



UDK: 544.142.2:547.863:543.42

Navruza TOIROVA,
Tayanch doktorant, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
E-mail: toirovanavruza7@gmail.com
Guloy ALIYEVA,
Dotsent, PhD, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
Toshov AKOBIR,
O'qituvchi, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
E-mail: akobir_toshov@mail.ru, ORCID ID 0009-0007-2899-3103
Dilnoza RAXMONOVA,
Dotsent, k.f.d, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
Shaxnoza KADIROVA,
Professori, k.f.d, O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent, O'zbekiston
ORCID ID 0000-0002-0084-7653

PhD A. Normamatov taqrizi asosida

SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3d-METAL SALTS BASED ON 1-H-BENZOTRIAZOLE-1-METHANOL

Annotation

According to the results of thermal analysis, the thermal stability of metal-ligand complexes and the absence of crystallization water in the complex composition were determined. Based on the results of elemental, thermal, and spectral analyses, it was shown that the synthesized complex compounds are thermally more stable than the ligand.

Keywords: Co(II) nitrate salts, 1-H-benzotriazole-1-methanol, IR spectroscopy, thermal analysis, pass online.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ СОЛЕЙ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ 1-Н-БЕНЗОТРИАЗОЛ-1-МЕТАНОЛА

Аннотация

Согласно результатам термического анализа были установлены термическая устойчивость металл-лигандных комплексов и отсутствие кристаллизационной воды в составе комплекса. На основании результатов элементного, термического и спектрального анализов показано, что синтезированные комплексные соединения являются термически более устойчивыми по сравнению с лигандом.

Ключевые слова: нитратные соли Co(II), 1-Н-бензотриазол-1-метанол, ИК-спектроскопия, термический анализ, пасс онлайн.

AYRIM 3d-METALL TUZLARINING 1-H-BENZOTRIAZOL-1-METANOL ASOSIDAGI KOMPLEKS BIRIKMALARINI SPEKTROSKOPIK TAHLILI

Annotatsiya

Termik tahlil natijalariga ko'ra, metall-ligand komplekslarining termik barqarorligi va kompleks tarkibida kristallanish suvining yo'qligi aniqlandi. Elementar, termik va spektral tahlil natijalariga ko'ra, sintez qilingan kompleks birikmalar ligandga qaraganda termik jihatdan barqarorroq ekanligi ko'rsatildi.

Kalit so'zlar: Co(II) nitrat tuzlari, 1-H-benzotriazol-1-metanol, IQ-spektroskopiya, termik tahlil, pass online.

Kirish. Hozirgi zamon koordinatsion kimyosida tarkibida azot va kislorod saqlovchi organik ligandlar asosidagi metall komplekslari o'zining ko'p funksiyaliligi bilan alohida ahamiyat kasb etmoqda. Xususan, benzotriazol hosilalarining metall ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalari yillar davomida kimyoviy jarayonlar mexanizmini tushunish, zamonaviy elektrolit eritmalar va katalitik sistemalarni yaratishda muhim ob'ekt bo'lib xizmat qilmoqda. Donor-akseptor o'zaro ta'siri hamda kislota-asos nazariyalari doirasida ushbu komplekslarning tuzilishi va xossalarini o'rganish nazariy va amaliy kimyoning dolzarb vazifalaridan biri bo'lib qolmoqda.

Ayniqsa, benzotriazol asosidagi geterotsiklik ligandlar ishtirokidagi koordinatsion birikmalar o'zining murakkab fazoviy tuzilishi, yuqori termik barqarorligi va o'ziga xos fizik-kimyoviy xususiyatlari bilan ajralib turadi. Bunday komplekslar organizmlarda transport, akkumulyatsiya funksiyalarini bajarishi, inert molekulalar aktivatori va biokatalizator sifatida namoyon bo'lishi ularning tibbiyot va farmatsevtika sohalarida keng qo'llanilishiga zamin yaratmoqda.

