



## АЙРИМ ЎТКАЗУВЧАН МЕТАЛЛАРНИНГ 1,3,4-ТИАДИАЗОЛ ҲОСИЛАЛАРИ БИЛАН ГЕТЕРОЛИГАНДЛИ КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА ХОССАЛАРИ

**Акимниязова Гўлмира Қалбай қызы**

*Бердақ номидаги Қорақалпоқ давлат университети 2-курс магистранти.*

**Аннотация:** Ушбу мақолада 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари иштирокида айрим ўтказувчан металллар ( $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  ва  $\text{Zn(II)}$ ) билан гетеролигандли комплекс бирикмалар синтези, уларнинг тузилиши ҳамда физик-кимёвий хоссалари тадқиқ этилган. Комплекс бирикмаларнинг тузилиши элемент таҳлиллари, ИҚ-спектроскопия, электрон спектроскопия ва термогравиметрик таҳлил усуллари ёрдамида аниқланди. Олинган натижаларга кўра, 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари металл ионлари билан азот ва сулфур атомлари орқали координацияланиб, барқарор хелат тузилишини ҳосил қилади. Комплекс бирикмаларнинг айримлари антибактериал фаолликка ҳам эга эканлиги кузатилди.

**Калит сўзлар:** 1,3,4-тиадиазол, гетеролигандли комплекс, ўтказувчан металл, координация бирикмаси, спектроскопия, антибактериал фаоллик.

### КИРИШ

Сўнгги йилларда органик гетероатомли бирикмалар асосидаги комплекслар кимё, биотехнология, материалшунослик ва доривор моддалар синтези соҳаларида катта қизиқиш уйғотмоқда. Айниқса, 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари ўзининг юқори реакцион қобиляти, азот ва сулфур атомлари мавжудлиги ҳамда металллар билан мустаҳкам координацион боғ ҳосил қилиш хусусияти билан ажралиб туради. Бу гуруҳга кирувчи бирикмалар нафақат органик синтезда, балки металл комплекслар тузишда ҳам муҳим роль ўйнайди.

1,3,4-тиадиазол ҳосилалари асосидаги комплекс бирикмалар кўп ҳолларда юқори биологик фаолликка, антибактериал, замбуруғларга қарши, ҳатто цитотоксик хусусиятларга эга бўлиб, уларнинг биотиббий қўлланилиши кенгайиб бормоқда. Шунингдек, бундай комплекслар оптоэлектрон қурилмаларда, каталитик жараёнларда ва фотохимиявий тизимларда ишлатилади.

Ўтказувчан металллар (масалан,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Zn}$ ) билан бундай лиганда асосланган гетеролигандли комплекслар тузиш – янги турдаги функционал материалларни яратиш йўлидаги муҳим қадам ҳисобланади. Гетеролигандли тизимларда икки ёки ундан ортиқ турли хил лиганда иштирок этгани сабабли, металл марказининг электрон муҳити турли йўналишларда ўзгариб, янги физик ва кимёвий хоссалар намоён бўлади.



Шу мақсадда мазкур тадқиқотда 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари ва айрим қўшимча кислород ёки азот сақловчи лиганда (масалан, ацетилацетон, пиридин, фенантролин) иштирокида  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  металл ионларининг гетеролигандли комплекс бирикмалари синтез қилинди, уларнинг тузилиши ва хоссалари ўрганилди.

#### Реактивлар ва асбоблар

Тадқиқотда ишлатилган барча реактивлар “Sigma-Aldrich” ва “Merck” компанияларининг аналитик тозаликдаги маҳсулотлари бўлиб, қўшимча тозалаш жараёни талаб қилинмади. 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари (масалан, 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазол, 2-меркапто-1,3,4-тиадиазол ва 2,5-дисубститутланган вариантлар) синтези классик циклизация усули орқали амалга оширилди.

Металл тузлари сифатида  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ва  $\text{Zn(OAc)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  қўлланилди. Ёрдамчи лиганда сифатида ацетилацетон, пиридин ва 1,10-фенантролин танланди. Бу лиганда гетеролигандли муҳит яратиш орқали комплекснинг электрон тузилишини ва геометрик конфигурациясини бошқариш имконини берди.

