

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**PIRIMOVA MEHRIBON ASROR QIZI**

**BA’ZI 3d-METALLARINING 1,3,4-OXSADIAZOL HOSILALARI BILAN  
GOMO- VA GETEROMETALLI KOMPLEKS BIRIKMALARI**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)  
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

**Toshkent-2024**

**Kimyo fanlari bo'yicha falsafa doktori(PhD) dissertatsiyasi avtoreferati  
mundariyasi**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)  
по химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)  
on chemical sciences**

**Pirimova Mehribon Asror qizi**

Ва'зи 3d-metallarining 1,3,4-oksadiazol hosilalari bilan gomo- va geterometalli kompleks birikmalari.....5

**Пиримова Мехрибон Асрор қизи**

Гомо- и гетерометалльные комплексные соединения некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазола .....23

**Pirimova Mehribon**

Homo- and heterometal complex compounds of some 3d-metals with 1,3,4-oxadiazole derivatives .....43

**E'lon qilingan nashrlar ro'yxati**

Список опубликованных работ  
List of published works.....46

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI  
HUZURIDAGI ILMIY DARAJALAR BERUVCHI  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 RAQAMLI ILMIY KENGASH**

---

**O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**PIRIMOVA MEHRIBON ASROR QIZI**

**BA’ZI 3d-METALLARINING 1,3,4-OXSADIAZOL HOSILALARI BILAN  
GOMO- VA GETEROMETALLI KOMPLEKS BIRIKMALARI**

**02.00.01 – Noorganik kimyo**

**KIMYO FANLARI BO‘YICHA FALSAFA DOKTORI (PhD)  
DISSERTATSIYASI AVTOREFERATI**

**Toshkent-2024**

**Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2022.3.PhD/K171 raqam bilan ro'yxatga olingan.**

Doktorlik dissertatsiya O'zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o'zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengashning veb-sahifasida (ik-kimyo.nuu.uz) va «ZiyoNET» Axborot-ta'lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

**Ilmiy rahbar:**

**Kadirova Shaxnoza Abduxalilovna**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Rasmiy opponentlar:**

**Kadirova Zuxra Chingizovna**  
kimyo fanlari doktori, professor

**Ibragimova Mavluda Ro'zimetovna**  
PhD, katta ilmiy xodim

**Yetakchi tashkilot:**

**Toshkent farmatsevtika instituti**

Dissertatsiya himoyasi O'zbekiston Milliy universiteti huzuridagi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2024 yil «27» aprel soat 14<sup>00</sup> dagi majlisida bo'lib o'tadi. (Manzil: 100174, Toshkent shahri, Universitet ko'chasi, 4-uy. Tel.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, faks: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: ilmiy\_kengash@nuu.uz).

Dissertatsiya bilan O'zbekiston Milliy universitetining Axborot-resurs markazida tanishish mumkin (№29 raqami bilan ro'yxatga olingan). (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko'chasi, 4-uy. Tel.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, faks: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24).

Dissertatsiya avtoreferati 2024 yil «15» aprel kuni tarqatildi.

(2024 yil «13» aprel dagi 19 raqamli reestr bayonnomasi).



**Z.A. Smanova**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash raisi, k.f.d., professor

**N.X. Qutlimurotova**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash ilmiy kotibi, k.f.d., professor

**Sh.Sh. Daminova**  
Ilmiy darajalar beruvchi ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar rais o'rinbosari, k.f.d., professor

## KIRISH

**Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati.** Bugungi kunda dunyoda metallokompleks birikmalardan tibbiyotda biologik faol moddalar, antioksidantlar, gerbitsidlar, fungitsidlar, o'sishni boshqaruvchi stimulyatorlar, farmakologik vositalar va korroziya ingibitorlari sifatida keng qo'llaniladi. Ayniqsa, tarkibida 3d-metallarning geterohalqali ligandlar bilan hosil qilgan geterometall poliyadroli yangi koordinatsion birikmalar muhim amaliy ahamiyat kasb etadi. Jumladan, oksadiazol hosilalari asosidagi geterometalli kompleks birikmalar ko'p sonli metal atomlari tutishi sababli yuqori biologik faolliklarni namoyon qilishi bilan muhim o'rin tutadi.

Jahonda yuqori samarali va kompleks ta'sirga ega biologik faol moddalar va biokorroziya ingibitorlarini sintez qilishning sharoitlarini optimallashtirish bo'yicha ko'plab izlanishlar olib borilmoqda. Bu borada tarkibida bir qancha faol funksional guruhlarga ega metallokompleks birikmalarini sintez qilishning qulay sharoitlarini yaratish, olingan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, xossalari va biologik faolligini aniqlash ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda kimyo sanoati sohasini rivojlantirish maqsadida zamonaviy talablarga javob bera oladigan anaerob sharoitdagi biokorroziya ingibitorlari ishlab chiqarishga alohida e'tibor qaratilmoqda. Bu borada import o'rnini bosadigan, korroziya ingibitorlarini sintez qilishning ilmiy asoslarini yaratish va ichki bozorni import o'rnini bosuvchi mahalliy biokorroziya ingibitorlar bilan ta'minlash sohasida keng ko'lamli tadbirlar amalga oshirilmoqda. O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son "2022–2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmonida<sup>1</sup> "mavjud imkoniyatlarni to'liq ishga solgan holda mahalliy sanoat tarmoqlari eksport salohiyatini yanada rivojlantirish"ga yo'naltirilgan muhim vazifalar belgilab berilgan. Bu borada, jumladan, mahalliy xom ashyolar asosida biokorroziya ingibitorlarni ishlab chiqarish uchun iqtisodiy jihatdan samarali va ekologik toza texnologiyalarni yaratish, yangi yuqori samarali kompleks birikmalar sintez qilish va ulardan anaerob sharoitdagi metall biokorroziyalarini oldini olish uchun ingibitorlar sifatida foydalanish muhim ahamiyat kasb etadi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi "2022–2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi PF-60-son Farmonida, 2018 yil 25 oktyabrdagi "O'zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-3983-son, 2019 yil 3 apreldagi "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4265-son, 2021 yil 13 fevraldagi "Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog'lomlashtirish, yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi PQ-4992-son Qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan

---

<sup>1</sup> O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-son "2022–2026 yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni.

vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya tadqiqoti natijalari muayyan darajada xizmat qiladi.

**Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishining ustuvor yo'nalishlariga mosligi.** Mazkur tadqiqot Respublika fan va texnologiyalar rivojlanishining VII. Kimyo, kimyoviy texnologiyalar va nanotexnologiyalar ustuvor yo'nalishiga muvofiq bajarilgan.

**Muammoning o'rganilganlik darajasi.** Adabiyotlar tahliliga ko'ra, hozirda jahonda geterometall poliyadroli koordinatsion birikmalar kimyosi bo'yicha Hao Y.M., Braunlich I., Mair Ch., Matthias B. Walter C., Dede B., Dawe L.N., Swiegers G.F., Chakrabarty R., Xian-Ming Z., Xian-Zhong S., Bao-Yu W., Ling-Yun Z., Lan Y., Haruo N., Toshihiro Y., Huang M.H., Bi L.H., Dong S.J., Antal P., Schwendt P. kabi olimlar ishlarida hamda MDH mamlakatlaridagi Axmadullina N.S., Nefedov S.E., Kozitsna N.Y., Gavrikov A.V. boshchiligidagi olimlarning ilmiy maktablarida ko'pgina ilmiy izlanishlar amalga oshirilgan. Tadqiqotlar natijasida gomo- va geterometalli koordinatsion birikmalar sintezi amalga oshirilgan, ularning tuzilishi, ayrim fizik-kimyoviy xossalari tahlil qilingan.

Respublikamizda tibbiyot, qishloq xo'jaligi va boshqa sohalarda ishlatilayotgan qator biologik faol kompleks birikmalarni sintez qilishga akademik N.A.Parpiev rahbarligidagi ilmiy maktab, prof. H.T.Sharipovning ilmiy guruhi, prof. B.V.Umarov, prof. A.A.Shabilolov va prof. T.A.Azizovlar rahbarligidagi olimlar guruhi, prof. O.F.Xodjaev, prof. X.X.Hakimov va ularning shogirdlari katta hissa qo'shishgan. Ochiq adabiyot manbalari tahlilining ko'rsatishicha, geterometalli komplekslarning qo'llanilish sohasining keng qamrovligi ammo ularni kam o'rganilgan soha ekanligi ma'lum bo'ldi. Keltirilgan ma'lumotlarga asoslangan holda 1,3,4-oksadiazol hosilalari asosida gomo- va geterometalli kompleks birikmalarni sintezini amalga oshirish va fizik-kimyoviy, antioksidantlik hamda biokorroziyon ingibitorlik faolligini baholash ham nazariy ham amaliy ahamiyatga ega.

**Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy-tadqiqot ishlarini rejalari bilan bog'liqligi.** Dissertatsiya tadqiqoti O'zbekiston Milliy universiteti ilmiy-tadqiqot ishlari rejasining OT-F7-45 «Metallarning yangi geterohalqali polifunksional biologik faol ligandlar bilan qishloq xo'jaligi va tibbiyotda qo'llash uchun poliedrning ma'lum tuzilish va funktsionallikka ega bo'lgan koordinatsion birikmalarining yo'naltirilgan sintezi» (2017-2020 yy.) mavzusidagi fundamental loyihasi doirasida bajarilgan.

**Tadqiqotning maqsadi.** Ba'zi 3d-metallarining 1,3,4-oksadiazol hosilalari bilan gomo- va geterometalli kompleks birikmalarini sintez qilish, tuzilishi va xossalari aniqlash.

**Tadqiqotning vazifalari:**

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  va  $\text{Zn}^{2+}$  tuzlarining  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  va 1,3,4-oksadiazol hosilalari bilan gomo- va geterometalli kompleks birikmalarini sintez qilish;

komplekslar sintezida qo'llanilgan geterohalqali ligandlarning elektron tuzilishi, energetik va geometrik parametrlari hamda reaksiyon qobiliyatini zamonaviy kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblash;

olingan koordinatsion birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalarini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilish;

gomo- va geterometalli kompleks birikmalar tarkibi, tuzilishi va xossalari orasidagi bog‘liqlikni aniqlash;

yangi sintez qilingan moddalarning biokorroziyaga qarshi ingibitorlik va *in vitro* sharoitida antioksidantlik faolliklarini baholash.

**Tadqiqotning ob’ekti** 5-(4-piridil)-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion ( $L^1$ ), 5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion ( $L^2$ ), 2-karboksimetiltio-5-fenil-1,3,4-oksadiazol ( $L^3$ ) va ularning  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  (xlorid, atsetat, nitrat) tuzlari hamda  $NH_4VO_3$  bilan kompleks birikmalari hisoblanadi.

**Tadqiqotning predmeti** geterohalqali ligandlar va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, individualligi, fizik-kimyoviy va biologik xossalarini o‘rganish hisoblanadi.

**Tadqiqotning usullari** sifatida element tahlil, energiya-dispersion (SEM-EDX), differensial termik, rentgenfluouesent, mass-spektrometrik, rentgenfazaviy, rentgenstrukturaviy tahlil, IQ-spektroskopiya, diffuz qaytarilishning elektron spektroskopiyasi (DQES), zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash hamda biologik faollikni aniqlash usullaridan foydalanilgan.

**Tadqiqotning ilmiy yangiligi** quyidagilardan iborat:

ilk bor  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ionlarining  $NH_4VO_3$  va 1,3,4-oksadiazol hosilalari ( $L^{1-3}$ ) bilan 27 ta gomo- va 12 ta geterometalli yangi kompleks birikmalari sintez qilingan;

kvant-kimyoviy usullar yordamida  $L^{1,2}$  bidentat ligandlar ekanligi va komplekslarda tiol guruhining S atomi va oksadiazol halqasining N3 atomi orqali,  $L^3$  ligandi esa karboksil guruhidagi O atomlari orqali metall ionlariga bidentat koordinasiyalanish ehtimolligi aniqlangan;

ilk bor rentgen nurlari difraksiyasiga asoslangan strukturaviy tahlil usuli yordamida  $[Ni_2V_4O_{12}(L^2)_4] \cdot 2H_2O$  kompleksning kristall tuzilishi aniqlangan;

ilk bor rentgenstrukturaviy tahlil usuli yordamida  $[Zn(L^2)_2]_n$  kompleksning tuzilishi, ichki va molekulararo vodorod bog‘larning ta’siri natijasida, polimer tuzilishli kompleksning  $[Zn-S-C-N-Zn-S-C-N]$  sakkiz a’zoli “kreslo” hosil qilishi va kompleksning geometriyasi siqilgan tetraedrik shaklda ekanligi isbotlangan;

ligandlarning termik barqarorligi  $L^3 < L^2 < L^1$  qatori bo‘yicha ortishi hamda gomometalli kompleks birikmalarning termik barqarorligi geterometalli kompleks birikmalarnikidan yuqoriligi aniqlangan;

$L^1$  asosida yangi sintez qilingan  $[Cu_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[Zn_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$  komplekslarning antioksidantlik faolligi aniqlangan.

**Tadqiqotning amaliy natijalari** quyidagilardan iborat:

$Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ionlarining  $NH_4VO_3$  va 1,3,4-oksadiazol hosilalari asosidagi gomo- va geterometalli kompleks birikmalarini sintez qilishning optimal sharoitlari aniqlangan;

$[Zn(L^2)_2]_n$  tarkibli kompleks birikmaning fazoviy tuzilishi va barcha kristallografik kattaliklari aniqlangan hamda Cambridge Crystallographic Data Center xalqaro ma'lumotlar bazasiga kiritilgan;

$L^3$  asosidagi  $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ ,  $[Zn(L^3)_2(H_2O)_2]$  larning anaerob bakterial korroziyaga qarshi ingibitorlik xossasi o'rganilganda, kompleks birikma tarkibidagi -N=C-O- guruhi bakteriya hujayrasining nukleofil markazi bilan ta'sirlashib xujayra devorini yemirishi sababli litotrof bakteriyalardan himoya ta'siri 76-80% samaraga ega bo'lgan biokorroziya ingibitori ekanligi aniqlangan.

**Tadqiqot natijalarining ishonchligi** element, SEM-EDX, rentgenfluouessent, differensial termik, rentgenfazaviy, monokristalli rentgenstrukturaviy tahlil, mass-spektrometriya, IQ-, diffuz qaytarilish elektron spektroskopiya, biologik tahlil hamda kvant-kimyoviy hisoblashlar kabi zamonaviy tadqiqot usullari bilan isbotlangan. Xulosalar tajriba natijalari asosida qilingan.

**Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati.** Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ionlarining xloridli, nitratli va atsetatli tuzlarining  $NH_4VO_3$  va 1,3,4-oksadiazol hosilalari bilan gomo- va geterometalli kompleks birikmalarini sintez qilishning qulay sharoitlari aniqlangani hamda yangi kompleks birikmalarning tarkibi, tuzilishi, barqarorligi va xossalarini aniqlash natijalari hamda xulosalarni zamonaviy fizik-kimyoviy taxlil usullari natijalariga tayangan holda amalga oshirilganligi va koordinatsion birikmalar kimyosini nazariy jihatdan yangi materiallarga boyitilganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati  $[(Zn(L^2)_2)_n]$  kompleks birikmasining kristallografik ma'lumotlari Kembridj Xalqaro ma'lumotlari bazasiga kiritilganligi hamda oraliq metallarning 1,3,4-oksadiazol hosilalari bilan gomo- va geterometalli kompleks birikmalarini anaerob sharoitda boradigan korroziyaga qarshi yuqori samarali biokorroziya ingibitori sifatida taklif etilgani bilan belgilanadi.

**Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi.** 1,3,4-Oksadiazol hosilalarini 3d-metallar bilan yangi biologik faol gomo- va geterometalli kompleks birikmalarining sintezi va fizik-kimyoviy hamda biologik xossalarini aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

$[(Zn(L^2)_2)_n]$  tarkibli kompleksning rentgen tuzilish tahlili natijalari Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Structural Database CCDC reference: 2184492, <https://doi.org/10.1107/S2056989022006922>). Natijada, o'xshash yangi kimyoviy birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflash imkonini bergan;

2-karboksimetiltio-5-fenil-1,3,4-oksadiazol va uning  $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ ,  $[Zn(L^3)_2(H_2O)_2]$  tarkibli metallokomplekslari "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ ning amaliyotiga joriy etishga tavsiya berilgan ("Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ ning 2021 yil 28 maydagi 403/SK-05-son ma'lumotnomasi). Natijada, metall konstruksiyasi va qurilmalarida anaerob biokorroziya jarayoniga qarshi 76-80% samara bilan biokorroziya ingibitori sifatida qo'llashga tavsiya qilingan;

**Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi.** Mazkur tadqiqot natijalari 11 ta, jumladan 3 ta xalqaro va 8 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

**Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi.** Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 20 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashlarda 9 ta ilmiy maqola, jumladan, 5 ta Respublika va 4 ta xorijiy jurnallarda, shundan 1 tasi Scopus jurnalda chop etilgan.

**Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi.** Dissertatsiyaning tarkibi kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yhati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 120 betni tashkil etadi.

## DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

**Kirish** qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi asoslab berilgan, tadqiqotning maqsad va vazifalari belgilangan, uning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga muvofiqligi ko'rsatilgan, tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, ularning ishonchligi asoslangan, tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, amaliyotga joriy qilish istiqboli borasida xulosalar chiqarilgan hamda chop ettirilgan ishlar va dissertatsiyaning tarkibi to'g'risida ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning «**1,3,4-Oksadiazol hosilalari va ular asosidagi kompleks birikmalarning olinishi, hossalari**» deb nomlangan birinchi bobida geterohalqali ligandlar – 1,3,4-oksadiazol hosilalari va ular ishtirokidagi kompleks birikmalarning sintezi, fizik-kimyoviy xossalari, biologik aktivligi va ishlatilish sohalari bo'yicha adabiyot manbalari tahlil qilingan. 1,3,4-Oksadiazolning organik ligandlar sifatida kompleks hosil qilish xossalari mavjudligi va tibbiyot, elektronika, qishloq xo'jaligi hamda boshqa sohalarda istiqbolli ekanligi ko'rsatib berilgan. Bundan tashqari ushbu bobda vanadiy ishtirokidagi gomo- va geterometalli koordinatsion birikmalari yetarlicha o'rganilmaganligi ko'rsatilgan.

Dissertatsiyaning «**1,3,4-Oksadiazol hosilalarining 3d-metall tuzlari bilan gomo- va geterometalli kompleks birikmalari sintezi**» deb nomlangan ikkinchi bobida dissertatsiya tadqiqoti doirasida foydalanilgan asbob uskunalari va reaktivlar tavsifi, birikmalarni maqsadli sintez usulini tanlashga yondashuv, 1,3,4-oksadiazol hosilalari ishtirokida gomo- va geterometalli kompleks birikmalarni olish hamda ularning fizik-kimyoviy xossalari va biologik faolligini aniqlash usullari keltirilgan.

Komplekslarni maqsadli yo'naltirilgan sintezi spirtli eritmalarda olib borilgan hamda oddiy va qulay usul tanlangan, bu usul qimmat organik erituvchilarni va mahsulotni erituvchidan ajratib olishni talab qilmaydi. Gomometalli komplekslarni sintezi uchun 3d-metallarning xloridli, nitratli va atsetatli tuzlarining etanoldagi eritmasiga uzluksiz aralastirilgan holda 1,3,4-oksadiazol hosilalarining spirtidagi qaynoq eritmasidan 1:2 nisbatda tomchilab qo'shildi. Ligandlar sifatida 5-(4-piridil)-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion ( $L^1$ ), 5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion ( $L^2$ ) va 2-karboksimetiltio-5-fenil-1,3,4-oksadiazol ( $L^3$ ) qo'llanildi. Hosil bo'lgan aralashma 1,5 soat davomida qaynatildi, so'ngra qaynoq holda filtrlab, kristallanish

uchun qo'yildi. Olingan cho'kmalar ajratilib, etanol bilan bir necha marta yuvilib, filtrlab havoda quritildi. Geterometalli kompleks birikmalar esa ammoniy vanadatning suvli eritmasi hamda 3d-metall xloridlarining spirtli eritmasi uzluksiz aralashtirish orqali 1,3,4-oksadiazol hosilalarining spirtidagi qaynoq eritmasiga M:M:L=1:1:2 mol nisbatda qo'shildi. Hosil bo'lgan cho'kmalarni filtrlab, xona xaroratida quritildi.

Dissertatsiyaning «**1,3,4-Oksadiazol hosilalari va ular asosidagi gomo- va geterometalli kompleks birikmalarini fizik-kimyoviy tadqiqoti va ularning muhokamasi**» deb nomlangan uchinchi bobida organik geterohalqali ligandlar va ularning 3d-metallar bilan gomo- va geterometalli kompleks birimlarining zamonaviy tadqiqot usullari yordamida tahlil qilish va tarkib-tuzilish xususiyatlari hamda yangi sintez qilingan metallokompleks birikmalarning antioksidantlik faolligi va amaliyotga qo'llash imkoniyatlari keltirilgan.

Gaussian09 dasturiy paketi (DFT/B3LYP metodi doirasida LanL2DZ bazisida) yordamida polifunksional ligandlarning elektron tuzilishlari va 3d-metall ionlarini koordinatsiyalovchi elektronodonor markazlari aniqlangan.

1-Jadval

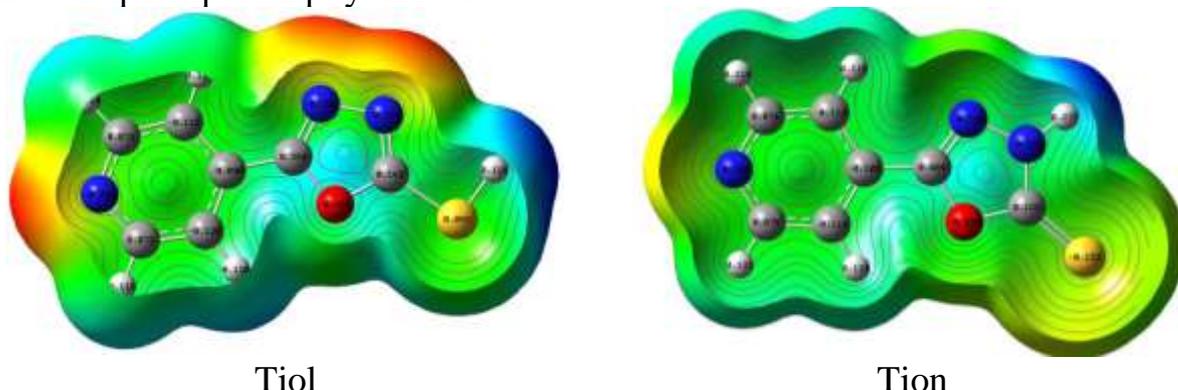
Ligand o'rinbosarlarini elektronodonor atomlari va oksadiazol halqasining donor atomlarida hisoblangan elektron zichliklari

Ligand	O'rinbosar	Oksadiazol halqasi				Piridil halqasi
		-NH(C)	= O	= S	=N(N)	(C)-N=(C)
B3LYP/ LanL2DZ						
L <sup>1</sup>	- Py	-0.151	-0.237	-0.277	-0.207	-0.299
L <sup>2</sup>	- Ph	-0.351	-0.240	-0.302	-0.038	-
L <sup>3</sup>	- Ph, -(S)CH <sub>2</sub> COOH	-0.377	-0.285 -0.447(C=O) -0.414(C-O)	0.099	-0.306	-

L<sup>1-3</sup> ligand molekularini geometrik tuzilishining tahlili, benzol, piridil va oksadiazol halqalarining bitta tekislikda joylashishini ko'rsatdi. Vodород va oltingugurt atomlari oksadiazol halqasi bilan bitta tekislikda joylashganligi molekulaning elektron zichligini samarali qayta taqsimlashga va bog'langan HOMO ning shakllanishiga yordam beradi. Zaryad qiymatlari va LUMO ning lokalizatsiyasini tahlil qilib, ligand molekulasini metall ionlari bilan koordinatsiyaga uchrashi mumkin bo'lgan faol markazlari oksadiazol halqasidagi azot donor atomi (N-H) (-0.377) va o'rinbosarlardan piridil halqasining -N= donor azot (-0.299) atomi ekanligi aniqlandi. Ligandlar kompleks hosil bo'lishida markaziy atomga oksadiazol halqasidagi to'rtinchi azot atomi va 5-o'rin almashgan holatdagi piridil halqasidagi azot atomlari orqali bidentantlik nomoyon qilib koordinatsiyalanishi aniqlangan. L<sup>1-3</sup>- larning reaksiya va elektron zaryadlarni kamaytirish qobiliyati, oksadiazol halqasidagi o'rinbosarlarning umumiy elektron ta'siriga ko'ra quyidagi qatorda joylashtirish mumkin: L<sup>2</sup><L<sup>1</sup><L<sup>3</sup> (1-jadval).

5-O'rin almashgan-1,3,4-oksadiazol-2-tion hosilalari ikkita tautomer shaklda mavjud bo'lishi mumkinligi inobatga olinib, ikkita holat uchun ham kvant kimyoviy hisoblash olib borildi. DFT/B3LYP/6-311+G(d, p)/LanL2DZ metodi bilan 5-piridil-

1,3,4-oksadiazol-2-tion/tiol hosilasining geometrik tuzilishi MEP va zaryadlarining taqsimlanishi, elektrofil va nukleofil jarayonlarning reaksiya markazlarini bashorat qilish uchun optimizatsiyalashtirilgan geometriyasi bilan sirt elektrostatik potentsiallari hisoblangan. Sirt elektrostatik potentsiallaridagi turli hil qiymatlar har xil ranglar bilan ifodalanadi va potentsiallar qiymati quyidagi tartibda oshib boradi: qizil <to‘q sariq <sariq <yashil <ko‘k.



**1-Rasm.** 5-O‘rin almashgan-1,3,4-oksadiazol-2-tion/tiol hosilasining DFT / B3LYP metodi bo‘yicha hisoblangandagi geometrik tuzilishi MEP va zaryadlarining taqsimlanishi

$L^1$ -tiol tautomer holatda nukleofil va elektrofil markazlar mavjud bo‘lib, uning reaksiyon faolligi yuqori bo‘ladi.  $L^1$ -tion holatda esa faqatgina oksadiazol halqasidagi azot atomi atrofida vodород atomida elektrofil markaz mavjud bo‘lishi, uni nisbatan barqaror holatda bo‘lishini ifoda etadi (1-rasm, 2-jadval).

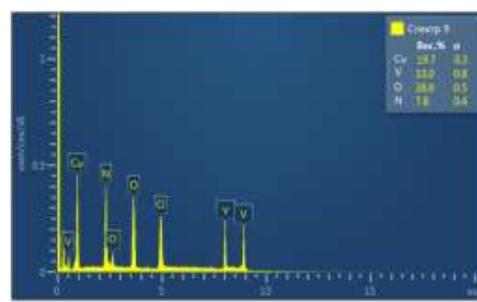
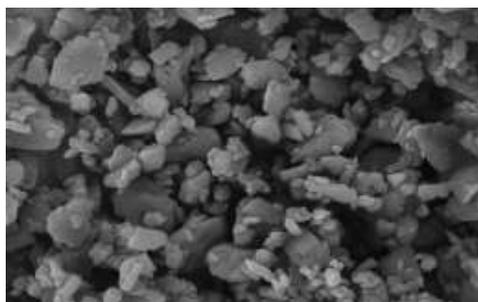
Shunday qilib,  $L^{1-3}$ - ligandlarining elektron tuzilishining kvant-kimyoviy hisoblashlariga asoslanib,  $L^{1-2}$ -ligandlar tiol guruhining oltingugurt atomi va oksadiazol halqasidagi (N3) azot atomi orqali 3d–metall ionlari bilan,  $L^3$  ligand esa karboksil guruhidagi kislorod atomlari orqali koordinatsiyalanadi degan xulosaga kelish mumkin.

2-Jadval

5-Piridil-1,3,4-oksadiazol-2-tion/tiol hosilasi tautomer shakllarini optimallashtirishning natijalari

Parametrlar	Tiol	Tion
Bazis	6-311+G(d, p)	6-311+G(d, p)
Ichki energiya (E)	68,138 kkal/mol	67,453 kkal/mol
Dipol momenti	3,04 D	2.24 D
Qutblanish qobilyati	113,78	109.48
Entalpiya (H)	68,72 kkal/mol	68,04 kkal/mol
Entropiya (S)	0,106429 kkal/mol *K	0,104163 kkal/mol *K
Issiqlik sig‘imi (Cv)	0,040669 kkal/mol *K	0,039845 kkal/mol *K

Olingan kompleks birikmalardagi azot, oltingugurt va metall miqdorlari SEM-EDT yordamida aniqlandi (2-rasm).



a) **2-Rasm.**  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleks birikmasining mikrostrukturasi (a) va SEM-EDT ma'lumotlari (b)

SEM-EDT natijalariga ko'ra, organik ligandlarni metall ionlari bilan kompleks hosil bo'lishi va ligandlarning mikro tuzilishini o'zgarishi bilan birgalikda, metall ionlari uchun xarakterli bo'lgan ko'p sonli cho'qqilar qayd etildi (2-rasm).

Komplekslardagi metallar va oltingugurt kabi elementlar rentgenofluorescent tahlil bilan aniqlandi. 3-Jadvalda  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3) geterometalli komplekslarda Cu:V:S elementlari 2:4:4 nisbatlarga to'g'ri kelishi aniqlangan. Bu metall, vanadiy va ligandning kompleksda 1:2:2 nisbatda birikkanligini isbotlagan.

3-Jadval

$[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  va  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  kompleks birikmalarining rentgenfluorescent tahlil usuli bo'yicha olingan natijalar

№	Birikmalar	Cu (%)	V (%)	S (%)	Metallar mol nisbati
1	$[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,3	8,36	5,5	1:2:2
2	$[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,6	8,2	3,5	1:2:2
3	$[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,6	10,8	6,8	1:2:2

Ligandlarni koordinatsion markazlarining markaziy atomga bog'lanish xususiyatini aniqlash uchun 3d-metall tuzlarini  $\text{L}^{1-3}$  ligandlari bilan sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ-spektrlari olindi.

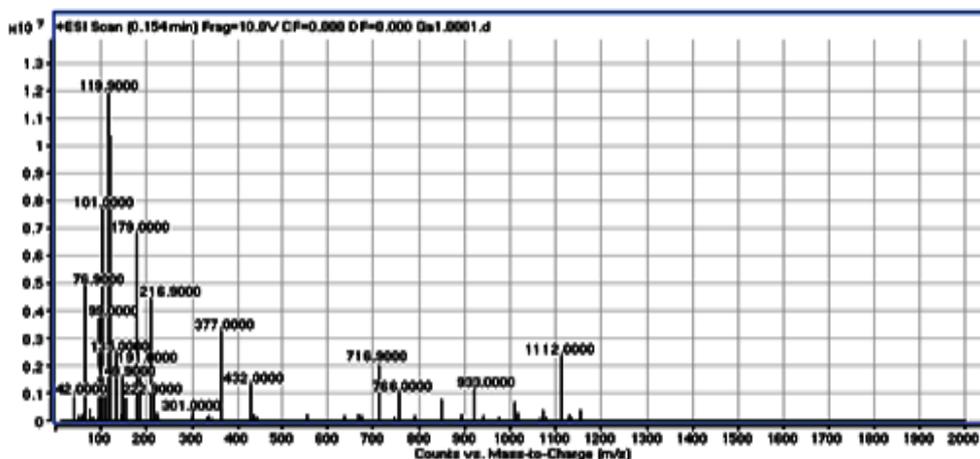
IQ-spektroskopiya natijalari  $\text{L}^{1-3}$  umumiy holatda tahlil qilib chiqilganda, aromatik halqaga tegishli bo'lgan C-H bog'i  $2925-3100 \text{ cm}^{-1}$  yuqori sohada kuzatildi.  $\text{L}^{1-2}$  da C=N funksional guruhining simmetrik va assimetrik tebranishlarining yutilish chiziqlari o'rtacha  $1595 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}$ ),  $1616 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{N}$ ) chastotaga ega,  $\text{L}^3$  ligandda esa C=N guruhi  $1524-1564 \text{ cm}^{-1}$  sohada joylashgan bo'lib,  $\text{L}^{1-2}$  ligandlarga nisbatan yutilish chizig'ining bunday siljishi karboksil guruhining ta'siri bilan izohlandi.  $\text{L}^3$  da karboksil guruhiga tegishli tebranish yutilish chiziqlari  $1617-1638 \text{ cm}^{-1}$  sohada joylashgan bo'lib, bu karboksil guruhi uchun odatda qabul qilingan chastotalardan biroz pastroqdir, bu holatni molekuladagi ichki molekulyar vodorod bog'lanish orqali izohlash mumkin.  $\text{L}^{1-2}$  ligandlarning IQ spektrlaridagi yana bir muhim xarakterli chiziqlardan biri  $2358 \text{ cm}^{-1}$  sohada kuzatiladigan S-H bog'iga tegishlidir. Ushbu bog' IQ-spektr orqali aniqlash juda oson bo'lib,  $2350-2600 \text{ cm}^{-1}$  soha oralig'ida boshqa bog'larning yutilish chiziqlaridan alohida kuzatiladi.