Biroq, oraliq metallarning azotli geterotsiklik ligandlar bilan komplekslari bo'yicha to'plangan boy tajribaga qaramasdan, 3d-metallarning 1H-benzotriazol hosilalari bilan hosil qilgan birikmalari yetarli darajada tadqiq etilmagan. Xususan, 1H-benzotriazol-1-metanol asosidagi komplekslarning sintezi, ularning supramolekulyar tashkillashtirilishi va biologik faolligini aniqlash alohida ilmiy qiziqish uyg'otmoqda.

Ushbu ishda 1H-benzotriazol-1-metanol ligandining Co(II) va Ni(II) ionlari bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalarining sintezi hamda ularning spektroskopik tahlillari kompleks ravishda tahlil qilingan. Olingan natijalar asosida

komplekslarning koordinatsion poliedri, markaziy ion va ligand orasidagi bog'lanish tabiati hamda termik barqarorlik qonuniyatlari ilmiy jihatdan asoslab berilgan.

Tadqiqot maqsadi. 1H-benzotriazol-1-metanol ligandi asosida Co(II) va Ni(II) nitrat tuzlari ishtirokida yangi koordinatsion birikmalar sintez qilish hamda ularning tarkibi, tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy usullar (IK, elektron spektroskopiya, termik tahlil) yordamida tadqiq etishdan iborat. Shuningdek, olingan komplekslarning termik barqarorligi, markaziy ionning koordinatsion poliedri hamda ligand va metall o'rtasidagi bog'lanish tabiatini aniqlash, olingan natijalar asosida ularning biologik faollik qonuniyatlarini ilmiy asoslash ishning asosiy vazifasi etib belgilangan.

Dolzarbligi. Hozirgi zamon koordinatsion kimyosida 1H-benzotriazol-1-metanol o'zining ko'p markazli N-donorlik xususiyati tufayli murakkab metall-organik karkaslar, ko'p yadroli klasterlar va karkasli koordinatsion polimerlar sintezida strategik ahamiyatga ega bo'lgan asosiy qurilish bloki hisoblanadi. Ayniqsa, 3d-metallari asosida olingan ushbu sinf komplekslarining biofaol birikmalar, selektiv oksidlanish-qaytarilish katalizatorlari va yuqori samaradorlikka ega yangi avlod farmatsevtik preparatlarini yaratishdagi o'rni tadqiqotning amaliy dolzarbligini belgilaydi. Bunday birikmalarning kristallokimyoviy tuzilishi va biologik faolligi o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlash zamonaviy bionoorganik kimyoning ustuvor yo'nalishlaridan biri bo'lib qolmoqda.

Asosiy qisim. Sintez qilingan koordinatsion birikmalarning molekulyar tuzilishini va ligandning markaziy ionga koordinatsiyalanish usulini aniqlash maqsadida erkin ligand (L) hamda uning Co(II) nitratli kompleksi infraqizil (IQ) spektrlari qiyosiy tahlil qilindi. Dastlabki erkin ligand spektrida 3168 cm^{-1} sohada benzotriazol halqasining aromatik C-H bog'lanishlariga tegishli valent tebranishlar, $1615\text{--}1592\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida esa geterotsiklik halqadagi C=N guruhiga xos bo'lgan xarakterli valent tebranish chiziqlari kuzatildi. Ushbu guruhlar ligandning metall ionlari bilan bog'lanishida potentsial donor markazlari bo'lib xizmat qiladi [1, 2].

Co(II) nitratining L bilan hosil qilgan asosidagi kompleks birikmasini IQ- spektrining tahlili shuni ko'rsatadiki, 3342 cm^{-1} sohada hosil bo'lgan keng va intensiv yutilish chizig'i tarkibda kristallizatsion suvining mavjudligini tasdiqlaydi.

