ИК спектре исходного лиганда МAB наблюдаются валентные симметричные (ν_s) и асимметричные (ν_{as}) колебания νNH_2 в области 3452-3200 cm^{-1} . Деформационные колебания δNH_2 дают не характеристические полосы умеренной интенсивности в области 1615-1655 cm^{-1} для первичной аминогруппы и 1546 cm^{-1} – для вторичной. Широкие полосы при 3087-3034 cm^{-1}

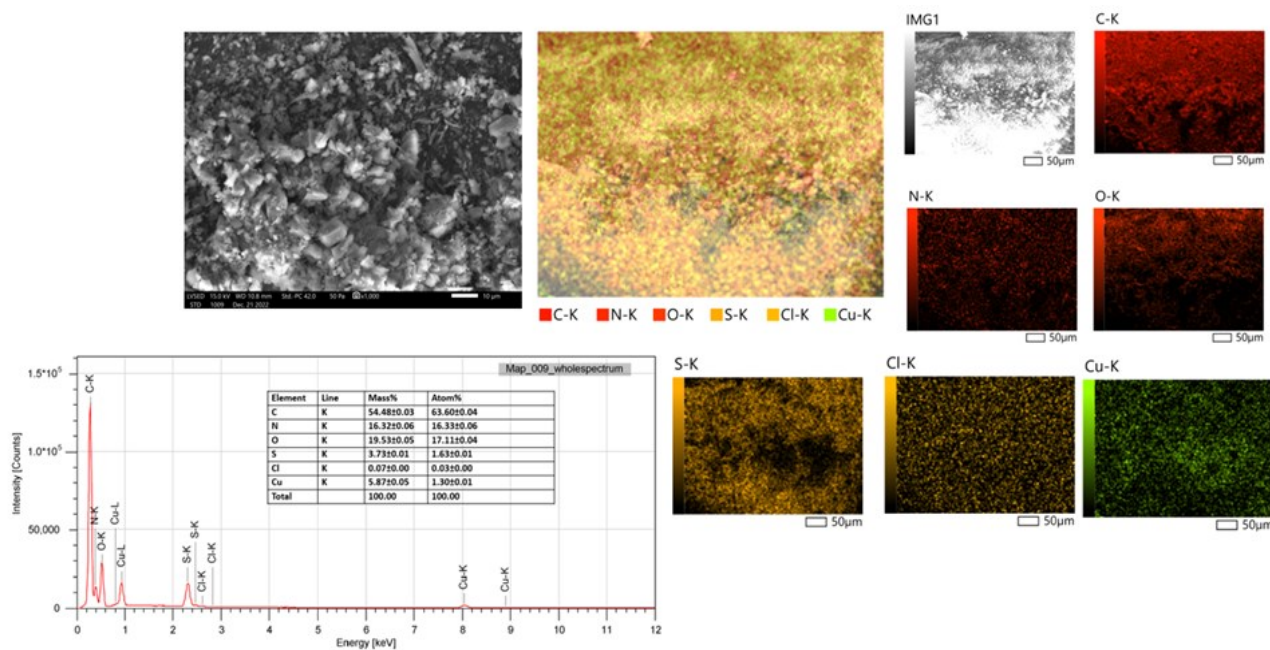


Рисунок 1. Микроструктура комплексного соединения $[\text{Cu}(\text{асас})_2\text{MAB}]$ и данные ЭДА.

относятся к валентным колебаниям групп νCH , а полоса при $1595\text{--}1540\text{ см}^{-1}$ - к гетероароматической системе $\nu\text{C}=\text{N}$ групп.