Sintez qilingan kompleks birikmalarining IQ-spektrlarida ligandlarning funksional guruhlarining xarakterli yutilish sohalari kompleks hosil bo'lishi tufayli

mos siljishlar kuzatildi. Erkin ligandda  $1595\text{ cm}^{-1}$  sohada kuzatiladigan  $\nu\text{C}=\text{N}$  bog‘ining valent tebranish chiziqlari kompleks birikmalarda past chastota tomon siljidi va  $1516\text{-}1573\text{ cm}^{-1}$  soha oralig‘ida kuzatiladi. Bu chiziqlar  $\nu\text{C}=\text{N}$  bog‘ intensivligining qisqarishiga to‘g‘ri keladi. Buni metallning elektron zichligini ligandning  $\pi$ -holati bilan delokallashishi deb izohlash mumkin, bu azotning (C=N) metall atomlari bilan koordinatsiyalanganligini ko‘rsatadi.  $L^{1-2}$  ligandlar asosida sintez qilingan barcha gomometalli kompleks birikmalarda  $\nu\text{S-H}$  ga tegishli xarakterli yutilish chizig‘i yo‘qoladi. Bu esa metall kationi va oltingugurt o‘rtasida ion bog‘lanish hosil bo‘ladi degan xulosaga kelishga imkon beradi. Geterometalli kompleks birikmalarda esa  $\nu\text{S-H}$  funksional guruhiga mos keladigan yutilish chizig‘i saqlanadi. Gomo- va geterometalli kompleks birikmalardagi bog‘lanishlarning bunday farqli jihatlarining ushbu birikmalarning sintez usullarining turlichaligi bilan izohlash mumkin. Ligand  $L^3$  tarkibidagi karboksil guruhiga tegishli yutilish chiziqlarining gomo- va geterometalli kompleks birikmalar IQ-spektrlarida quyi sohaga tomon  $10\text{-}40\text{ cm}^{-1}$  gacha siljiganligi, ushbu ligand metall atomiga karboksil guruhi orqali koordinatsiyalanganligidan dalolat beradi.

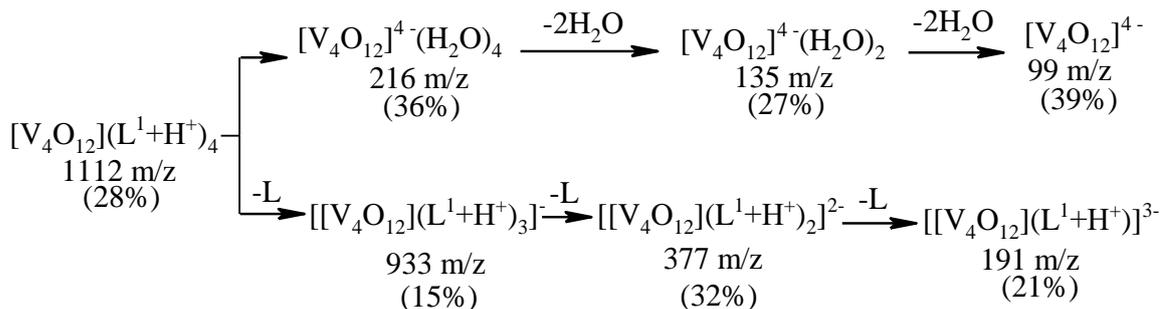
$L^{1-3}$  ligandlarning IQ spektridan farqli o‘laroq, barcha sintez qilingan kompleks birikmalarda  $500\text{ cm}^{-1}$  soha atrofida M-N bog‘linishiga mos keladigan tebranish chiziqlari hamda  $L^{1-2}$  ligandlar asosidagi gomometalli kompleks birikmalarning IQ spektrlarida  $450\text{ cm}^{-1}$  chastotada M-S bog‘iga mos keladigan yutilish chiziqlari kuzatildi. Oniyli va geterometalli kompleks birikmalarda  $680\text{ cm}^{-1}$  (V-O) va  $595\text{ cm}^{-1}$  (M-O) chastotalarda M-O bog‘iga mos keladigan yutilish chiziqlari aniqlandi.  $L^{1-3}$ -ligandlarning geterometalli kompleks birikmalarning IQ-spektrlarini tahlilidan quyidagi xulosalar qilindi:  $L^{1-2}$ -ligandlar geterometalli kompleks markazida joylashgan oksovanadiyli (oniyli) qismga oksadiazol halqasidagi uchinchi azot atomi orqali koordinatsiyalanadi,  $L^3$  esa tarkibidagi karboksil guruhidagi kislorod atomlari orqali oksovanadiyli qism bilan donor-akseptor bog‘lanish hosil qilishi aniqlandi.

Komplekslarning nisbiy molekulyar massasi va tarkibini miqdoriy o‘rganish uchun, namunalar mass-spektrometriya usuli bilan tahlil qilindi.



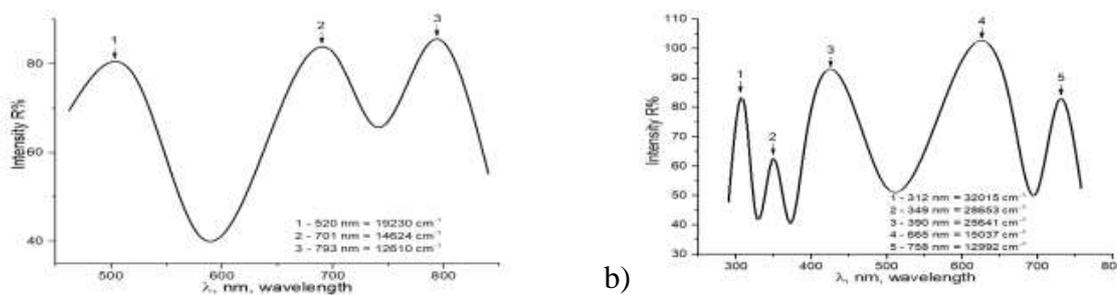
3-Rasm.  $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_4$  mass-spektri

$[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_4$  kompleksning ESI-MS spektrida to‘rtta turdagi kompleks ionlari mavjud:  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_3]^-$ ,  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_2]^{2-}$ ,  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)]^{3-}$ ,  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{4-}$  va  $[\text{L}^1]^+$ . Tarkibi  $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_4$  kompleksning fragmentatsiyalanishida  $[\text{L}^1]^+$  ning bosqichli yo‘qotilishi natijasida noturg‘un  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_3]^-$   $m/z=933$ ,  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_2]^{2-}$   $m/z=377$ ,  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)]^{3-}$   $m/z=191$  kompleks ionlari hosil bo‘lgan. Spektrda ligandning  $[\text{L}^1]^+$  protonlangan molekulasi  $m/z=179,0$  sohada namoyon bo‘lgan. Kompleks  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$   $m/z=99,0$  ionigacha fragmentatsiyalangan.  $m/z=135$  sohadagi pik siklovanadat ioniga  $[[\text{V}_4\text{O}_{12}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{4-}$  gidratlanish ro‘y berganligini kuzatishimiz mumkin. Kompleks molekulasi quyidagi sxemada keltirilgan tartibda parchalanadi (sxema).



**Sxema.**  $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_4$  kompleksining fragmentatsiyasi

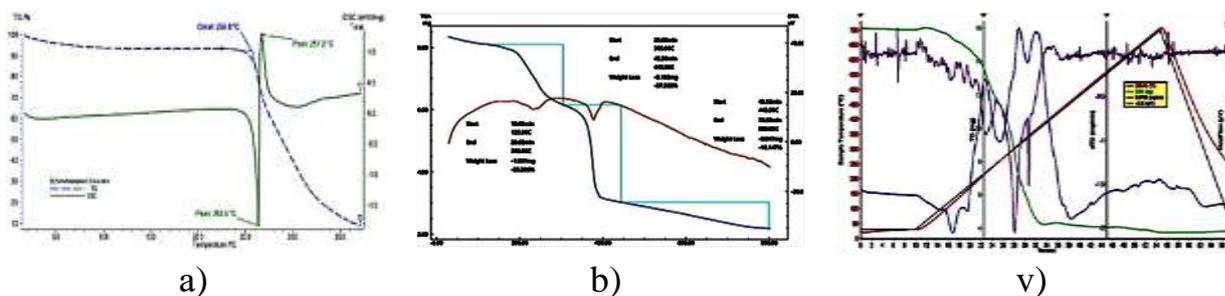
Sintez qilingan komplekslarda ligandlar tabiatining elektron o‘tishlarga ta’sirini o‘rganish va  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  va  $\text{VO}_2^+$  ionlarining koordinatsion sonini hamda fazoviy joylashishini aniqlash uchun komplekslarning diffuz qaytarishning elektron spektrlari olindi. Bunda, nafaqat markaziy atomning tabiati, balki uni atrofidagi ligand tabiati ham katta ahamiyatga ega bo‘ladi.  $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_4$  tarkibli kompleksda vanadiy  $\text{VO}_2^+$  (vanadil) holatda uchta o‘tish:  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{B}_2$  (I-335 nm=29850  $\text{sm}^{-1}$ ),  ${}^2\text{B}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_2$  (II-384 nm=26041  $\text{sm}^{-1}$ ) va  ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_2$  (III-402 nm=24875  $\text{sm}^{-1}$ ) orbitallarda kuzatildi.  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2]$  kompleksda kobaltning tetraedrik yuqori spinli koordinatsion birikmalaridagi kabi quyidagi uchta o‘tishlar kuzatildi:  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{I}-701 \text{ nm}=14624 \text{ sm}^{-1})$ ,  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$  (II-793 nm=12610  $\text{sm}^{-1}$ ) va  ${}^4\text{T}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  (III-520 nm=19230  $\text{sm}^{-1}$ ) (4-rasm, a).  $[\text{Ni}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  kompleksda markaziy atomga xos bo‘lgan I-o‘tish  ${}^1\text{E}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  (819 nm=12210  $\text{sm}^{-1}$ ), II-o‘tish  ${}^1\text{E}_{2g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}(\text{P})$  (758 nm=13192  $\text{sm}^{-1}$ ), III-o‘tish  ${}^3\text{T}_{2g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (455 nm=21978  $\text{sm}^{-1}$ ) oralig‘ida kuzatildi. Bu nikelli kompleks birikmaning oktaedrik tuzilishda ekanligidan dalolat berdi. Geterometalli tarkibi  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$  bo‘lgan kompleks birikmaning diffuz qaytarilish spektrlari tahlil qilinganda  $\text{Cu}^{2+}$  ioniga xos bo‘lgan 2ta o‘tish:  ${}^2\text{E}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$  (758 nm=12992  $\text{sm}^{-1}$ ) va  ${}^2\text{B}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$  (665 nm=15037  $\text{sm}^{-1}$ ), vanadil ( $\text{VO}_2^+$ ) uchun  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{B}_2$  (312 nm=32015  $\text{sm}^{-1}$ ),  ${}^2\text{B}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_2$  (349 nm=28653  $\text{sm}^{-1}$ ) hamda  ${}^2\text{A}_1 \rightarrow {}^2\text{B}_2$  (390 nm=25641  $\text{sm}^{-1}$ ) o‘tishlar mavjudligi aniqlandi (4-rasm, b). Bunda strukturaning aksial siqilishi kuzatiladi, bunda  $\text{Cu}^{2+}$  va  $\text{VO}_2^+$  ioni siqilgan tetraedrik tuzilishda ekanligi aniqlandi.



**4-Rasm.** a)  $[\text{Co}(\text{L}^2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; b)  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4]$  komplekslarining DQES lari

Shuningdek, olingan kompleks birikmalarning strukturaviy xususiyatlarini aniqlash maqsadida differensial termik tahlili o'tkazildi. O'rganilayotgan birikmalarning termogravigrammalarida turli xil jarayonlarga mos keladigan endo- va ekzo- effektlar, ya'ni namlikning, fazaviy o'tish va termik parchalanish jarayonlari kechishi mumkinligi kuzatildi.

Komplekslarning derivatogrammalari tahlili, barcha birikmalar tarkibidagi organik qismning termik parchalanishi  $100^\circ\text{C}$  dan boshlanib  $650^\circ\text{C}$  da temperatura oralig'ida tugashini ko'rsatdi. DTGA egri chiziqlarida bu jarayon oldingi kimyoviy bog'larning uzilishi va yangisini hosil bo'lishini anglatuvchi endo- va ekzo- effektlar bilan izohlandi (5-rasm).



**5-Rasm.** a)  $\text{L}^1$ ; b)  $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ; v)  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  komplekslarning termogrammalari

$\text{L}^1$  termogrammasi (5-(a)rasm) tahlil qilinganda qizdirish egri chizig'ida  $263,5^\circ\text{C}$  da bitta endotermik effekt va  $267,2^\circ\text{C}$  da bitta ekzotermik effekt ko'rsatadi.  $256,8^\circ\text{C}$ - $265^\circ\text{C}$  harorat oralig'ida TG egri chizig'ining massa yo'qotilishi 23% ni tashkil qiladi.  $267,2^\circ\text{C}$  da ekzotermik effekt ligand tarkibining parchalanishiga to'g'ri keladi. Keyingi termik effektlarning tabiatidan bosqichma-bosqich parchalanish, yonish jarayonlari va o'rganilayotgan birikma termolizining yakuniy mahsuloti aniqlandi. TG egri chizig'iga ko'ra  $256,8$ - $360^\circ\text{C}$  harorat oralig'ida umumiy massa yo'qotish 90% ni tashkil qiladi.

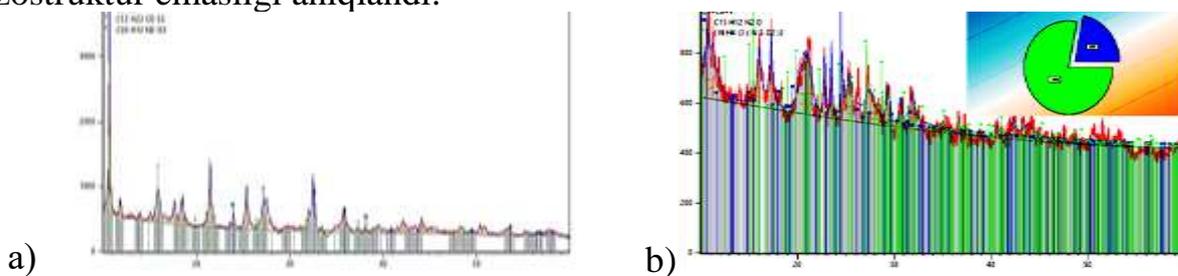
Gomometalli misli kompleks birikmaning termogravigrammasida (5-(b)rasm)  $100^\circ\text{C}$  gacha bo'lgan haroratda massa yo'qotilishi kuzatilmadi, bu kristalizatsion suv molekulasini mavjud emasligidan dalolat beradi, kristalizatsion suv molekulasini yo'qligini IQ-spektr natijasi ham tasdiqlaydi.  $100$ - $200^\circ\text{C}$  harorat oralig'ida 8% massa yo'qotilishi bilan endotermik effekt kuzatildi, bu ikki molekula koordinatsion suvning yo'qotilishiga to'g'ri keladi. Kompleks birikmalarda  $200$ - $500^\circ\text{C}$  harorat oralig'ida maksimal massa yo'qotilishi kuzatildi, bu piridin, NCS va NCO fragmentlarining yo'qotilishiga to'g'ri keladi.

Geterometalli kompleks birikmaning termogravigrammalarida 110°C gacha bo‘lgan sohada, ikki molekula kristalizatsion suvning massa yo‘qotilishiga to‘g‘ri keladigan 3% bo‘lgan endoeffekt kuzatildi. 110-400°C harorat oralig‘ida, organik radikallar va tetraoksovanadatga to‘g‘ri keladigan 66% massa yo‘qotilishi bilan birga ikkita ketma-ket ekzotermik effekt kuzatiladi. Keyingi termoliz cho‘qqisi 500°C da 16% massa yo‘qotilishi bilan boradi, bu Cu+2NCS fragmentiga to‘g‘ri keladi. O‘rganilayotgan kompleks birikmalar tadqiqot doirasida to‘liq bo‘lmagan termolizni ko‘rsatdi, bu termik parchalanish mahsulotlarining yonishi va metall oksidlarining hosil bo‘lishi bilan bog‘liq, shuning uchun termolizning yakuniy bosqichini aniqlab bo‘lmadi.

Ligandlar va barcha metall komplekslarining termik analiz natijalari tahlil qilinib, biz termik barqarorlik haqida umumiy xulosa chiqarishimiz mumkin, ligandlar uchun  $L^3 < L^2 < L^1$  qatorida termik barqarorlik ortadi, kompleks birikmalar uchun esa barcha gomometalli komplekslar geterometalli kompleks birikmalarga qaraganda barqarorroq ekanligi aniqlandi.

Ligandlar va ularning metallokomplekslari tarkibini, tuzilish xususiyatlarini rentgenfazaviy tahlil yordamida ham tahlil qilindi. Rentgenogrammalarni tahlilidan olingan ma'lumotlar sintez qilingan komplekslar kristallografik ma'lumotlar bazasida uchramaydigan o‘ziga xos xususiyatlarga ega ekanligini ko‘rsatdi (6-rasm).

Jumladan, ligand  $L^2$  difraktogrammasida  $2\theta$  12,16 grad. (84 %), 23,52 grad. (100 %), 28,64 grad. (30 %), 43,97 grad. (26 %) da cho‘qqilar kuzatildi. Ligand  $L^2$  dan farqli ravishda uning geterometalli kompleksi  $[\text{Co}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  da  $2\theta$  17,28 grad. (96,55 %), 20,84 grad. (82,25 %), 23,48 grad. (100 %), 24,59 grad. (69,75 %) va 25,42 grad. (57,42 %) da nisbatan intensiv cho‘qqilar kuzatildi. Ligand, gomo- va geterometalli komplekslarning rentgenogrammalari taqqoslanganda izostruktur emasligi aniqlandi.