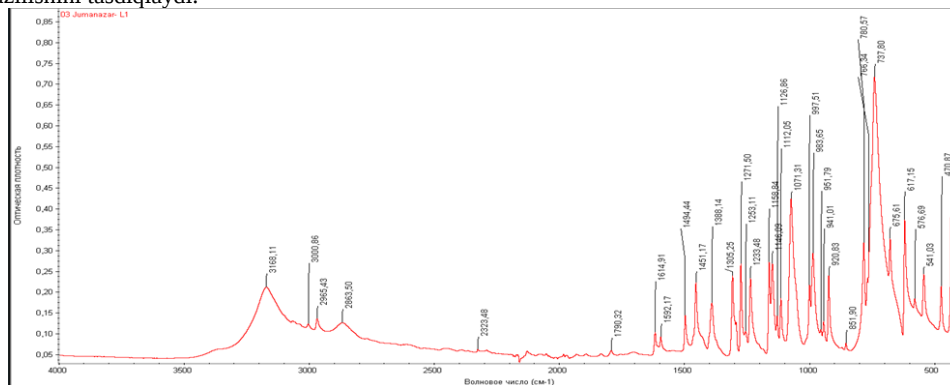
Erkin ligandning IQ spektrida $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ tebranishlari 1615 cm^{-1} sohasida kuzatilgan bo'lsa, kompleks birikma hosil bo'lishi natijasida ushbu yutilish chiziqlar yuqori chastotalar sohasiga – 1651 cm^{-1} gacha siljiganligi aniqlandi. Shuningdek, $\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$ asimmetrik tebranishlarining 1388 cm^{-1} dan 1490 cm^{-1} gacha o'zgarganligi ligandning metallga koordinatsiyalanganidan dalolat beradi.

L va uning Co(II) asosidagi kompleksi uchun asosiy tebranish chastotalarining qiyosiy qiymatlari 1-jadvalda keltirilgan.

1-Jadval. L va uning komplekslarining IQ spektrlaridagi asosiy tebranish chastotalari (cm^{-1})

Birikma	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$	νNO_3	(C-H)	$\delta\text{N}-\text{N}$	M-O
L	1615	1388	3000	1790	3168	997	-
$[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2]$	1651	1490	3342	1278	665	1039	506

Kompleksning IQ spektrida 1278 cm^{-1} sohada kuzatilgan yutilish chizig'i nitrat guruhining markaziy atom bilan monodentat usulda koordinatsiyalanganligini tasdiqlaydi. Spektning barmoq izlari sohasida, 644 cm^{-1} va 565 cm^{-1} chastotalarda intensiv yutilish chiziqlarining paydo bo'lishi Co-O hamda Co-N metall-ligand bog'lanishlari mavjudligini ko'rsatadi [1, 3]. IQ-spektroskopik tahlillar natijasida ligand tarkibidagi azot va kislorod donor atomlarining Co(II) ionini bilan koordinatsiyalanganligi hamda yangi metall-ligand bog'lanishlari hosil bo'lganligi aniqlandi, bu esa sintez qilingan kompleks birikmaning tuzilishini tasdiqlaydi.

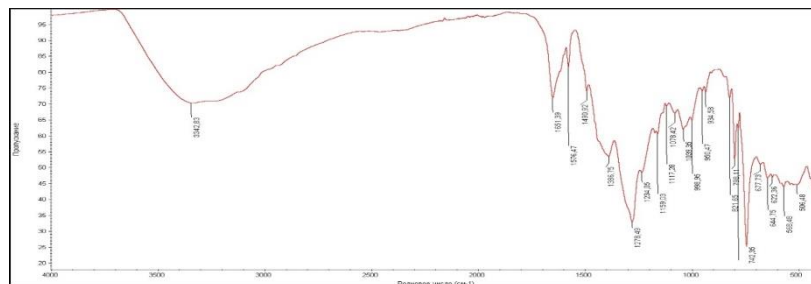


1-Rasm. Ligandning IQ spektri

Sintez qilingan metallokomplekslarning termik barqarorligini hamda ularning tarkibidagi suv molekularining miqdorini aniqlash maqsadida termogravimetrik tahlil (TGA/DTA) usulidan foydalanildi.