Инфракрасные спектры лиганда МАВ имеют полосы при $3450\text{--}3330\text{ см}^{-1}$ и приблизительно 1650 см^{-1} , отнесенные к $\nu(\text{NH}_2)$ и $\delta(\text{NH}_2)$ бензимидазольного кольца соответственно. Появление полосы около 1550 см^{-1} может быть отнесено к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{N})$. Замещенная фенильная группа демонстрирует кольцевые колебания при $1485\text{--}1454\text{ см}^{-1}$ и $740\text{--}725\text{ см}^{-1}$. Асимметричное валентное колебание связи $\text{C}-\text{N}$ наблюдается в ИК спектре при 1042 см^{-1} . Полосы, наблюдаемые между 1144 и 1280 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям группы $(\text{C}-\text{C}-\text{N})$. Кроме того, симметричное и асимметричное валентное поглощение $\text{C}=\text{C}$ проявляется при 1370 см^{-1} . Средняя полоса, наблюдаемая при 1470 см^{-1} в ИК спектре, относится к колебаниям связи $\text{H}-\text{N}$.

В комплексе $[\text{Cu}(\text{асас})_2\text{MAB}]$ почти все указанные выше частоты колебаний целом сохранились, однако частично сместились и изменили интенсивность и форму (рис. 2). Основное изменение произошло в группе $\nu(\text{C}=\text{N})$ в гетероцикле, сдвинувшейся до $25\text{--}30\text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что наличие интенсивных колебательных линий в области $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ комплексных соединений может относиться к валентным колебаниям группы $\text{C}=\text{N}$ в гетероцикле МАВ.

Таким образом, анализ ИК спектров

синтезированного комплекса свидетельствует о вхождении молекулы 2-амино-1-метилбензимидазола в координационную сферу комплекса, что подтверждается наличием характеристических полос поглощения аминобензимидазола в ИК спектре и соответствующих смещений полос. При этом полидентатный гетероцикл МАВ при комплексообразовании выступает, как монодентатный лиганд. Дополнительным доказательством образования координационной связи служит появление полос поглощения при $422\text{--}452\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре комплекса, отсутствующих в ИК спектре лиганда МАВ, отнесенных согласно [18] к валентным колебаниям связей $\text{N}-\text{M}$, что свидетельствует о координации к металлу.

Анализ кривой динамического термogravиметрического анализа (ДТГА) комплекса $[\text{Cu}(\text{асас})_2\text{MAB}]$ показывает (рис. 3), что кривая ДТГА имеет место в основном в 3-х диапазонах интенсивных температур разложения. Температура начала разложения комплексного соединения составляет $194\text{ }^\circ\text{C}$. Диапазон разложения 1 соответствует температуре $160\text{--}225\text{ }^\circ\text{C}$, при этом потеря массы составляет $35,59\%$. Диапазон разложения 2 соответствует температуре $230\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$ и при этом при этом потеря массы составляет $16,51\%$. Анализ показывает, что в третьем интервале разложения ($325\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$) происходит более интенсивный процесс разложения. Потеря массы в этом диапазоне составляет $25,99\%$. В результате дериватогра-