**6-Rasm.** a)  $L^2$  va b)  $[\text{Co}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  larning rentgenogrammasi

$[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ning tuzilishini aniq bilish maqsadida, difraktogramma natijalarini Fullprof dasturi orqali qayta ishlendi. Bunda, geterometalli kompleksning kristallografik ma'lumotlari va struktura detallari aniqlandi: brutto formula -  $\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{18}\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{S}_4$ , molyar massa – 1256, singoniya – ortorombik, fazoviy gurux -  $P_{n/a}21$ , kristall parametrlari –  $a=27.701870$ ,  $b=29.338186$ ,  $c=27.275402$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90$ ,  $V=22409.297825$ ,  $\theta^\circ$ - min: 0094,  $\theta^\circ$ - max: 49.986877,  $Z=8$ ,  $\mu$  ( $\text{CuK}_\alpha$ )- 1.929, kristal o‘lchami-54 nm, singdirish ko‘rsatkichi-6,2175,  $R_{\text{int}}$ - 0,673,  $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$  kriteriy-0,071, muvofiqlik mezonlari ( $F^2$ )- 0,210.

$[Zn(L^2)_2]_n$  kompleksning tuzilishini chuqurroq tahlil qilish uchun rentgen struktur tahlili o‘tkazildi, olingan natijalar Kembridj kristallografik ma’lumotlar bazasiga kiritildi (4-jadval).

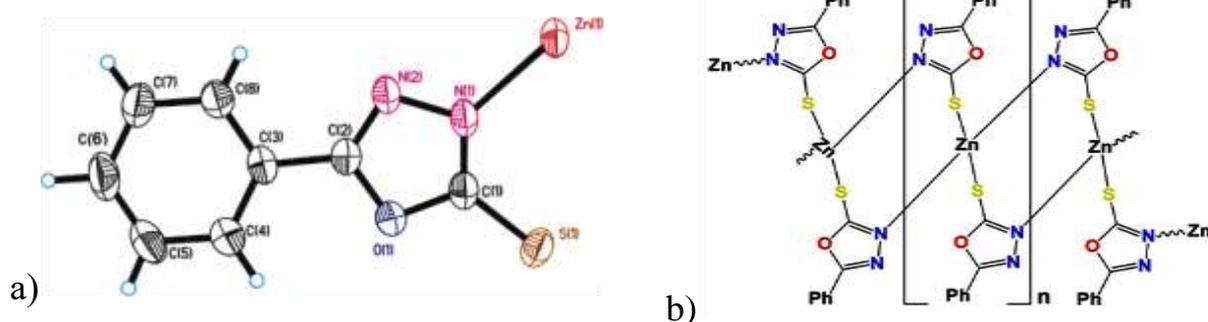
4-Jadval

$[Zn(L^2)_2]_n$  kompleksning kristallografik ma’lumotlari va struktura detallari

Ko‘rsatkich	Qiymati	Ko‘rsatkich	Qiymati
Formula	$[Zn(C_8H_6N_2OS)_2]_n$	Singoniya	Monoklin
$M_r$	$[420]_n$	O‘lchash intervali ( $\theta$ , grad)	0.615
a, Å	20.4198(3)	$h, k, l$ o‘tishlar	0.099, 1.000
b, Å	11.3243(2)	$T_{min}, T_{mak}$	0.039, 0.744
c, Å	7.4005(1)	$\mu_{exp}$ ( $mm^{-1}$ )(MoK $\alpha$ )	3.99135
$\alpha$ , °	90	Umumiy aks ettirish	7033
$\beta$ , °	98.3067(14)	Mustaqil aks ettirish	1536
$\gamma$ , °	90	( $I > 2\sigma(I)$ )	1634
V, Å <sup>3</sup>	1693.35(4)	$R_{int}$	0.028
$\rho$ (hisob.), g/sm <sup>3</sup>	1.2982	Aniqlangan parametrlar	115
Z	8	$[F^2 \geq 2\sigma(F^2)]$	1634
Fazoviy guruh	C 2/c (15)	$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.026, 0.073

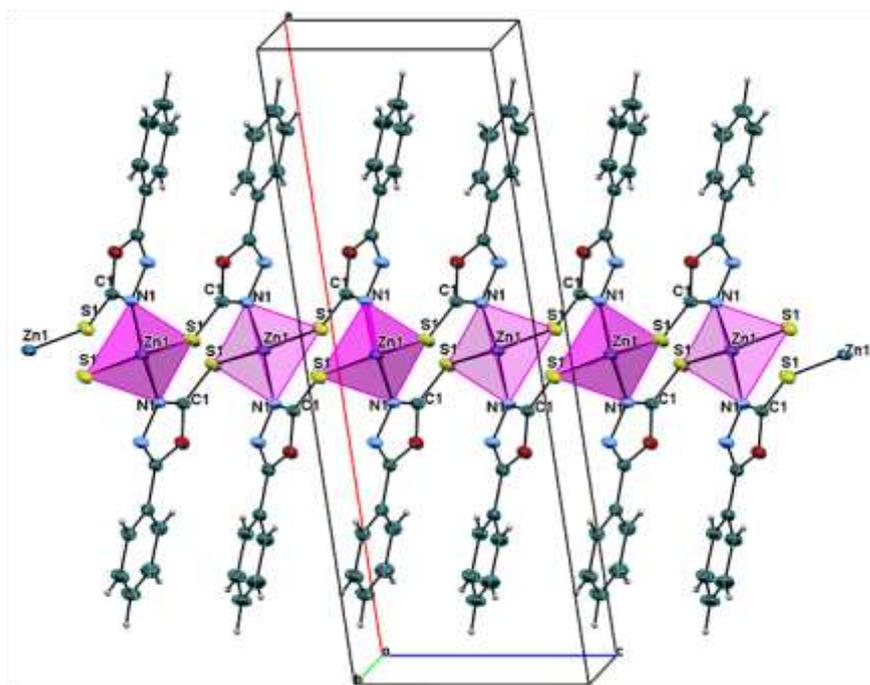
$L^2$  ning Zn(II) asosida olingan monokristal rentgen struktur tahlil qilganda C2/c markazlashgan simmetrik, monoklin singoniyali, polimer tuzilishili ekanligi aniqlandi. 7.a.-rasmida ko‘rinib turibdiki, kristallning assimetrik blokida yarim rux atomi va bitta anion ligand mavjud.

Markaziy Zn atomi ikkita oltingugurt atomi va ikkita azot atomidan iborat siqilgan tetraedrik shaklga ega. U kristallografik jihatdan mustaqil to‘rtta  $L^2$  ligand bilan  $[020]$  yo‘nalish bo‘yicha, to‘rtta ligandning ikkita oltingugurt atomi va ikkita azot atomi orqali zigzag zanjir hosil qilib bog‘lanadi. Zn1—S1, Zn1—N1 bog‘ uzunliklari mos ravishda 2,3371 Å, 2,018 Å. Bunda tetraedrik ko‘pburchak hosil qiluvchi atomlarning bog‘lanish burchaklari N1—Zn1—N1 (111,37°), S1—Zn1—S1 (100,46°) va N1—Zn1—S1 (108,50°), haqiqiy tetraedr burchaklaridan birmuncha farq qiladi.



**7-Rasm.**  $[Zn(L^2)_2]_n$  ning: a) asimetrik bloki va b) polimer tuzilishi.

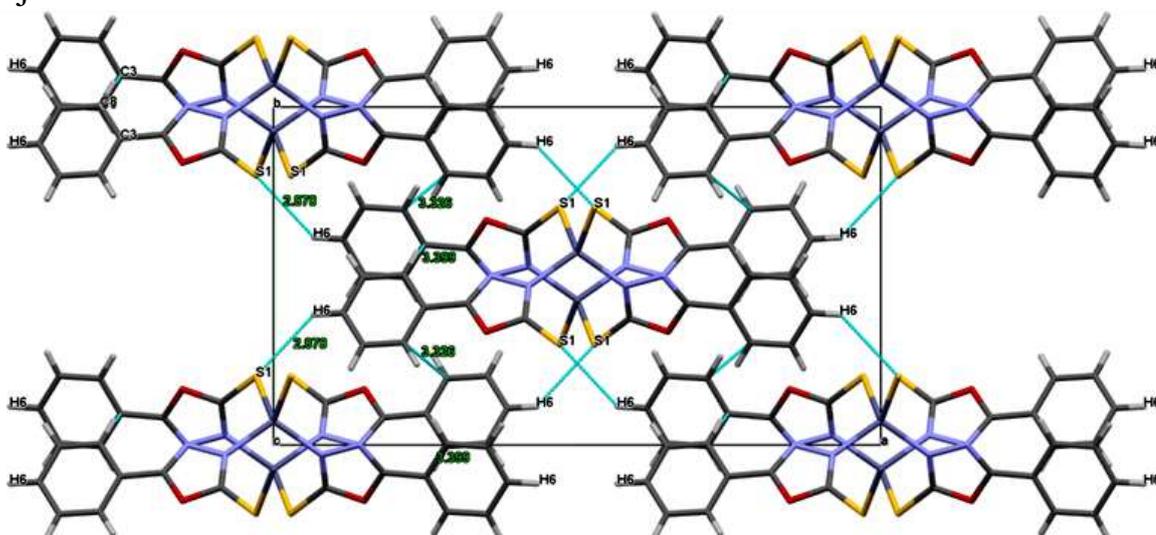
Ushbu Zn(II) ioni asosida sintez qilingan bu polimer kompleksda oksadiazol halqasi tiol tautomer shakliga o‘tadi va Zn ioni bilan bog‘lanadi. Ligand molekulasidagi N1 atomi esa, aksincha, yuqori elektron donorlik xususiyati tufayli boshqa Zn ioni bilan bog‘ hosil qiladi, natijada ikkita Zn atomi va ikkita ligand molekulasi ishtirokida sakkiz a‘zoli  $[Zn-S-C-N-Zn-S-C-N]$  o‘rindiqsimon halqa hosil qiladi (8-rasm).



**8-Rasm.**  $[Zn(L^2)_2]_n$  Kompleks birikmaning kristall tuzilishi

Ligand molekulasining fenil (C3–C8) va oksadiazol (C1/O1/C2/N2/N1) halqalarining oʻrtacha tekisliklari orasidagi ikki yoqli burchak  $13,42 (8)^\circ$  ga teng. Ligandning oksadiazol-tiol fragmentining konformatsiyasi taxminan tekis (standart ogʻish  $0,006 \text{ \AA}$ ), O1 atomi uchun eng kichik kvadratlar tekisligidan maksimal ogʻish  $0,009 \text{ \AA}$  ga teng. Ikki qoʻshni mustaqil oksadiazol tiollari (C1/O1/C2/N2/N1/S1) fragmentlari tekisliklari orasidagi ikki yoqli burchak  $64,10^\circ$  ga teng.

Supramolekulyar xususiyatlari. Polimer kompleksning monomeri sifatida  $[Zn(L^2)_2]_n$  birligi berilgan. Polimer zanjir  $c$  oʻqiga parallel. Kristallda bir birining oʻrtasida tutilgan polimer zanjirlar C-H $\cdots$ S (C6-H6 $\cdots$ S1) orasida molekulararo vodorod bogʻlanish uchraydi, bu esa  $a$  va  $b$  oʻqlari boʻylab tarmoqlanishni hosil qiladi (9-rasm). Vodorod bogʻlanishdan tashqari fenil halqasining C3...C8 atomlari orasida polimer ichidagi  $\pi$  kontaktlari ( $3.399 \text{ \AA}$ ) va polimerlararo zanjir ( $3.326 \text{ \AA}$ ) mavjud.



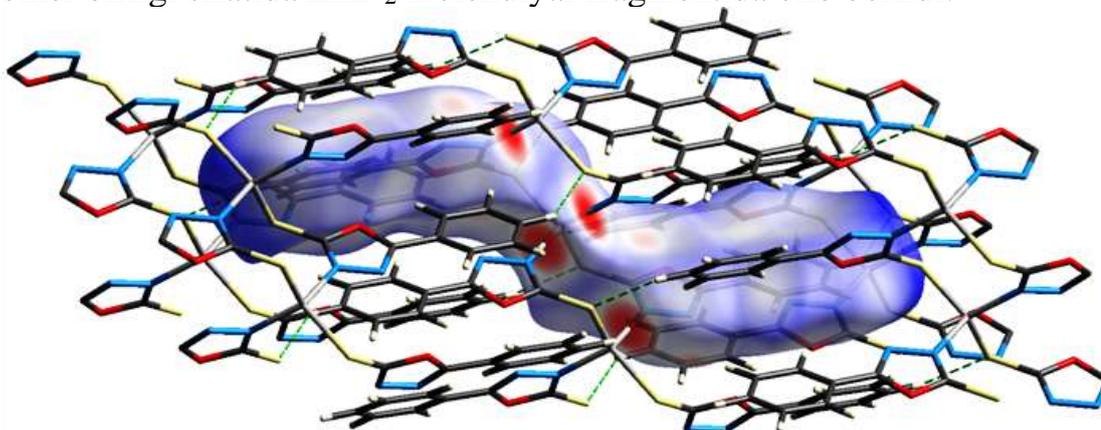
**9-Rasm.**  $[Zn(L^2)_2]_n$   $c$  oʻqda joylashuvi

Vodorod bog‘lar geometriyasiga qaraydigan bo‘lsak, bir ligandning fenil halqasidagi C6-H6 va ikkinchi ligandning 1,3,4-oksadiazol halqasiga birikkan tiol guruhining oltingugurti S1 orasida (C6-H6...S1) molekulararo vodorod bog‘lanish mavjud (5-jadval).

5-Jadval

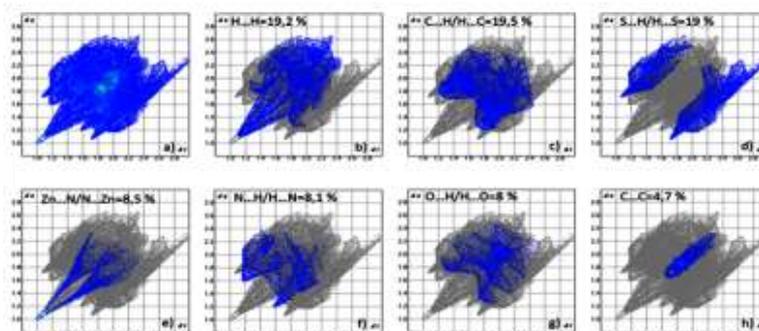
[Zn(L <sup>2</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> strukturadagi vodorod bog‘ geometriyasi					
D-H...A	A atomning joylashuvi	Masofa, Å			Burchak AHD, grad
		D...A	D...H	H...A	
C6-H6...S1	-1/2+x,-1/2+y,z	3.608	0.997	2.860	132.2(2)

Ushbu kristalning molekulararo o‘zaro ta’siri haqidagi qo‘shimcha ma’lumotlarni olish uchun Hirshfeld sirt tahlili o‘tkazildi. Ushbu tahlil usuli molekulyar kristallardagi sirtning o‘lchami, shakli, molekulararo yaqin kontaktlarning sifati, miqdorini o‘rganish va vizualizatsiya qilish imkonini beradi. Hirshfeld yuzasi  $d_{norm}$  va turli o‘zaro ta’sirlarni ifodalovchi mos ranglar 10–rasmda ko‘rsatilgan. Ushbu polimer kompleksining Hirshfeld yuzasini hisoblash uchun monomer birligi sifatida ZnL<sup>2</sup> molekulyar fragmentida olib borildi.



**10-Rasm.** Hirshfeld yuzasi  $d_{norm}$  va turli o‘zaro ta’sirlar

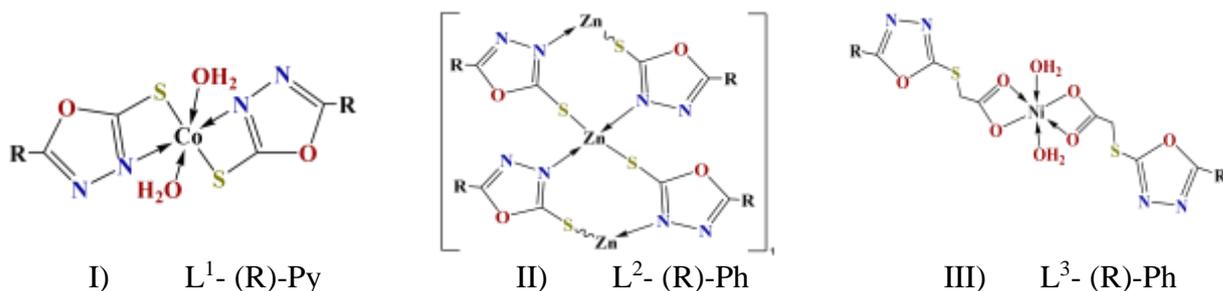
Sirdagi katta qizil nuqtalar Zn ... N o‘zaro ta’sirlarga to‘g‘ri keladi. Hirshfeld yuzasida eng katta ulush (19,2%), (19,5%) va (19%) mos ravishda H...H, C...H/H...C va S...H/H...S kontaktlarga to‘g‘ri keladi. Bundan tashqari N...H/H...N (8.1 %), O...H/H...O (8 %) va C...C (4.7 %) zaif kontaktlar ham kuzatiladi. Ushbu o‘zaro tasirlar kristall taxlamining umumiy barqarorlashuvida hal qiluvchi rol o‘ynaydi (11-rasm).