Ligandining termik qizdirish egri chizig'ida $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ da endotermik va $746\text{ }^{\circ}\text{C}$ da ekzotermik effektlar kuzatildi. $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ dagi endoeffekt ligand tarkibidagi namlikning ajralib chiqishi bilan izohlanadi. Termik parchalanishning asosiy bosqichi $250\text{--}746\text{ }^{\circ}\text{C}$ harorat oralig'iga to'g'ri kelib, umumiy massaning 90% yo'qolishi bilan kechadi. Bu jarayon ligand molekulasining to'liq destruksiya bilan bog'liq.

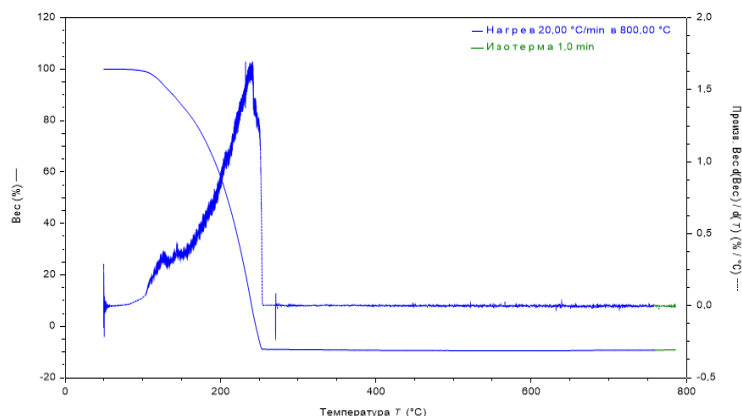
[CoL₂(MEA)₂](NO₃)₂ tarkibli kompleks birikmaning DTA egrisida 163 °C va 766 °C da endotermik, shuningdek, 273,



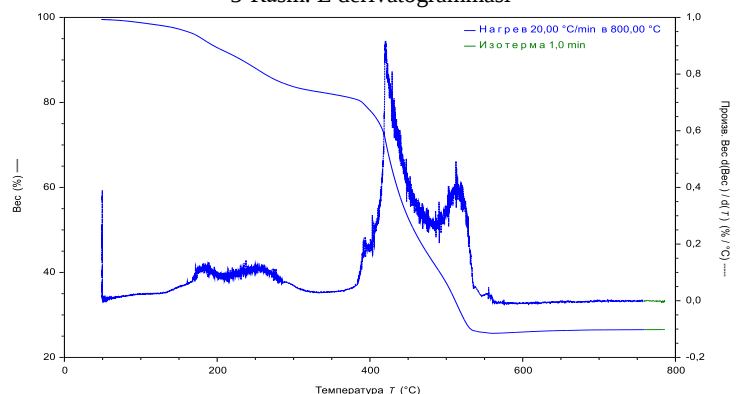
393,

2-Rasm. [CoL₂MEA₂](NO₃)₂ kompleksining IQ spektri

465 va 542 °C da ekzotermik effektlar qayd etildi. Birinchi endoeffekt (163°C) kristallizatsion suvning chiqib ketishi bilan tavsiflanadi (4,98% massa yo'qolishi). Harorat ko'tarilishi bilan kompleksning parchalanish jarayoni tezlashadi: 398 °C gacha massaning 13,45% qismi, 465 °C sohasida esa qo'shimcha 7,06% qismi yo'qoladi. Termolizning yakuniy mahsuloti sifatida kobalt(II) oksidi (CoO) hosil bo'ladi.