#### Комплекс бирикмалар синтези

Синтез жараёни қуйидаги босқичларда амалга оширилди:

Металл тузининг 0,01 моль миқдори сув-этанол аралашмасида (1:1 ҳажмда) тўлиқ эритилди.

Алоҳида колбада 0,02 моль миқдордаги 1,3,4-тиадиазол ҳосиласи этанолда эритилди ва реакция муҳитига аста-секин қўшилди.

Кейинчалик, иккинчи лиганда (ацетилацетон, пиридин ёки фенантролин) эритмаси реакцион муҳитга қўшилди.

Реакция 60–70°C ҳароратда, 2–3 соат давомида магнит аралаштиргичда олиб борилди. рН кўрсаткичи 6,5–7,0 атрофида сақланди.

Ҳосил бўлган чўкма филтрланди, этанол ва эфир билан ювилди ва 40°C да вакуумли шкафта қуритилди.

Комплекслар ялтироқ ёки ранги турли (яшил, кўк, оч қизғиш) кристалл моддалар кўринишида ҳосил бўлди. Бу ранг фарқлари металл маркази ва лиганда табиати билан боғлиқ эканлиги маълум бўлди.

#### Аналитик тадқиқот усуллари

- Элемент таҳлиллари – (CHNS-анализатор) ёрдамида амалга оширилиб, ҳисобланган ва тажриба йўли билан олинган элемент таркиби бир-бирига яқин бўлгани, бирикмаларнинг миқдорий тузилишини тасдиқлади.

- ИҚ-спектроскопия – “Bruker Alpha” спектрометрида (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) ўлчовлар амалга оширилди.

- Электрон (UV-Vis) спектроскопия – “Shimadzu UV-1800” ускунасида 200–800 нм оралиқда.



- Термогравиметрик таҳлил (TGA) – “NETZSCH STA 449 F3 Jupiter” қурилмаси орқали 25–800°C диапазонда, 10°C/мин тезликда амалга оширилди.
- Магнит ҳоссалар – Гуи усули билан ўлчанди.
- Антибактериал фаоллик – *Escherichia coli* ва *Staphylococcus aureus* штаммларига қарши диск-диффузия усулида баҳоланди.

Натижалар ва муҳокама

ИҚ-спектроскопия натижалари

Синтез қилинган бирикмаларнинг ИҚ-спектрларида 1,3,4-тиадиазол ҳалқасига хос  $\nu(\text{C}=\text{N})$  тебранишлари 1590–1615  $\text{cm}^{-1}$  атрофида кузатилди. Комплекс ҳосил бўлганидан сўнг, бу тебранишлар 15–25  $\text{cm}^{-1}$  пастга силжиши аниқланди, бу эса азот орқали координацияни тасдиқлайди.

Шунингдек,  $\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$  диапазонидаги сигналлар (730–760  $\text{cm}^{-1}$ ) ҳам металл билан боғланиш натижасида ўзгариш кўрсатди. Бу 1,3,4-тиадиазол ҳалқасидаги сулфур атомининг ҳам координация жараёнида қатнашганини англатади.

Қўшимча лиганда (масалан, ацетилацетон) қатнашган ҳолларда,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  тебраниш чизиқлари 1720  $\text{cm}^{-1}$  дан 1690  $\text{cm}^{-1}$  гача силжиши аниқланди — бу кислород орқали боғланишни кўрсатади. Демак, ҳосил бўлган комплексларда металл марказ азот, сулфур ва кислород атомлари билан боғланган гетеролигандли муҳитда жойлашган.

Электрон (UV-Vis) спектроскопия натижалари

$\text{Cu(II)}$  комплексларининг электрон спектрларида 620–640 нм атрофидаги сўрилиш чизиқлари d-d ўтишларга мос келиб, деформацияланган октаэдрик муҳитни кўрсатди.