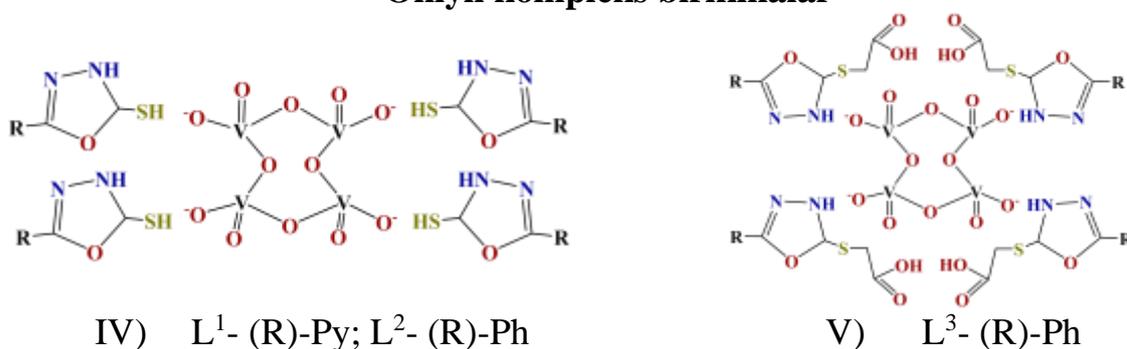
**11-Rasm.** Molekulyar kristallardagi sirtning molekulararo yaqin kontaktlarning sifati va miqdori

Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar asosida ligandlar ishtirokida metall komplekslarning tuzilishlari quyidagicha ifodalanadi:

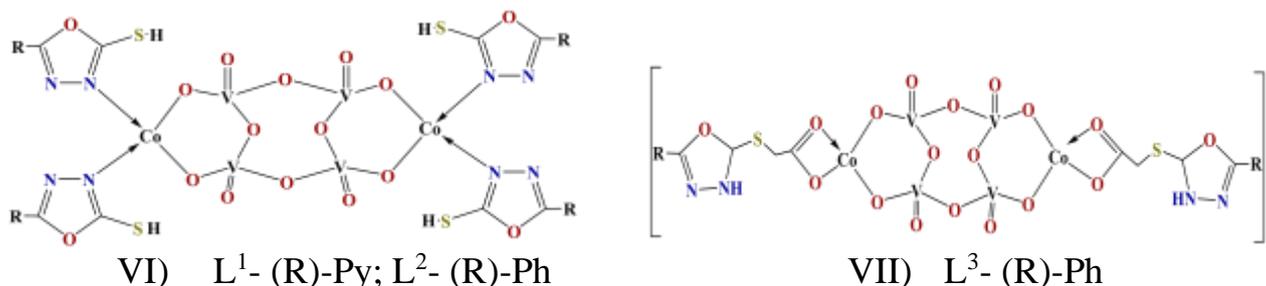
### Gometalli kompleks birikmalar



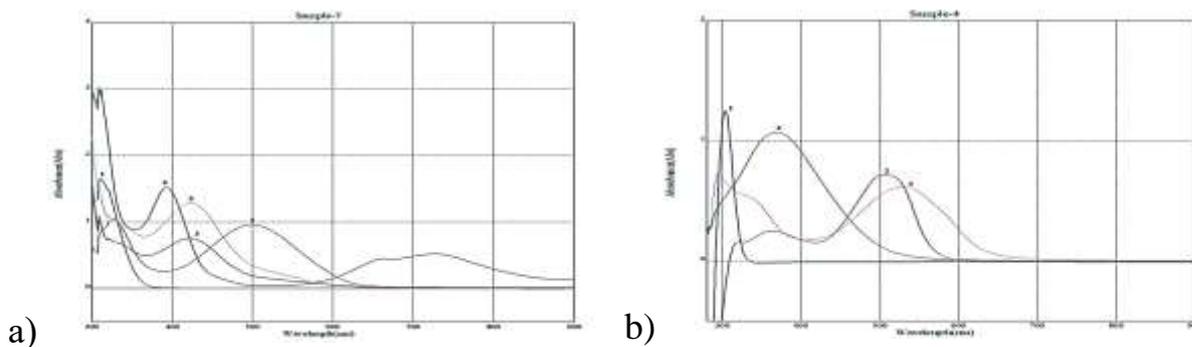
### Oniyli kompleks birikmalar



### Geterometalli kompleks birikmalar

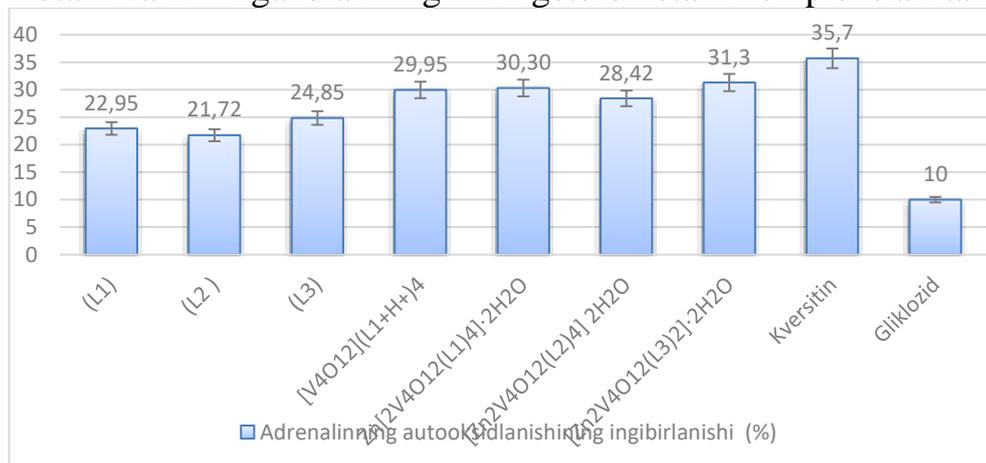


$L^{1-3}$  ligandlarining  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  xloridli va  $NH_4VO_3$  li barcha komplekslarning eritmadagi barqarorlik konstantalari UB-spektroskopiya usulida aniqlandi (12-rasm). Komplekslarning barqarorlik konstantalari Babko usuli bilan hisoblendi.  $L^1$  asosida olingan kompleks birikmalarning eritmada barqarorligi  $Co^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$  qator bo'yicha ortib boradi va bu Irving-Vilyams qatorining qonuniyatlariga mos kelishi aniqlandi. Gomo- va geterometalli kompleks birikmalarning barqarorligi taqqoslanganda gometalli kompleks birikmalarning barqarorligi nisbatan yuqoriligi aniqlandi



**12-Rasm.** a)  $L^1-1$ ;  $[Co(L^1)_2(H_2O)_2]-2$ ;  $[Cu(L^1)_2(H_2O)_2]-3$ ;  $[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]-4$ ;  $[Zn(L^1)_2(H_2O)_2]-5$  va b)  $L^1-1$ ;  $[Co(L^1)_2(H_2O)_2]-2$ ;  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4-3$ ;  $[Co_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O-4$  larning UB spektrlari

Sintez qilingan birikmalarning antioksidantlik faolligi *in vitro* adrenalinni avtomatik oksidlanishiga to‘sqinlik qilish qobiliyatiga qarab baholanadi va kislorodning aktiv holatda shakllanishini oldini oladi. Kompleks birikmalarning antioksidantlik faolligini aniqlash maqsadida, ligandlar  $L^{1-3}$ ,  $L^{1-3}$  asosidagi gomometalli va  $L^{1-3}$  ligandlarining Zn li geterometalli komplekslari tanlab olindi.



**13-Rasm.** Antioksidantlik faolligini aniqlash natijalari, (%)

Diagrammada (13-rasm) keltirilgan ma’lumotlardan ko‘rinib turibdiki, o‘rganilgan preparatlar orasida vanadiyli (23,5%), misli (23,1%) va ruxli (24,2%) preparatlarida ancha samarali ta’sirga ega. Sintez qilingan metallokomplekslari orasida  $L^3$  -ning donor markazlarning ko‘pligi va molekulaning qutblanganlik darajasi yuqori bo‘lganligi sababli uning asosida sintez qilingan  $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ ,  $[Zn(L^3)_2(H_2O)_2]$  tarkibli komplekslarning antioksidantlik faolligi hamda eritmada barqarorligi boshqa ligandlarning metallokomplekslariga qaraganda yuqoriligi aniqlandi. Xamda ushbu komplekslar asosida metallarni himoya qilish samaradorligini baholash metodologiyasi ishlab chiqilib, bakterial anaerob biokorroziyaning samarali ingibitori sifatida sanoat-tajriba sinovlaridan o‘tkazildi.

Kompleks birikmalarning amaliyot uchun samaradorligi tadqiqotidan 2-karboksimetiltio-5-fenil-1,3,4-oksadiazol va uning  $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ ,  $[Zn(L^3)_2(H_2O)_2]$  tarkibli metallokomplekslari metall konstruksiyasi va qurilmalarida anaerob biokorroziya jarayoniga qarshi 76-80% samara ko‘rsatdi va qo‘llashga tavsiya qilindi.

## XULOSA

1. Ilk bor V(V), Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) ning xloridli, nitratli hamda asetatli tuzlarini 1,3,4-oksadiazol hosilalari bilan 39 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilindi, fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida ularning tarkibi, tuzilishi aniqlanib bunda  $L^{1,2}$  ligandlar tiol guruhining oltingugurt atomi va oksadiazol halqasining azot atomi orqali,  $L^3$  esa karboksil guruhidagi kislorod atomlari orqali bidentat holatda birikishi aniqlandi.
2. Ligandlar va sintez qilingan kompleks birikmalarning termogrammlaridagi endo- va ekzoeffektlarning hosil bo'lish sabablari aniqlanib, termik destruksiya mahsulotlari identifikatsiyalandi. Gomometalli kompleks birikmaning termik barqarorligi geterometalli kompleks birikmanikidan yuqoriligi aniqlandi va bu holat geterometalli komplekslarda d-orbitallarning qoplanishi natijasidagi HOMO-LUMO= $\Delta$  ayirmasining farqi gomometalli komplekslardagiga nisbatan kichik bo'lishi bilan izohlandi.
3. Babko usulida komplekslarning eritmadagi barqarorlik konstanta qiymatlarini Co(II)<Ni(II)<Zn(II)<Cu(II) ketma-ketligida ortishi Irving-Vilyams qatori qonuniyatlariga mos keldi. Geterometalli kompleks birikmalar tarkibida  $[V_4O_{12}]^{4-}$  ionini saqlashi tufayli, ularning barqarorlik konstantasi va Gibbs energiyasining kamayishiga hamda gidratlanishining oshishiga olib kelishi ko'rsatildi.
4. Ilk bor rentgen strukturaviy tahlil usuli yordamida  $[Zn(L^2)_2]_n$  kompleksining tuzilishiga ichki va molekulalararo vodorod bog'larning ta'siri natijasida, polimer tuzilishli kompleksning  $[Zn-S-C-N-Zn-S-C-N]$  sakkiz a'zoli "kreslo" hosil qilishi va kompleksning geometriyasi siqilgan tetraedrik shaklga ega bo'lishi isbotlandi.
5.  $L^1$  asosida sintez qilingan  $[Cu_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[Zn_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$  komplekslar yuqori antioksidantlik faolligini namoyon qilishi aniqlandi.
6. 2-Karboksimetiltio-5-fenil-1,3,4-oksadiazol va uning  $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$ ,  $[Zn(L^3)_2(H_2O)_2]$  tarkibli metallokomplekslari metall konstruktsiya va qurilmalarida anaerob sharoitda boradigan biokorroziya jarayoniga qarshi 76-80% samara bilan korroziya ingibitori sifatida "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" ning amaliyotiga qo'llashga tavsiya etildi.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ  
УЧЁНЫХ СТЕПЕНЕЙ DSc.03/30.12.2019.К.01.03 ПРИ  
НАЦИОНАЛЬНОМ УНИВЕРСИТЕТЕ УЗБЕКИСТАНА**

---

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА**

**ПИРИМОВА МЕХРИБОН АСРОРОВА**

**ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ  
1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА**

02.00.01– Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)  
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

**Ташкент – 2024**

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2022.3.PhD/K171.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу Научного совета [ik-kimyo.nuu.uz](http://ik-kimyo.nuu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу [www.ziyo.net.uz](http://www.ziyo.net.uz).

**Научный руководитель:** Кадилова Шахноза Абдухалиловна  
доктор химических наук, профессор

**Официальные оппоненты:** Кадилова Зухра Чингизовна  
доктор химических наук, профессор

Ибрагимова Мавлуда Рузиметовна  
PhD, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Ташкентский фармацевтический институт

Защита диссертации состоится «27» апреля 2024 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за № 29). (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871) 246-07-88, 277-12-24; факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24.)

Автореферат диссертации разослан «15» апреля 2024 г.

(протокол рассылки № 19 от «13» апреля 2024 г).

  
**З.А. Сманова**  
Председатель Научного совета по  
присуждению учёных степеней,  
д.х.н., профессор

**Н.Х. Кутлимуротова**  
Ученый секретарь Научного совета по  
присуждению учёных степеней, д.х.н., профессор

**Ш.Ш. Даминова**  
Заместитель Председателя научного семинара  
при научном совете по присуждению учёных  
степеней, д.х.н., профессор

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность и востребованность темы диссертации.** В настоящее время металлокомплексные соединения широко используются в медицине в качестве биологически активных веществ, антиоксидантов, гербицидов, фунгицидов, стимуляторов роста, фармакологических средств, ингибиторов коррозии. В частности, большое практическое значение имеют новые гетерометаллические полиядерные координационные соединения, полученные на основе 3d-металлов с гетероциклическими лигандами. В частности, важное место занимают гетерометаллические комплексные соединения на основе производных оксадиазола в связи с тем, что они проявляют высокую биологическую активность благодаря наличию в составе большого числа атомов металлов.

В мире проводится множество исследований по оптимизации условий синтеза высокоэффективных и сложных биологически активных веществ и ингибиторов биокоррозии. В связи с этим имеет научное значение создание благоприятных условий для синтеза металлокомплексных соединений с несколькими активными функциональными группами, определение состава, строения, свойств и биологической активности полученных комплексных соединений.

В целях развития химической промышленности в нашей республике особое внимание уделяется производству ингибиторов биокоррозии в анаэробных условиях, отвечающих современным требованиям. В связи с этим проводятся масштабные работы в области создания научной основы синтеза импортозамещающих ингибиторов коррозии и обеспечения внутреннего рынка отечественными ингибиторами биокоррозии, замещающими импорт. В Указе Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы» указано, что «экспортный потенциал местных отраслей промышленности будет использован в полной мере<sup>2</sup>, будут определены важные задачи, направленные на дальнейшее развитие». В связи с этим, среди прочего, важно создать экономически эффективные и экологически чистые технологии производства ингибиторов биокоррозии на основе местного сырья, синтезировать новые высокоэффективные комплексные соединения и использовать их в качестве ингибиторов для предотвращения биокоррозии металлов в анаэробных условиях.

Указы Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы» и «Оперативное развитие химической промышленности в Республике Узбекистан» от 25 октября, 2018 г. о мерах» № PQ-3983 от 3 апреля 2019 г. «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности» № PQ-4265 от 13 апреля 2021 г. Решение PQ-4992 от февраля «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовое оздоровление предприятий химической

---

<sup>2</sup> Указ Президента Республики Узбекистан №ПФ-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

промышленности, развитие производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» и другие нормативные акты, связанные с этой деятельностью, результаты данного диссертационного исследования служат в определенной степени реализации задач, определенных в документах.

**Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии в республике.** Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики - VII. Химия, химическая технология и нанотехнология.

**Степень изученности проблемы.** По данным анализа литературы, в настоящее время в мире в области химии гетерометаллических полиядерных координационных соединений работают учёные Хао Ю.М., Браунлих И., Майр Ч., Маттиас Б. Уолтер К., Деде Б., Доу Л.Н., Свигерс Г.Ф., Чакрабарти Р., Сянь-Мин З., Сиань-Чжун С., Бао-Ю В., Лин-Юнь З., Лан Ю., Харуо Н., Тосихиро Ю., Хуан М.Х., Би Л.Х., Донг С.Дж., Антал П., Швендт П. В странах СНГ многие научные исследования проводились в научных школах учёных под руководством Ахмадуллина Н.С., Нефедова С.Е., Козицной Н.Ю., Гаврикова А.В. и др. В результате исследований осуществлен синтез гомо- и гетерометаллических координационных соединений, проанализировано их строение и некоторые физико-химические свойства.