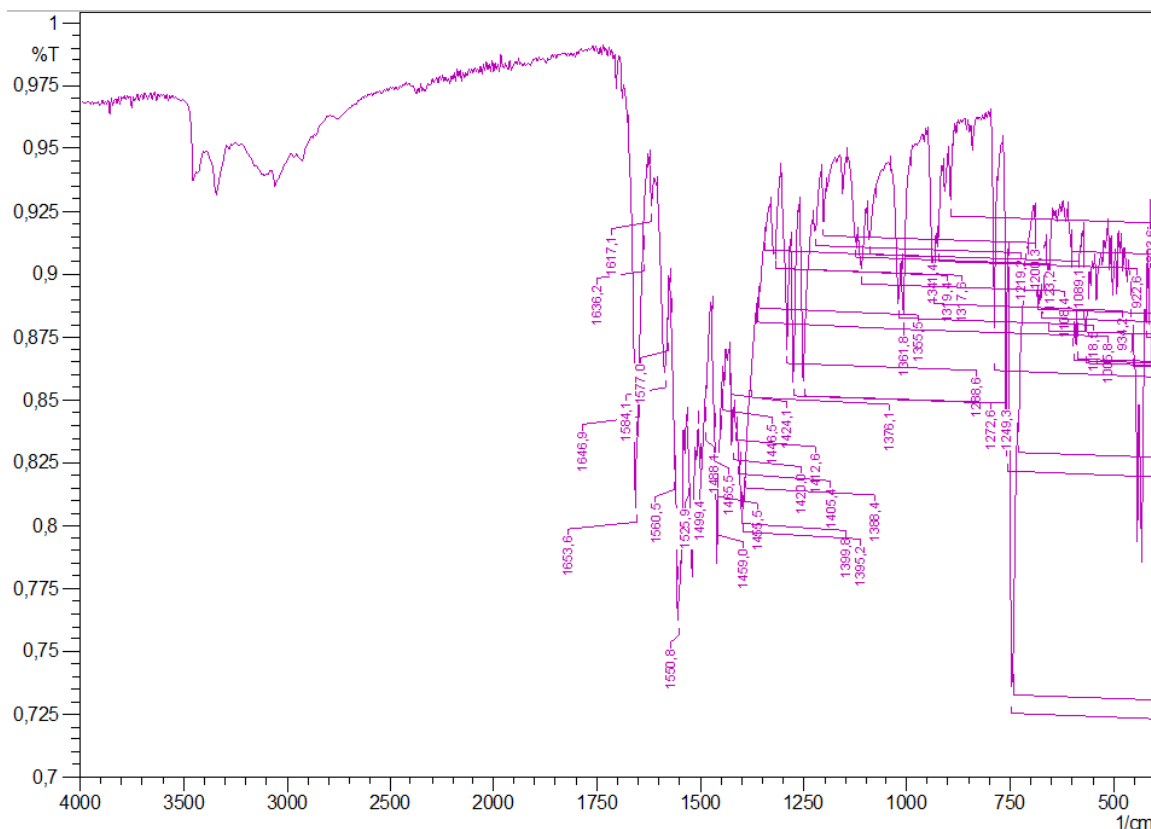


Рисунок 2. ИК спектр комплекса $[Cu(asac)_2MAB]$.