$\text{Ni(II)}$  комплексларида 450–470 нм ва 740 нм атрофидаги ўтишлар орқали октаэдрик симметрия аниқланди.

$\text{Co(II)}$  комплексларида эса 510–540 нм диапазонидаги сўрилишлар тетрагидрал муҳит мавжудлигини кўрсатди.

$\text{Zn(II)}$  комплексларида эса d-d ўтишлар кузатилмаган, бу унинг тўлиқ тўлдирилган  $d^{10}$  конфигурацияси билан изоҳланади.

Термогравиметрик таҳлил (TGA) натижалари

Барча комплекслар 120°C гача массани йўқотмаган, бу уларнинг кристалл суви мавжуд эмаслигини кўрсатди.

200–300°C диапазонида биринчи босқичда лиганда молекуласи қисман ажралиб чиқиши кузатилди.

400°C дан юқори ҳароратларда органик қисмлар тўлиқ парчаланиб, қолдиқ сифатида металл оксидлари ( $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{ZnO}$ ) ҳосил бўлди. Бу маълумотлар комплексларнинг термик жиҳатдан барқарор эканлигини ва юқори ҳарорат шароитида ишлатиш имкониятини билдиради.

Магнит ва антибактериал хоссалар

Магнит ўлчовлар натижасига кўра,  $\text{Cu(II)}$  ва  $\text{Ni(II)}$  комплексларида  $\mu_{\text{eff}}$  қиймати мос равишда 1.80–1.95 ВМ ва 2.85 ВМ атрофида бўлиб, уларда бир



жуфтланмаган электрон мавжудлигини кўрсатди. Бу маълумотлар электрон спектр натижалари билан мос келади.

Антибактериал таҳлилларда Cu(II)-тиадиазол комплекслари *E. coli* ва *S. aureus* штаммларига нисбатан юқори фаоллик кўрсатди (ингибиция зонаси 15–18 мм). Co(II) ва Ni(II) комплекслари ўртача фаолликка, Zn(II) комплекслари эса нисбатан паст фаолликка эга бўлди. Бу эса металл марказининг редокс потенциали ва лиганда табиати билан боғлиқ эканлиги қайд этилди.

#### Хулоса

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари иштирокида айрим ўтказувчан металллар — Cu(II), Ni(II), Co(II) ва Zn(II) ионлари билан гетеролигандли комплекс бирикмалар муваффақиятли синтез қилинди. Комплексларнинг тузилиши ва физик-кимёвий хоссалари элемент таҳлиллари, ИҚ-спектроскопия, электрон (UV-Vis) спектроскопия ҳамда термогравиметрик таҳлил орқали аниқланди.

Таҳлиллардан маълум бўлишича, 1,3,4-тиадиазол ҳалқаси азот ва сулфур атомлари орқали металл маркази билан координацияланиб, барқарор хелат структура ҳосил қилади. Қўшимча ёрдамчи лиганда сифатида киритилган ацетилацетон, пиридин ёки фенантролин молекулалари эса кислород ёки азот атомлари орқали металл билан боғланиб, гетеролигандли муҳит яратади. Бу ҳолат комплекс бирикмаларнинг электрон табиати, геометрик конфигурацияси ва барқарорлигига сезиларли таъсир кўрсатгани аниқланди.

ИҚ-спектроскопик маълумотлар асосида металл билан боғланиш натижасида  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{S}-\text{C})$  ва  $\nu(\text{C}=\text{O})$  тебраниш чизиқларининг характерли силжиши кузатилди, бу эса металлинг азот, сулфур ва кислород атомлари орқали боғланганини аниқ тасдиқлади. Электрон спектр натижаларига кўра, Cu(II) ва Ni(II) комплексларида октаэдрик симметрия, Co(II) комплексларида эса тетрагидрал муҳит мавжудлиги аниқланди. Zn(II) комплексларида d-d ўтишлар кузатилмаганлиги, унинг тўлиқ тўлдирилган  $d^{10}$  конфигурацияси билан изоҳланди.