Большой вклад в развитие химии комплексных соединений внесли ученые научной школы под руководством академика Н.А. Парпиева и его учеников, проф. Шарипов Х.Т., проф. Умаров Б.В., проф. Шабилолов, проф. Т.А.Азизова, проф. Ходжаев О.Ф. Анализ открытых литературных источников показывает, что гетерометаллические комплексы имеют широкий спектр применения, но являются малоизученной областью. На основании приведенных данных синтез гомо- и гетерометаллических комплексных соединений на основе производных 1,3,4-оксадиазола и оценка физико-химической, антиоксидантной и биокоррозионной ингибирующей активности имеют как теоретическое, так и практическое значение.

**Связь диссертационного исследования с исследовательскими планами ВУЗа, в котором выполнена диссертация.** Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ по фундаментальному проекту Национального университета Узбекистана ОТ-Ф7-45 «Направленный синтез координационных соединений металлов с новыми гетероциклическими полифункциональными биологически активными лигандами с заданной структурой полиэдра и функциональностью для использования в сельском хозяйстве и медицине» (2017-2020 гг.).

**Цель исследования.** Синтез, определение строения и свойств гомо- и гетерометаллических комплексных соединений некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазола.

**Задачи исследования:**

синтез гомо- и гетерометаллических комплексных соединений солей  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  с производными 1,3,4-оксадиазола;

расчет электронной структуры, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности гетероциклических лигандов,

использованных при синтезе комплексов современными квантово-химическими методами;

анализ состава, строения и свойств полученных координационных соединений современными физико-химическими методами;

установление связи между составом, строением и свойствами гомо- и гетерометаллических комплексных соединений;

оценка ингибирующей биокоррозию и антиоксидантной в условиях *in vitro* активности синтезированных новых соединений.

**Объектами исследования** являются 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тион ( $L^1$ ), 5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тион ( $L^2$ ) и 2-карбоксиметилтио-5-фенил-1,3,4-оксадиазол ( $L^3$ ) и их комплексные соединения с солями (хлоридами, ацетатами, нитратами) 3d-металлов  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $NH_4VO_3$ .

**Предметом исследований** является изучение состава, строения, индивидуальности, физико-химических и биологических свойств гетероциклических лигандов и их комплексных соединений с 3d-металлами.

**Методы исследования** включают элементный, энергодисперсионный (СЭМ-ЭДА), дифференциально-термический, рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый, монокристалльный рентгеноструктурный анализы, масс-спектрометрию, ИК-спектроскопию, электронную спектроскопию диффузного отражения (ЭСДО), современные методы квантово-химического расчета и биологической активности.

**Научная новизна исследований** заключается в следующем:

впервые синтезировано 27 новых гомо- и 12 гетерометаллических комплексных соединений  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $V^{5+}$  с производными 1,3,4-оксадиазола ( $L^{1-3}$ );

квантово-химическими методами расчета показана вероятность, что  $L^{1,2}$  в комплексах будут бидентатно координироваться с ионами металлов через атом S тиоловой группы и атом N3 оксадиазольного кольца, а лиганд  $L^3$  - через атомы O карбоксильной группы;

впервые определена кристаллическая структура комплекса  $[Ni_2V_4O_{12}(L^2)_4] \cdot 2H_2O$  методом порошкового структурного анализа на основе рентгеновской дифракции;

впервые методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучено строение комплекса  $[Zn(L^2)_2]_n$ , и доказано, что в результате влияния внутренних и межмолекулярных водородных связей происходит образование восьмичленного «кресла» комплекса  $[Zn-S-C-N-Zn-S-C-N]$  с полимерной структурой, при этом геометрия комплекса является искаженной тетраэдрической.

установлено, что термическая устойчивость для лигандов возрастает в ряду  $L^3 < L^2 < L^1$ , и, что гомометаллические комплексы более термически устойчивы, чем гетерометаллические;

установлено, что новые синтезированные комплексы  $[Cu_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[Zn_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$  на основе  $L^1$  обладают высокой антиоксидантной активностью.

**Практические результаты исследования** заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза гомо- и гетерометаллических комплексных соединений  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  с  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  на основе производных 1,3,4-оксадиазола;

пространственная структура и все кристаллографические величины комплексного соединения состава  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]_n$  определены и включены в международную базу данных Cambridge Crystallographic Data Center;

при изучении ингибирующих свойств комплексов  $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  на основе  $\text{L}^3$  против анаэробной коррозии установлено, что группа  $-\text{N}=\text{C}-\text{O}-$  в комплексном соединении взаимодействует с нуклеофильным центром в клетке бактерии и показано, что за счет разрушения клеточной стенки литотрофных бактерий комплексы являются ингибиторами биокоррозии с эффективностью 76-80%.

**Достоверность результатов исследования** доказана современными методами исследования, такими как: элементный, энергодисперсионный, рентгенофлуоресцентный, дифференциально-термический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, масс-спектрометрия, ИК-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения, анализ биологической активности и квантово-химические расчеты. Выводы основаны на результатах эксперимента.

**Научная и практическая значимость результатов исследования.**

Научная значимость результатов исследования состоит в определении оптимальных условий синтеза гомо- и гетерометаллических комплексных соединений хлоридов, нитратов и ацетатов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  с производными 1,3,4-оксадиазола, обогащении химии координационных соединений результатами и выводами о составе, строении, устойчивости и свойствах новых комплексных соединений, полученными при совокупности современных физико-химических методов исследования.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что кристаллографические данные комплексного соединения  $[(\text{Zn}(\text{L}^2)_2)_n]$  включены в Кембриджскую международную базу данных и гомо- и гетерометаллические комплексные соединения 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазола предложены в качестве высокоэффективных ингибиторов биокоррозии в анаэробных условиях.

**Внедрение результатов исследования.** На основе полученных научных результатов по синтезу и определению физико-химических и биологических свойств новых биологически активных металлокомплексных соединений 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазола отмечено:

результаты рентгеноструктурного анализа комплекса  $[(\text{Zn}(\text{L}^2)_2)_n]$  включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (ссылка CCDC The Cambridge Structural Database: 2184492, <https://doi.org/10.1107/S2056989022006922>). Данные результаты дали возможность синтезировать и характеризовать подобные соединения;

металлокомплексы  $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , содержащие 2-карбоксиметилтио-5-фенил-1,3,4-оксадиазол, рекомендованы к внедрению в

практику ООО «Мубаракского газоперерабатывающего завода» (справка №403/СК-05 от 28.05.2021 г. ООО «Мубаракский ГПЗ»). В результате указанные комплексные соединения рекомендуется использовать в качестве ингибитора биокоррозии с эффективностью 76-80% против анаэробных бактериальных процессов биокоррозии в металлоконструкциях и устройствах.

**Апробация результатов исследования.** Результаты исследования были доложены и обсуждены на 11 научно-практических конференциях, в том числе на 3 международных и 8 республиканских.

**Опубликованность результатов исследования.** По теме диссертации опубликованы 20 научных работ, из них 9 научных статей, в том числе 5 в республиканских и 4 в международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 120 страницы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность и востребованность темы данного исследования, поставлены цели и задачи исследований, приведены и описаны объекты и предметы исследований, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследований, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыты научная и практическая значимость результатов диссертации, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследований и приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Получение и свойства производных 1,3,4-оксадиазола и комплексных соединений на их основе»** рассмотрены литературные источники по синтезу, физико-химическим свойствам, биологической активности и сферам применения производных гетероциклических лигандов и комплексных соединений с их участием. Раскрыты комплексообразующие свойства производных 1,3,4-оксадиазола в качестве органического лиганда и перспективы их применения в медицине, электронике, сельском хозяйстве и других сферах. Кроме того, в этой главе показано, что гомо- и гетерометаллические координационные соединения с участием ванадия изучены недостаточно.

Во второй главе диссертации **«Синтез гомо- и гетерометаллических комплексных соединений на основе солей 3d-металлов и производных 1,3,4-оксадиазола»** приведены характеристики использованных приборов и реактивов, подход к методам синтеза целевых соединений, методы получения гомо- и гетерометаллических комплексных соединений производных 1,3,4-оксадиазола, их физико-химические свойства и биологическая активность.

Направленный синтез комплексов проводили в спиртовых растворах, что явилось простым и удобным методом, не требующим дорогостоящих

органических растворителей и выделения продукта из растворителя. Для синтеза гомометаллических комплексов к раствору хлоридных, нитратных и ацетатных солей 3d-металлов в этаноле при непрерывном перемешивании по каплям добавляли горячий раствор производных 1,3,4-оксадиазола в спирте в соотношении 1:2. В качестве лигандов выбраны: 5-(4-пиридил)-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тион ( $L^1$ ), 5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тион ( $L^2$ ) и 2-карбоксиметилтио-5-фенил-1,3,4-оксадиазол ( $L^3$ ). Полученную смесь перемешивали при нагревании в течении 1,5 часов, затем отфильтровывали в горячем виде и оставляли на кристаллизацию. Через несколько дней осадки в виде окрашенных кристаллов отделяли, несколько раз промывали этанолом, отделяли и сушили на воздухе. Гетерометаллические комплексные соединения получали добавлением к горячему раствору производных 1,3,4-оксадиазола, при непрерывным перемешивании, водного раствора ванадата аммония и спиртового раствора хлоридов 3d-металлов в мольном соотношении  $M:M:L=1:1:2$ . Образовавшиеся осадки отфильтровывали из растворов и сушили при комнатной температуре.

В третьей главе диссертации «Физико-химическое исследование производных 1,3,4-оксадиазола и синтезированных на их основе гомо- и гетерометаллических комплексных соединений» приведены результаты физико-химического анализа гетероциклических лигандов и их гомо- и гетерометаллических комплексных соединений с 3d-металлами совокупностью современных методов исследования, квантово-химическими расчетами описаны их структурные особенности, изучена биологическая активность и возможности применения на практике новых комплексных соединений.

С помощью пакета программ Gaussian09 (на основе базиса LanL2DZ в рамках метода DFT/B3LYP) определены электронные структуры полифункциональных лигандов и электронодонорные центры, координирующие ионы 3d-металлов.

Таблица 1

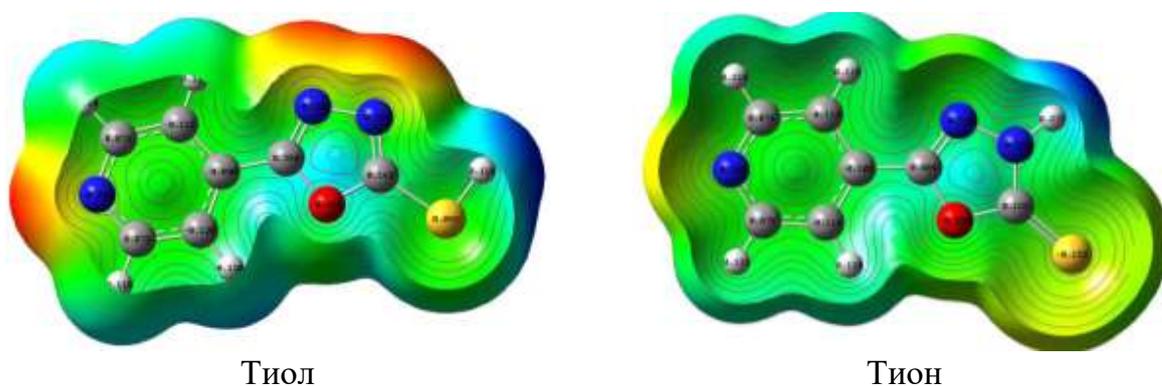
Рассчитанные электронные плотности на донорных атомах лигандов

Лиганд	Заместитель	оксадиазольное кольцо				пиридил ное кольцо (C)-N=(C)
		NH(C)	= O	= S	=N(N)	
B3LYP/ LanL2DZ						
$L^1$	- Py	-0.151	-0.237	-0.277	-0.207	-0.299
$L^2$	- Ph	-0.351	-0.240	-0.302	-0.038	-
$L^3$	- Ph, -(S)CH <sub>2</sub> COOH	-0.377	-0.285 -0.447(C=O) -0.414(C-O)	0.099	-0.306	-

Анализ геометрического строения молекул лигандов  $L^{1-3}$  показал, что бензольное, пиридилное и оксадиазольное кольца расположены в одной плоскости. Тот факт, что атомы водорода и серы расположены в одной плоскости с оксадиазольным кольцом, помогает молекуле эффективно перераспределять электронную плотность и образовывать связанную ВЗМО

(высшую занятую молекулярную орбиталь). Анализируя величины заряда и локализацию ВЗМО, определили, что активными центрами, способными координировать молекулу лиганда с ионами металлов, являются донорный атом азота (NH) (-0,377) оксадиазольного кольца и донорный атом азота -N= (-0,299) пиридилного кольца. Лиганды в реакции комплексообразования координируются с комплексообразующим ионом через N4- оксадиазольного кольца и атом азота 5-замещенного пиридилного кольца. Для  $L^{1-3}$  реакционную активность и способность уменьшать электронный заряд соответственно суммарным электронным эффектом заместителей в оксадиазольном кольце можно расположить в следующий ряд:  $L^2 < L^1 < L^3$  (табл.1).

Учитывая, что производные 5-замещенного-1,3,4-оксадиазол-2-тиона могут существовать в двух таутомерных формах, для обоих случаев также были проведены квантово-химические расчеты. Для прогнозирования реакционных центров 5-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона/тиола, его электрофильных и нуклеофильных процессов были получены электростатические поверхностные потенциалы оптимизированной геометрии методом DFT/B3LYP/6-311G(d,p). Различные значения электростатического потенциала на поверхности представлены разными цветами, и потенциал увеличивается в следующем порядке: красный <оранжевый <желтый <зеленый <синий (рис.1).



**Рис.1.** Геометрическое строение, МЭП и распределение зарядов лиганда 5-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона/тиола, рассчитанные по методу DFT/ B3LYP

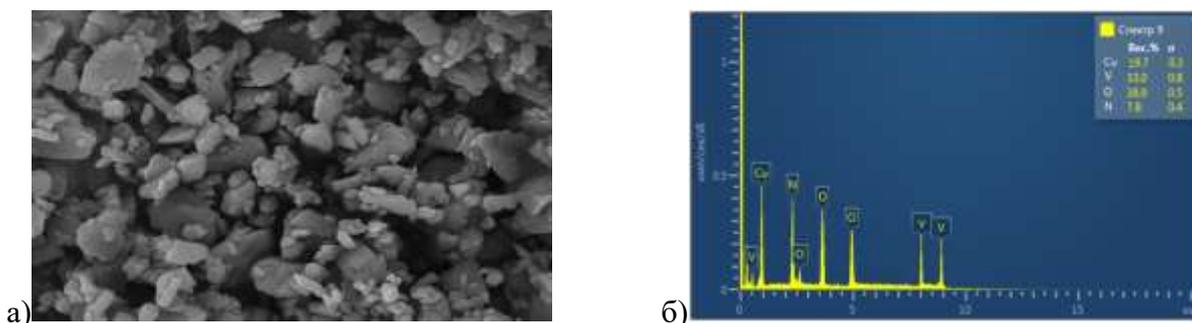
Нахождение лиганда  $L^1$  в тиоловой таутомерной форме делает его более реакционноспособным, так как в нем присутствует и электрофильные и нуклеофильные реакционные центры, чего нельзя сказать о форме тиона, который по результатам квантово-химического расчета и по литературным данным является более устойчивым (рис. 1, табл. 2).

Таким образом, на основании квантово-химических расчетов электронного строения лигандов  $L^{1-3}$ , можно сделать вывод о том, что лиганды  $L^1$  и  $L^2$  вероятнее всего координируются к ионам 3d-металлов атомом серы тиоловой группы и атомом азота (N3) оксадиазольного кольца, в свою очередь лиганд  $L^3$  предпочтительнее будет координироваться атомами кислорода карбоксильной группы.

Результаты оптимизации таутомерных форм  
5-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона/тиола

Характеристика	Тиол	Тион
Внутренняя энергия (E)	68,138 ккал/моль	67,453 ккал/моль
Дипольный момент	3,04	2.24
Полярзуемость	113,78	109.48
Энтальпия (H)	68,72 ккал/моль	68,04 ккал/моль
Энтропия (S)	0,106429 ккал/моль*К	0,104163 ккал/моль*К

Количества азота, серы и металла в полученных комплексных соединениях были определены методом СЭМ-ЭДА.



**Рис. 2.** Микроструктура комплексного соединения  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а) и данные СЭМ-ЭДА (б)

На основании данных СЭМ-ЭДА можно заключить, что комплексообразование ионов металлов с органическими лигандами приводит к изменению их микроструктуры, в частности, зафиксированы многочисленные пики металлов, что подтверждено ЭДА (рис.2).

Соотношение металлов и серы в комплексах определяли рентгенофлуоресцентным анализом. В табл. 3 представлены результаты анализа гетерометаллических комплексов  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2),  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3), в которых соотношение элементов Cu:V:S соответственно 2:4:4. Это доказывает, что в комплексах металл:ванадий:лиганд связаны в соотношении 1:2:2.