3-Rasm. L derivatogrammasi



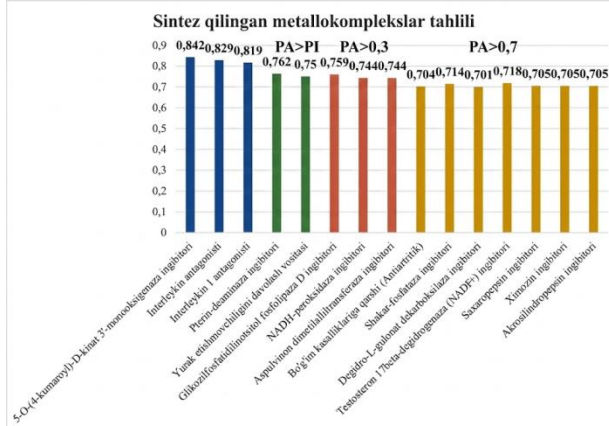
4- Rasm. [CoL₂MEA₂](NO₃)₂ tarkibli kompleksning derivatogrammasi

3-Jadval. [CoL₂MEA₂](NO₃)₂ kompleksining termik analiz natijalari

Kompleks birikma	Termoeffekt harorati	Yo'qotilgan massa, %	Yo'qotilgan massa, mg	Termoeffekt tabiati
[CoL ₂ MEA ₂](NO ₃) ₂	163°C	4,982	0,0341	Endo
	273°C	19,829	1,359	Ekzo
	393°C	13,457	0,922	Ekzo
	465°C	7,065	0,484	Ekzo
	542°C	5,513	0,378	Endo
	767°C	5,159	0,354	Endo

1-H-benzotriazol-1-metanolning biologik faolligini o'rganish maqsadida PASS (Online) dasturi yordamida *in silico* tahlil o'tkazildi. Bugungi kunda oraliq metallarning azot tutgan geterohalqali ligandlar, jumladan, benzotriazol hosilalari bilan koordinatsion birikmalarini o'rganish zamonaviy koordinatsion kimyoning jadal rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. PASS (Online) dasturida moddaning kimyoviy tuzilishiga asoslanib, uning biologik faolligini baholashda Pa (farmakologik faollik ehtimoli) va Pi (faol bo'lmaganlik ehtimoli) ko'rsatkichlari asosiy mezon hisoblanadi. Odatda, modda berilgan kasalliklarga yoki ta'sirlarga nisbatan yuqori farmakologik faollikka ega bo'lishi uchun Pa > 0,71 sharti bajarilishi talab etiladi [7,8].

1-H-benzotriazol-1-metanol ligand molekulasini 5-O-(4-kumaroyl)-D-kinat 3'-monooksigenaza ($P_a = 0,842$) hamda pterindeaminaza ($P_a = 0,762$) fermentlarining yuqori ehtimolli ingibitori sifatida aniqlandi. Ushbu ko'rsatkichlar moddaning mikroblarga qarshi faolligini va hujayra darajasidagi metabolik jarayonlarni boshqarish xususiyatiga ega ekanligini ko'rsatadi. Birikmaning interleykin ($P_a = 0,829$) va interleykin-1 ($P_a = 0,819$) antagonistligi bo'yicha qayd etilgan qiymatlari uning yallig'lanishga qarshi kuchli ta'sirini belgilaydi hamda bevosita antiartritik ($P_a = 0,704$) faolligi bilan bo'g'im patologiyalarini davolashda muhim ahamiyat kasb etadi. Shuningdek moddaning NADFH-peroksidaza ($P_a = 0,744$) faolligi orqali namoyon bo'ladigan antioksidant xususiyati hujayralarni oksidativ stressdan himoya qilsa, glikozilfosfatidilinositol fosfolipaza D ($P_a = 0,759$) ingibirlanishi hujayra membranalari barqarorligini ta'minlashga xizmat qiladi. Birikmaning gormon-bog'liq o'smalar profilaktikasida muhim bo'lgan testosteron 17beta-degidrogenaza ($P_a = 0,718$) ingibitori hamda yurak yetishmovchiligini davolash vositasi ($P_a = 0,750$) sifatidagi prognozlarining kardiologik va onkologik yo'nalishlardagi yuqori terapevtik imkoniyatlarini ko'rsatadi. Ushbu *in silico* ma'lumotlari V.V. Poroikov va D.A. Filimonovlar tomonidan taklif etilgan uslubiyot mezonlariga to'liq mos kelib, olingan komplekslarning kelajakda istiqbolli dori vositalari asosi bo'lib xizmat qilishini isbotlaydi [7,8].