Термогравиметрик таҳлил натижалари комплексларнинг юқори термик барқарорликка эга эканлигини кўрсатди: улар 200–250°C гача парчаланмайди, бу эса уларнинг амалий шароитларда ишлатиш имкони борлигини билдиради. Қолдиқ маҳсулот сифатида металл оксидлар ҳосил бўлгани бу натижани янада мустаҳкамлайди.

Магнит ўлчовлар натижалари металл марказининг электрон конфигурацияси ва координация муҳити ҳақидаги маълумотлар билан мос келди. Бу бирикмалардаги жуфтланмаган электронлар сони ва уларнинг магнит моменти миқдори спектроскопик таҳлиллар билан мувофиқ эканлиги исботланди.

Биологик фаоллик синовлари натижалари шундан далолат бердики, Cu(II)-1,3,4-тиадиазол комплекслари *Escherichia coli* ва *Staphylococcus aureus*



штаммларига нисбатан юқори антибактериал фаоллик намоён қилди. Бу фаоллик, эҳтимол, металл марказининг редокс қобилияти ва лиганда-металл ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўладиган реактив кислород турлари таъсири билан боғлиқ. Co(II) ва Ni(II) комплекслари ўртача, Zn(II) комплекслари эса нисбатан паст биофаоллик кўрсатди.

Тадқиқот натижалари шундан далолат бердики, 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари металл ионлари билан координацион марказларнинг электрон муҳитини самарали бошқариш имконини беради. Бу хусусият уларни нафақат кимёвий ва физик тадқиқотларда, балки биотиббий ва технологик соҳаларда ҳам истиқболли қўлланилиши мумкин бўлган моддалар қаторига киритади.

Шунингдек, олинган комплекслар структура жиҳатидан турли хил геометрик конфигурацияга эга бўлгани сабабли, уларнинг спектроскопик ва магнит параметрларини ҳисоблаш орқали электрон тузилиш моделларини яратиш мумкин. Бу эса келгусида янги металл-органик моддаларни мақсадли равишда лойиҳалаш имконини яратади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти шундаки:

- олинган комплекс бирикмалар металл органик материаллар, сенсорлар ва каталитик тизимлар учун истиқболли асос бўлиши мумкин;
- айрим бирикмалар антибактериал агент сифатида ишлатиш учун биотиббий тадқиқотларда қўлланилиши мумкин;
- гетеролигандли тизимлар орқали металл марказининг реакцион қобилиятини бошқариш усули таклиф этилди.

Келгуси босқичда бу бирикмаларнинг электрохимик, фотолюминесцент ва каталитик хоссаларини чуқурроқ ўрганиш режалаштирилган. Шунингдек, уларнинг кристалл тузилишини рентгеноструктура усулида аниқлаш ҳамда биоактивлигини кенг қўламдаги патоген микроорганизмларга нисбатан баҳолаш муҳим илмий вазифа сифатида белгиланади.

Хулоса қилиб айтганда, 1,3,4-тиадиазол ҳосилалари асосидаги гетеролигандли комплекслар металл кимёси соҳасидаги истиқболли йўналишлардан бири бўлиб, уларнинг кўп қиррали хоссалари замонавий материалшунослик ва биотиббиёт учун янги илмий ва амалий ечимлар тақдим эта олади.

### Фойдаланилган адабиётлар:

1. Structural Features of 1,3,4-Thiadiazole-Derived Ligands and Their Coordination Complexes: A Review. PMC (National Center for Biotechnology Information).
2. "1,3,4-Thiadiazole: A Versatile Pharmacophore of Medicinal Importance" — PubMed обзор мақоласи.



3. "Mechanism-based approaches of 1,3,4 thiadiazole scaffolds as enzyme inhibitors" — ScienceDirect обзор мақоласи.
4. "Recent Developments of 1,3,4-Thiadiazole Compounds as Anticancer Agents" — PMC обзор мақоласи.
5. "BIOLOGICAL ACTIVITIES OF 1, 3, 4- THIADIAZOLES AND SOME METAL COMPLEXES" — Granthaalayah publication.