Таблица 3

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа комплексных соединений  
 $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	Соединения	Cu (%)	V (%)	S (%)	Мольное соотношение металлов
1	$[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,3	8,36	5,5	1:2:2
2	$[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,6	8,2	3,5	1:2:2
3	$[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,6	10,8	6,8	1:2:2

Для выяснения характера связывания центров координации лиганда к центральному атому были сняты ИК-спектры синтезированных комплексных соединений  $\text{L}^{1-3}$  с солями 3d-металлов.

Характерные линии поглощения, относящиеся к валентным колебаниям функциональной группы С-Н в ароматическом кольце лигандов  $L^{1-3}$ , наблюдаются в высокочастотной области от 2925-3100  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения симметричных и асимметричных колебаний функциональной группы С=N в  $L^{1-2}$  имеют среднюю частоту 1595  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}$ ), 1616  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{N}$ ). В ИК спектре лиганда  $L^3$  группа С=N обнаруживается в области 1524-1564  $\text{см}^{-1}$ , такое смещение полосы относительно лигандов  $L^{1-2}$  объясняется влиянием карбоксильной группы, характеристические полосы поглощения которой обнаруживаются в области 1617-1638  $\text{см}^{-1}$ , что несколько ниже обычно принятых частот для карбоксильной группы, но объяснимо наличием водородных связей. Одной из важных характеристических полос в ИК спектре лигандов  $L^{1-2}$  является полоса S-H, наблюдаемая на частоте 2358  $\text{см}^{-1}$ . Связь легко идентифицируется в ИК спектре, так как  $\nu$  S-H лежит в области 2350-2600  $\text{см}^{-1}$  практически свободной от других полос.

В ИК-спектрах комплексов наблюдаются характеристические полосы поглощения функциональных групп лигандов с соответствующими сдвигами, обусловленными комплексообразованием. Полосы валентных колебаний  $\nu$  С=N, которые появляются в свободном лиганде при 1595  $\text{см}^{-1}$ , смещены в более низкую частоту в комплексах и наблюдаются в диапазоне 1516-1573  $\text{см}^{-1}$  для  $\nu(\text{C}=\text{N})$ . Эти полосы относятся к участкам  $\nu(\text{C}=\text{N})$  пониженного порядка связи. Это может быть объяснено делокализацией электронной плотности металла в  $\pi$ -системе лиганда, что указывает на координацию азота (С=N) с атомами металла. Во всех гомометаллических комплексах синтезированных на основе  $L^{1-2}$  лигандов, наблюдается исчезновение характеристической полосы S-H, что позволяет сделать вывод об образовании связи ионного характера между катионом металла и серой, в свою очередь в гетерометаллических комплексах полоса поглощения функциональной группы S-H сохраняется в комплексах на тех же частотах, как и в соответствующих лигандах. Такое отличие в ИК спектрах гомо- от гетерометаллических объяснимо различными методиками синтеза этих соединений. Для комплексных соединений на основе  $L^3$  наблюдается смещение в коротковолновую область значений частот поглощения карбоксильной группы 10-40  $\text{см}^{-1}$ , как для гомо- так и для гетерометаллических комплексных соединений, что позволяет сделать вывод о координации карбоксильной группы к ионам металлов, а в случае с ванадием образование ониевого гомометаллического комплекса.

В отличие от ИК-спектров свободных лигандов  $L^{1-3}$  во всех синтезированных комплексах наблюдаются полосы в области 500  $\text{см}^{-1}$  соответствующие связи М-N, в гомометаллических комплексах на основе лигандов  $L^{1-2}$  также присутствуют полосы поглощения на частоте 450  $\text{см}^{-1}$  соответствующие связи М-S. В оиевых и гетерометаллических комплексных соединениях обнаруживаются полосы поглощения на частотах 680  $\text{см}^{-1}$  и 595  $\text{см}^{-1}$  соответственно, отнесенные к связи М-O.

Для определения относительной молекулярной массы и количественного изучения состава комплексов образцы анализировали методом масс-спектрометрии.

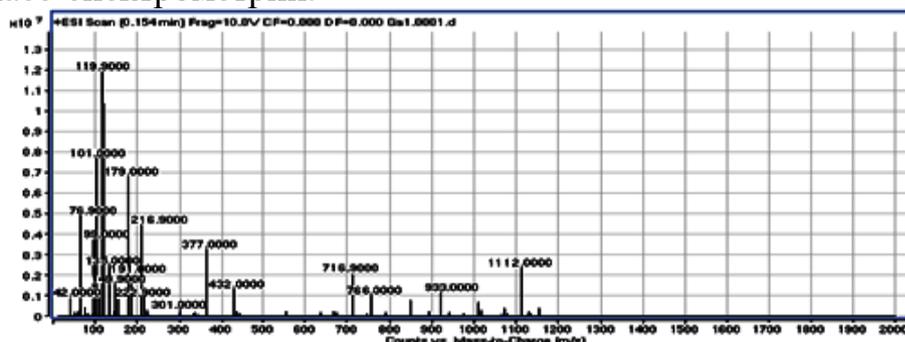


Рис.3. Масс-спектр  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$

В ESI-MS спектрах комплекса  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$  наблюдаются четыре типа комплексных ионов:  $[[V_4O_{12}](L^1+H^+)_3]^-$ ,  $[[V_4O_{12}](L^1+H^+)_2]^{2-}$ ,  $[[V_4O_{12}](L^1+H^+)]^{3-}$ ,  $[[V_4O_{12}]\cdot 2H_2O]^{4-}$  и  $[L^1]^+$  протонированный ион лиганда (рис. 4). Характер фрагментации ESI-MS для комплекса  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$  указывает на постепенную потерю иона лиганда  $[L^1]^+$ , что соответствует нестабильным ионам  $[[V_4O_{12}](L^1+H^+)_3]^-$   $m/z=933$ ,  $[[V_4O_{12}](L^1+H^+)_2]^{2-}$   $m/z=377$ ,  $[[V_4O_{12}](L^1+H^+)]^{3-}$   $m/z=191$  с низкой интенсивностью. В спектре протонированной молекулы лиганда  $[L^1]^+$  появляются в области  $m/z=179,0$ . Комплекс фрагментирован до образования иона циклованадата  $[V_4O_{12}]^{4-}$   $m/z=99,0$ . На следующем этапе было отмечено, что фрагментированный ион  $[V_4O_{12}]^{4-}$ , гидратирован до  $[[V_4O_{12}]\cdot 2H_2O]^{4-}$   $m/z=135$ . Фрагментация комплексной молекулы представлена на схеме.

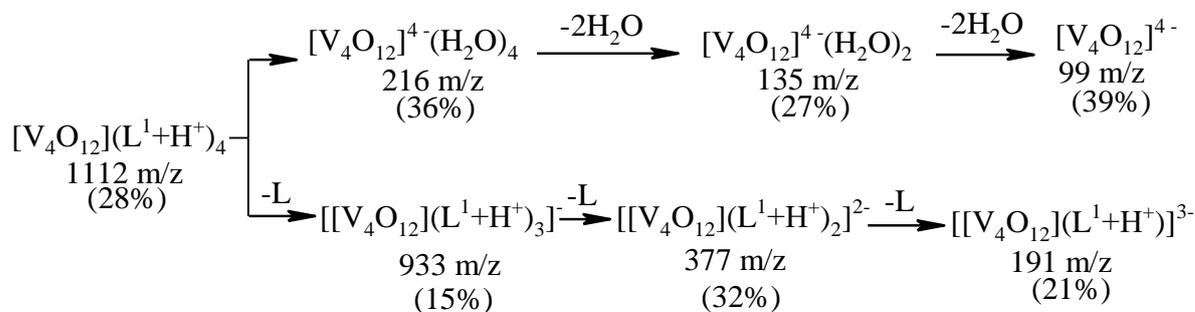
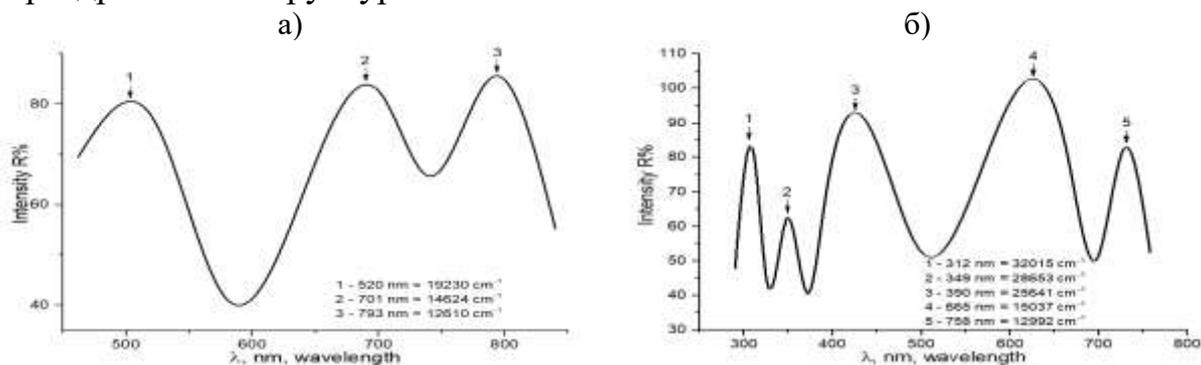


Схема. Фрагментация комплекса  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$

Для изучения влияния природы лигандов на электронные переходы в синтезированных комплексах, а также установления степени окисления и пространственного окружения ионов Co(II), Ni(II), Cu(II) и V(V) получены электронные спектры диффузного отражения порошков комплексов. В комплексе состава  $[V_4O_{12}](L^1+H^+)_4$  ванадий находится в форме  $VO_2^+$  (ванадил) и имеет три перехода:  ${}^2E \rightarrow {}^2B_2$  (I-335 nm=29850  $cm^{-1}$ ),  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2$  (II-384 nm=26041  $cm^{-1}$ ) и  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2B_2$  (III-402 nm=24875  $cm^{-1}$ ). В тетраэдрическом высокоспиновом координационном соединении кобальта состава  $[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$  наблюдаются следующие три перехода:  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$  (I-701 nm=14624  $cm^{-1}$ ),  ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4A_{2g}$  (II-793 nm=12610  $cm^{-1}$ ) и  ${}^4T_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$  (III-520 nm=19230  $cm^{-1}$ ) (рис. 4, (a)). В комплексе  $[Ni(L^3)_2(H_2O)_2]$  наблюдались

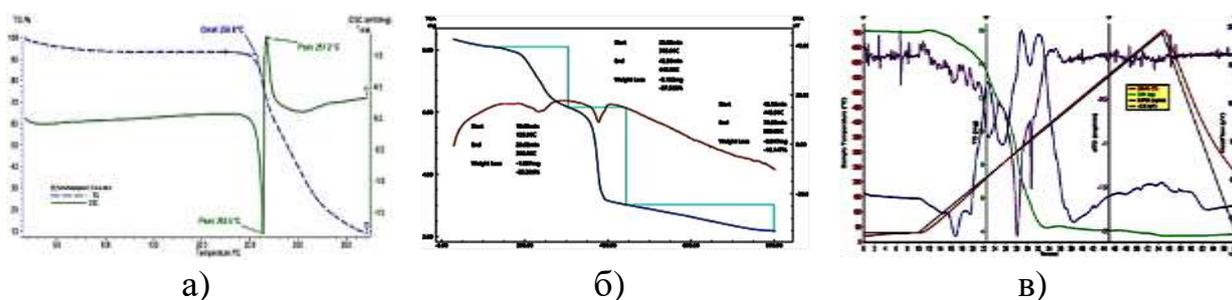
следующие переходы, характерные для центрального атома: I-переход  ${}^1E_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(819 \text{ nm} = 12210 \text{ cm}^{-1})$ , II- переход  ${}^1E_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g}(P)(758 \text{ nm} = 13192 \text{ cm}^{-1})$ , III- переход  ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g}(455 \text{ nm} = 21978 \text{ cm}^{-1})$ . Это указывает на то, что комплекс никеля имеет октаэдрическую строение. При анализе спектров диффузного отражения гетерометаллического комплексного соединения  $[Cu_2V_4O_{12}(L^3)_4]$ , наблюдались 2 перехода, характерных для  $Cu^{2+}$ :  ${}^2E_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}(758 \text{ nm} = 12992 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^2B_2 \rightarrow {}^2E(665 \text{ nm} = 15037 \text{ cm}^{-1})$  и переходы  ${}^2E \rightarrow {}^2B_2(312 \text{ nm} = 32015 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^2B_1 \rightarrow {}^2B_2(349 \text{ nm} = 28653 \text{ cm}^{-1})$ ,  ${}^2A_1 \rightarrow {}^2B_2(390 \text{ nm} = 25641 \text{ cm}^{-1})$  для ванадила ( $VO_2^+$ ) (рис.4, (б)). При этом присутствует осевое сжатие структуры, установлено, что ионы  $Cu^{2+}$  и  $VO_2^+$  находятся в искаженной тетраэдрической структуре.



**Рис.4.** ЭСДО комплексов а)  $[Co(L^2)_2(H_2O)_2]$ ; б)  $[Cu_2V_4O_{12}(L^3)_4] \cdot 2H_2O$

Для выявления структурных особенностей полученных комплексных соединений был также проведен дифференциальный термический анализ. В термограммах исследованных соединений наблюдаются эндо- и экзо-эффекты, соответствующие различным процессам: испарение влаги, кристаллизационной воды, фазовые переходы и термоокислительные деструкции.

Анализ дериватограмм комплексов показал, что для всех соединений термическая деструкция органической части молекулы начинается с  $100^\circ C$  и заканчивается при  $650^\circ C$ . На кривых ДТГА этот процесс отмечен рядом эндо- и экзо-эффектов (рис.5), обусловленных разрывом прежних химических связей и образованием новых.



**Рис.5.** Термограммы а)  $L^1$ , б)  $[CuL^1_2(H_2O)_2]$  и в)  $[Cu_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$  комплекса

На кривой нагревания  $L^1$  (рис.5 (а)) наблюдается один эндотермический эффект при  $263,5^\circ C$  и один экзотермический эффект при  $267,2^\circ C$ . Потеря

массы в интервале температур 256,8<sup>0</sup>C-265<sup>0</sup>C составляет по кривой ТГ-23%. Характер экзотермического эффекта при 267,2<sup>0</sup>C обусловлен интенсивным разложением лиганда. Природы других термических эффектов связаны со ступенчатым разложением, горением и образованием конечных продуктов термолита изученного соединения. Общая убыль массы в диапазоне температур 256,8-360<sup>0</sup>C по кривой ТГ составляет 90 %.

На термогравиграмме гомометаллического комплекса меди (рис.5 (б)) нет потери массы до 100<sup>0</sup>C, что так же подтверждает предположение по ИК-спектрам об отсутствии кристаллизационной воды. В диапазоне температур 100-200<sup>0</sup>C наблюдается эндотермический эффект с потерей массы 8%, что соответствует двум молекулам координационной воды. Комплексы показали максимальную потерю массы в диапазоне температур 200-500<sup>0</sup>C, что соответствует потере пиридиновых, NCS и NCO-фрагментов.

На термогравиграммах гетерометаллических комплексов, в области до 110<sup>0</sup>C обнаружен эндоэффект, сопровождающиеся потерей массы 3%, что соответствующие отщеплению двух молекул кристаллизационной воды. Далее при температуре от 110 до 400<sup>0</sup>C наблюдаются два последовательных экзоэффекта, с суммарной потерей массы 66%, которая соответствует органическим радикалам и тетраоксованадату. Следующий пик термолита приходится на 500<sup>0</sup>C с потерей массы 16% что предположительно соответствует фрагменту Cu+2NCS. Исследованные координационные соединения показывают неполный термолит в диапазоне исследования, это связано с горением продуктов термораспада и образованием оксидов металлов поэтому окончательный этап термолита определить не удалось.

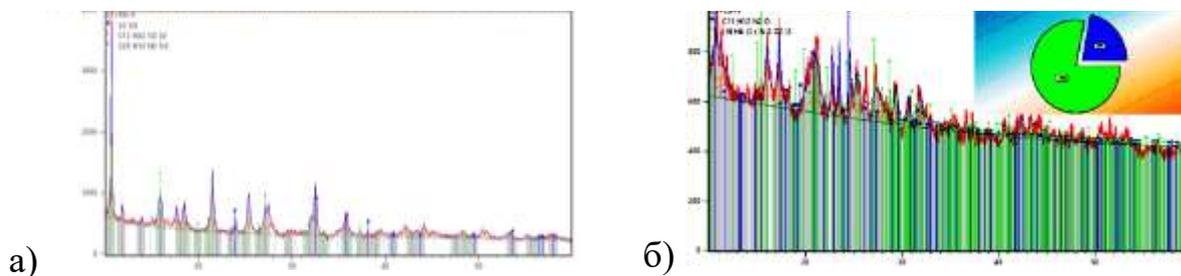
Анализируя результаты термического анализа для лигандов и всех комплексных соединений, можно сделать общий вывод о термической устойчивости, для лигандов она возрастает в ряду  $L^3 < L^2 < L^1$ , что касается комплексных соединений, то все гомометаллические комплексы более устойчивые, чем гетерометаллические.