PASS (Online) dasturida o'tkazilgan *in silico* tahlil natijalari shuni ko'rsatdiki, 1-H-benzotriazol-1-metanol bir qator fermentlar faolligini tormozlashda va biologik jarayonlarni tartibga solishda yuqori samaradorlikka ega. Bu esa moddaning farmakologik va biologik faol xususiyatga ega ekanligini hamda kelgusida yangi dori vositalari yaratish uchun istiqbolli ob'yekt ekanligini ilmiy jihatdan tasdiqlaydi.

Xulosa. Olib borilgan tadqiqotlar natijasida 1-H-benzotriazol-1-metanol ligandi asosida yangi Co(II) koordinatsion birikmasi sintez qilindi va uning fizik-kimyoviy hamda biologik xususiyatlari kompleks ravishda o'rganildi. IQ-spektroskopiya ma'lumotlari ligand tarkibidagi C=N guruhining valent tebranish chastotasi 1614,91 cm^{-1} dan 1651 cm^{-1} sohasiga siljishini ko'rsatdi, bu esa azot atomining metall ioni bilan koordinatsiyalanganidan dalolat beradi. Termik tahlil (TGA/DTA) natijalari kompleksning yuqori barqarorligini hamda uning tarkibidagi ichki va tashqi sfera suv molekularining miqdorini aniqlash imkonini berdi. Termoliz jarayoni bosqichma-bosqich kechib, yakuniy mahsulot sifatida Co(II) oksidi hosil bo'lishi aniqlandi. *In silico* (PASS Online) tahlillari sintez qilingan birikmaning yuqori biologik salohiyatga ($P_a > 0,71$) ega ekanligini ko'rsatdi. Xususan, moddaning interleykin antagonistlari hamda 5-O-(4-kumaroyl)-D-kinat 3'-monooksigenaza kabi fermentlar ingibitori sifatidagi faolligi uning farmakologik jihatdan istiqbolli ekanligini belgiladi.

Umumiy xulosa shuni ko'rsatadiki, sintez qilingan koordinatsion birikmaning barqaror strukturasi va bashorat qilingan yuqori biologik ko'rsatkichlari o'zaro uyg'undur. Bu natijalar mazkur kompleksdan kelajakda tibbiyotda metabolik va nevrologik kasalliklarni davolashda qo'llaniladigan yangi dori vositalarini yaratishda samarali xomashyo sifatida foydalanish mumkinligini ilmiy jihatdan asoslaydi.

ADABIYOTLAR

1. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. – John Wiley & Sons, 2009.
2. Silverstein R.M., Webster F.X., Kiemle D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. – John Wiley & Sons, 2005.
3. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., Bochmann M. Advanced Inorganic Chemistry. – John Wiley & Sons, 1999.
4. Geronikaki A. et al. Synthesis and biological evaluation of thiazole and imidazole derivatives // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2006. – V.14. – №18. – P. 6345-6351.
5. Katritzky A.R. Handbook of Heterocyclic Chemistry. – Elsevier, 2010.
6. Eicher T., Hauptmann S. The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications. – Wiley-VCH, 2003.
7. Poroikov V.V., Filimonov D.A. Computer-aided prediction of biological activity spectra for organic compounds // Russian Chemical Bulletin. – 1996. – V. 45. – №3 – P. 523-529.
8. Filimonov D. A., et al. Probabilistic approaches to the prediction of biological activity spectra for organic compounds // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 1999. – V. 39. – №3. – P. – 436-444.
9. Lagunin A.A., et al. QSAR modelling of the biological activity spectra // SAR and QSAR in Environmental Research. – 2000. – V. 11. – №5-6. – P. – 325-339.