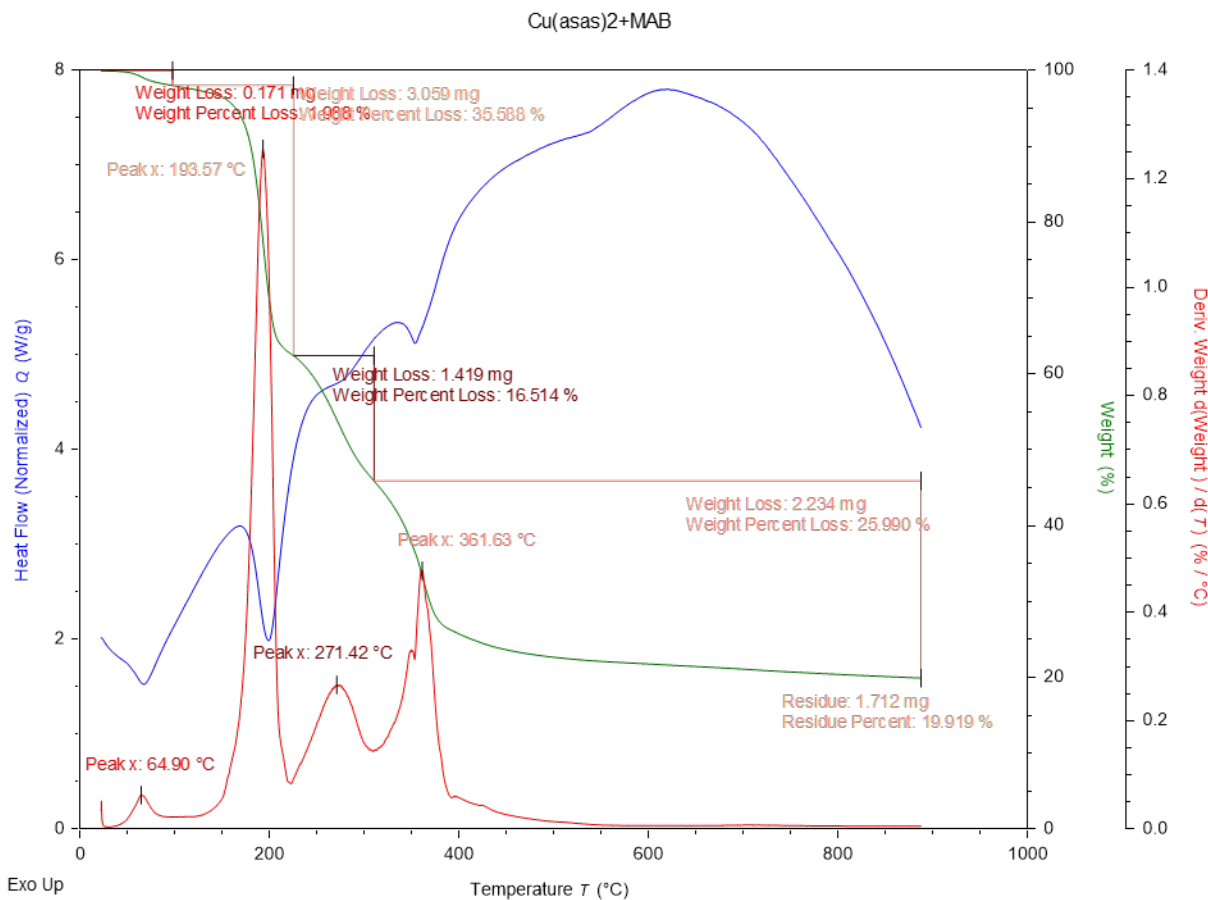


Рисунок 3. Дериватограмма комплекса $[Cu(asac)_2MAB]$.

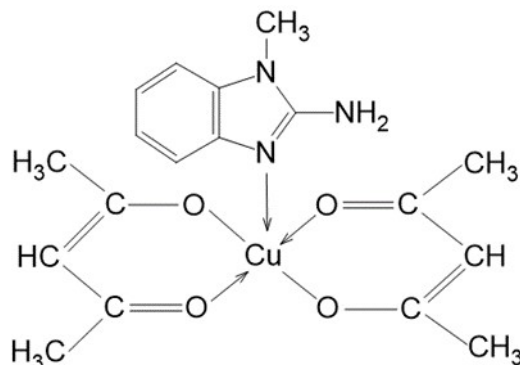
фических исследований основная потеря массы происходит в диапазоне 160-800 °С, при этом теряется 98,01% основной массы.

Таким образом, дериватографическое исследование комплексов показывает, что термическое разложение комплекса является сложным многостадийным процессом, и оно происходит ступенчато с образованием промежуточных продуктов. Выделение продуктов разложения каждого соединения происходит в сравнительно узком температурном интервале. Остаток от разложения комплекса представляет собой оксид меди.

Заключение

На основании физико-химических исследований синтезированного комплексного

соединения установлена, что молекула МАВ взаимодействует с $\text{Cu}(\text{acac})_2$ монодентатно и при этом образуется комплекс тетрагонально-бипирамидального строения:



REFERENCES

- Nehra K. et al. Lanthanides β -diketonate complexes as energy-efficient emissive materials: A review. *Journal of molecular structure*, 2022, 1249, 131531. DOI: 10.1016/j.molstruc.2021.131531.
- Aromi G., Gamez P., Reedijk J. Poly beta-diketones: Prime ligands to generate supramolecular metaloclusters. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, 252/8-9, 964-989. DOI: 10.1016/j.ccr.2007.07.008
- Tang L. et al. A Novel Approach to the Synthesis of 6-Amino-7-hydroxy-flavone. *Molecules*, 2004, 9/10, 842-848. DOI: 10.3390/91000842.
- Kumar R., Joshi Y. C. Synthesis, spectral studies and biological activity of 3H-1, 5-benzodiazepine derivatives. *Arkivoc*, 2007, 13, 142-149.
- Heller S.T., Natarajan S.R. 1, 3-Diketones from acid chlorides and ketones: a rapid and general one-pot synthesis of pyrazoles. *Organic letters*, 2006, 8/13, 2675-2678. DOI: 10.1021/ol060570p.
- Simoni D. et al. Structure– activity relationship studies of novel heteroretinoids: Induction of apoptosis in the hl-60 cell line by a novel isoxazole-containing heteroretinoid. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1999, 42/24, 4961-4969. DOI: 10.1021/jm991059n.
- Kuzueva O.G. et al. First Example of the Synthesis of Di (fluoroalkyl)-substituted Pyrimidines. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 2001, 37, 1130-1135. DOI: 10.1023/A:1013235901570
- Alekseev V.V., Zelenin K.N., Yakimovich S.I. Synthesis of pyrazole, 1, 2, 4, 5-tetrazine, and 1,2,4-triazole derivatives from thiocarbonylhydrazides and beta-dicarbonyl compounds. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1995, 31/6, 868-873.
- Sloop J.C. et al. Keto–enol and enol–enol tautomerism in trifluoromethyl- β -diketones. *Journal of fluorine chemistry*, 2006, 127/6, 780-786. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2006.02.012
- Tchertanov L., Mouscadet J.F. Target recognition by catechols and β -ketoenols: Potential contribution of hydrogen bonding and Mn/Mg chelation to HIV-1 integrase inhibition. *Journal of medicinal chemistry*, 2007, 50/6, 1133-1145. DOI: 10.1021/jm061375j.
- Tabassum S. et al. DNA interaction studies of new nano metal based anticancer agent: validation by spectroscopic methods. *Nanotechnology*, 2010, 21/19, 195102. DOI: 10.1088/0957-4484/21/19/195102
- Arbaoui A. et al. Bimetallic copper (II) and zinc (II) complexes of acyclic Schiff base ligands derived from amino acids. *Inorganica Chimica Acta*, 2011, 365/1, 96-102. DOI: 10.1016/j.ica.2010.08.043
- Reinen D., Atanasov M., Lee S.L. Second-sphere ligand field effects on oxygen ligator atoms and experimental evidence – the transition metal–oxygen bond in oxidic solids. *Coordination chemistry reviews*, 1998, 175/1, 91-158. DOI: 10.1016/S0010-8545(98)00181-7
- Pritchard B., Autschbach J. Theoretical investigation of paramagnetic NMR shifts in transition metal acetylacetonato complexes: Analysis of signs, magnitudes, and the role of the covalency of ligand–metal bonding. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51/15, 8340-8351. DOI: 10.1021/ic300868v
- Tocher J.H., Fackler Jr.J.P. Electrochemical investigations of several transition metal tris (acetylacetonate) complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 1985, 102/2, 211-215. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)86761-4.
- Sunitha M., Kumar D., Divyashree B.R., Geetha S., Shilpa P.V., Kengaiyah J. Synthesis, characterization and biological activity of 2,2'-[(6-methylpyrimidine-2, 4-diyl) disulfanediy] bis (1, 3-benzothiazole) and their Cu (II), Ni (II) complexes. *Journal of Advanced Scientific Research*, 2021, 12/1, Suppl 1, 197-203.
- Conradie J. Bis (acetylacetonato) copper (II)–structural and electronic data of the neutral, oxidized and reduced forms. *Data in brief*, 2019, 26, 104511. DOI: 10.1016/j.dib.2019.104511.
- Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Handbook of Vibrational Spectroscopy. John Wiley & Sons, 2006. 1892.