Структурные особенности строения лигандов и их металлокомплексов также были исследованы рентгенофазовым анализом. Анализ данных, полученных при расшифровке рентгенограмм, показал, что синтезированные комплексы обладают индивидуальностью (рис. б).

В частности, наблюдались интенсивные пики в дифрактограмме лиганда  $L^2$  при  $2\theta$  12,16 град. (84%), 23,52 град. (100%), 28,64 град. (30%), 43,97 град. (26%). В отличие от лиганда  $L^2$  в дифрактограмме его гетерометаллического комплекса  $[Co_2V_4O_{12}(L^2)_4] \cdot 2H_2O$  наиболее интенсивные пики наблюдались при углах  $2\theta$  17,28 град. (96,55%), 20,84 град. (82,25%), 23,48 град. (100%), 24,59 град. (69,75%), и 25,42 град. (57,42 %). При сравнении рентгенограмм лигандов, гомо- и гетерометаллических комплексов установлено, что они не изоструктурны.

Для выяснения структуры  $[Ni_2V_4O_{12}(L^2)_4] \cdot 2H_2O$ , результаты дифрактограммы обрабатывали с помощью программы Fullprof. Определены кристаллографические данные и детали строения гетерометаллического

комплекса: брутто-формула -  $\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{18}\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{S}_4$ , молярная масса - 1256, сингония - орторомбическая, пространственная группа -  $P_{n/a} 21$ , параметры кристалла -  $a=27,701870$ ,  $b=29,338186$ ,  $c=27,275402$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90$ ,  $V=22409,297825$ ,  $\theta^\circ$ - мин: 0094,  $\theta^\circ$ - макс: 49,986877,  $Z=8$ ,  $\mu$  (CuK $\alpha$ )- 1,929, размер кристалла 54 нм, показатель поглощения -6,2175,  $R_{\text{int}}$  - 0,673, критерий  $F^2 \geq 2\sigma(F^2)$  - 0,071, критерии совместимости ( $F^2$ ) - 0,210.



**Рис.6.** Рентгенограммы а)  $L^2$  и б)  $[\text{Co}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Для более глубокого анализа структуры комплексов был проведен рентгеноструктурный анализ комплексного соединения  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]_n$ , результаты которого внесены в Кембриджскую базу кристаллографических данных (табл.4).

Таблица 4

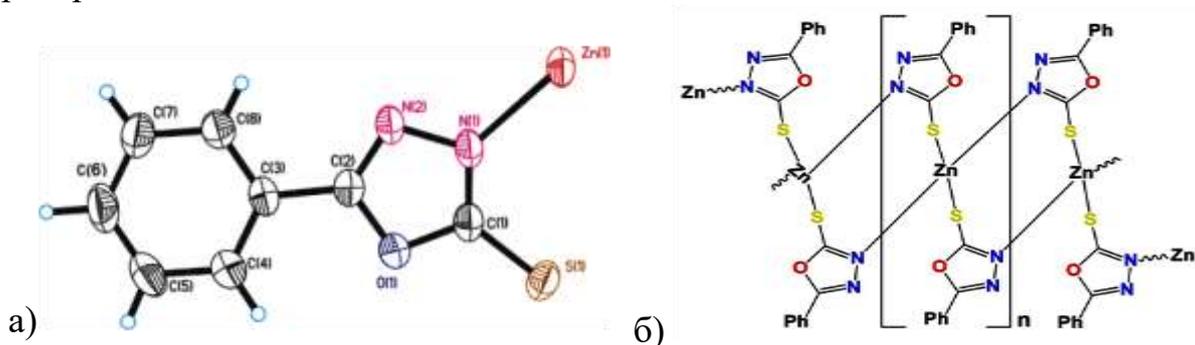
Кристаллографические данные и структурные детали комплекса  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]_n$

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Формула	$[\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{OS})_2]_n$	Т, К	253
$M_r$	$[420]_n$	Обл. сканирования ( $\theta$ , град)	0.615
$a$ , Å	20.4198(3)	$h, k, l$ переходы	0.099, 1.000
$b$ , Å	11.3243(2)	$T_{\text{мин}}, T_{\text{макс}}$	0.039, 0.744
$c$ , Å	7.4005(1)	$\mu_{\text{exp}}$ (мм $^{-1}$ )(MoK $\alpha$ )	3.99135
$\alpha$ , °	90	Всего рефлексов	7033
$\beta$ , °	98.3067(14)	Независимые отраж.	1536
$\gamma$ , °	90	( $I > 2\sigma(I)$ )	1634
$V$ , Å $^3$	1693.35(4)	$R_{\text{int}}$	0.028
$\rho$ (выч.), г/см $^3$	1.2982	Изм. параметры	115
$Z$	8	$[F^2 \geq 2\sigma(F^2)]$	1634
Простр. групп.	C 2/c (15)	$R_1, wR_2$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.026, 0.073
Сингония	Моноклин	Качество соответствия	1.096

Рентгеноструктурный анализ монокристалла  $L^2$  с Zn(II) отражает полимерную структуру, которая кристаллизуется в центросимметричной моноклинной пространственной группе C2/c. Как видно на рис.7.а, его асимметричный блок содержит половину атома цинка и один анион - лиганда.

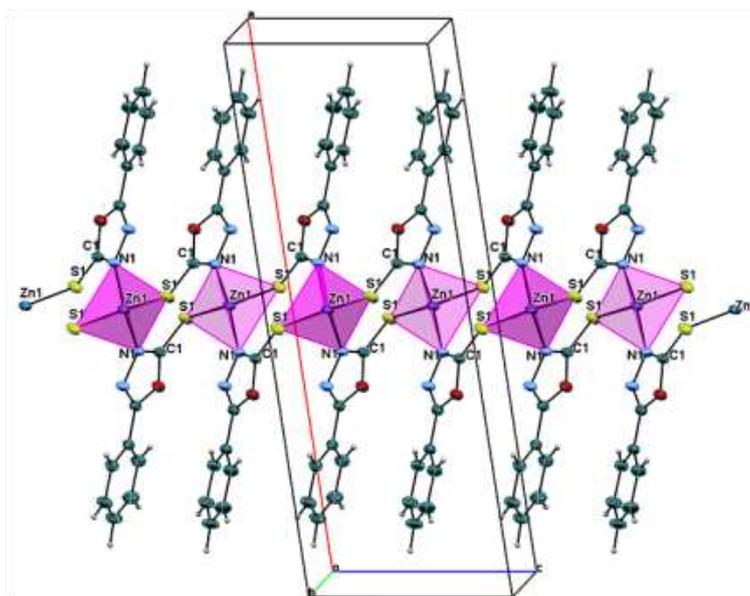
Центральный атом Zn имеет искаженное тетраэдрическое окружение, состоящее из двух атомов серы и двух атомов азота. Цинк координируется четырьмя кристаллографически независимыми ( $L^2$ ) лигандами, образующими зигзагообразные цепочки, вдоль направления  $[\theta 2\theta]$ , через два атома серы и два атома азота четырех лигандов. Длины связей Zn1—S1 и Zn1—N1 равны 2,3371

Å и 2,018 Å, соответственно. В этом случае валентные углы N1—Zn1—N1 (111,37°), S1—Zn1—S1 (100,46°) и N1—Zn1—S1 (108,50°), образующие тетраэдрический многогранник несколько отличаются от углов реального тетраэдра.



**Рис.7.** Асимметричный блок  $[Zn(L^2)_2]_n$  (а) и полимерная структура (б)

В этом полимерном комплексе,  $L^2$  переходит в тиоловую таутомерную форму и связывается с ионом Zn. Атом N1 в молекуле лиганда, образует связь с другим ионом Zn благодаря своему высокому электроннодонорному свойству, в результате чего образуется восьмичленное  $[Zn-S-C-N-Zn-S-C-N]$  креслообразное кольцо с двумя атомами Zn и двумя молекулами лиганда (рис.8).

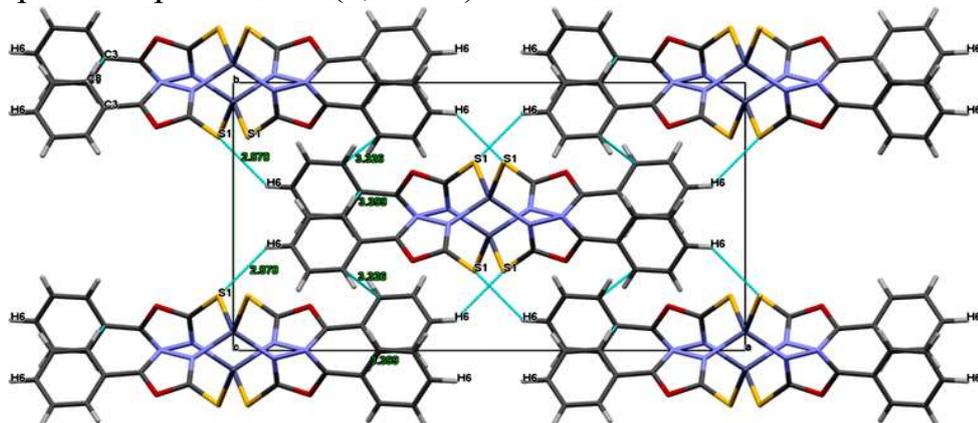


**Рис.8.** Кристаллическая упаковка комплексного соединения  $[Zn(L^2)_2]_n$

Двугранный угол между средними плоскостями фенильного (C3—C8) и оксадиазольного (C1/O1/C2/N2/N1) колец молекулы лиганда составляет 13,42(8)°. Конформация оксадиазол-тиолового фрагмента лиганда приблизительно плоская (среднеквадратичное отклонение 0,006 Å), с максимальным отклонением от плоскости наименьших квадратов 0,009 Å для атома O1. Двугранный угол между плоскостями двух соседних независимых оксадиазол-тиольных (C1/O1/C2/N2/N1/S1) фрагментов составляет 64,10°.

Супрамолекулярные свойства. Звено  $[Zn(L^2)_2]_n$  указан как мономер полимерного комплекса. Полимерная цепь вытянута параллельно оси *c*. Вдоль

полимерной цепи гидрофильные группы сосредоточены в ядре, тогда как фенильные кольца проецируются примерно перпендикулярно к цепочке. Соседние цепи поперек плоскости *a* и *b* слабо связаны водородными связями С—Н $\cdots$ S (С6—Н6 $\cdots$ S1), (рис.9). Помимо водородных связей между атомами С3...С8 фенильного кольца существуют внутримолекулярные  $\pi$ -контакты (3,399 Å) и интерполимерные цепи (3,326 Å).



**Рис. 9.** Положение  $[Zn(L^2)_2]_n$  на оси *c*

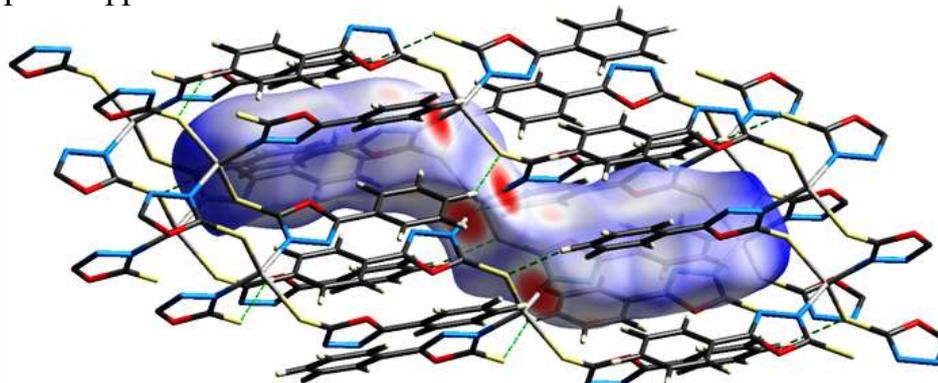
Если посмотреть на геометрию водородных связей, то между С6-Н6 фенильного кольца одного лиганда и серой S1 тиольной группы, присоединенной к 1,3,4-оксадиазольному кольцу второго лиганда, имеется межмолекулярная водородная связь (С6-Н6 $\cdots$ S1) (табл.5).

Таблица 5

Геометрия водородных связей в структуре  $[Zn(L^2)_2]_n$

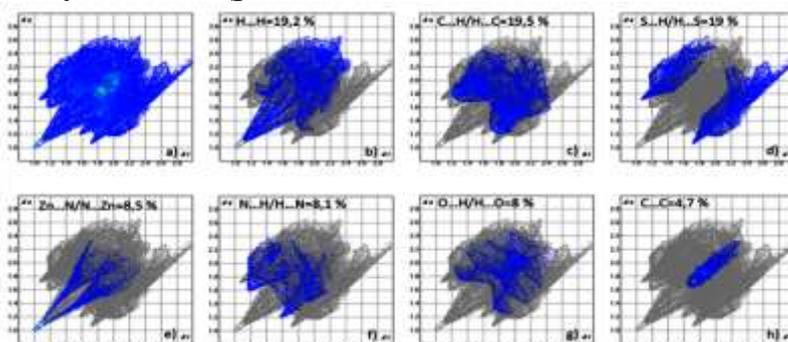
D-H...A	Расположения А атома	Длина, Å			АНД угол, град
		D...A	D...H	H...A	
C6-H6...S1	-1/2+x,-1/2+y,z	3.608	0.997	2.860	132.2(2)

Для дальнейшего исследования межмолекулярных взаимодействий, присутствующих в  $[Zn(L^2)_2]_n$ , был проведен анализ поверхности по методу Хиршфельда. Поверхность Хиршфельда, отображенная на  $d_{\text{norm}}$ , и соответствующие цвета, представляющие различные взаимодействия, показаны на рисунке 10. Нами в качестве мономерного звена для расчета поверхности Хиршфильда этого полимерного комплекса был выбран молекулярный фрагмент  $ZnL^2$ .



**Рис.10.** Норма поверхности Хиршфельда и различные взаимодействия

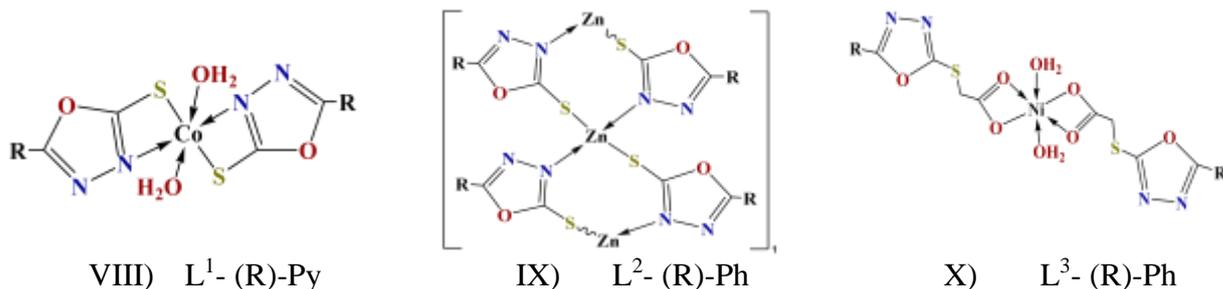
Большие красные точки на поверхности соответствуют взаимодействиям  $Zn \cdots N$ . На поверхности Хиршфельда наибольшие вклады (19,2 %), (19,5 %) и (19 %) происходят от коротких контактов, таких как силы Ван-дер-Ваальса,  $H \cdots H$ ,  $C \cdots H$  и  $S \cdots H$  соответственно. Также наблюдаются контакты  $N \cdots H/H \cdots N$  (8,1 %),  $O \cdots H/H \cdots O$  (8 %) и  $C \cdots C$  (4,7 %). Эти взаимодействия играют решающую роль в общей стабилизации кристаллической упаковки (рис. 11.).



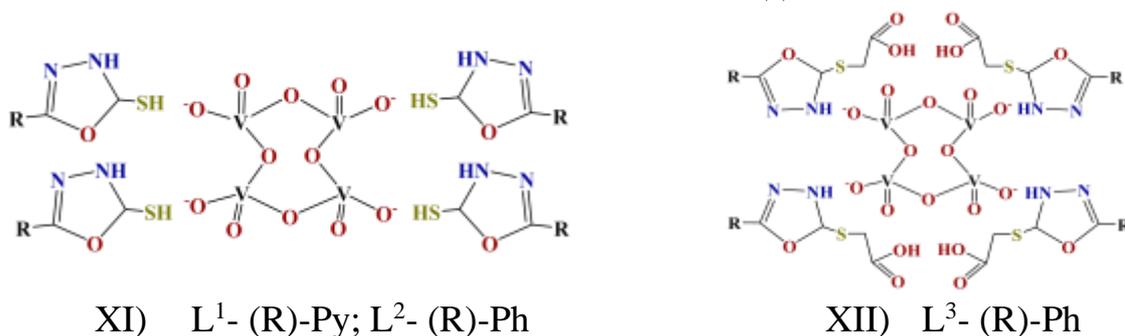
**Рис.11.** Качество и количество тесных межмолекулярных контактов поверхности в молекулярном кристалле

На основании современных физико-химических исследований структуры металлокомплексов можно представить в следующем виде:

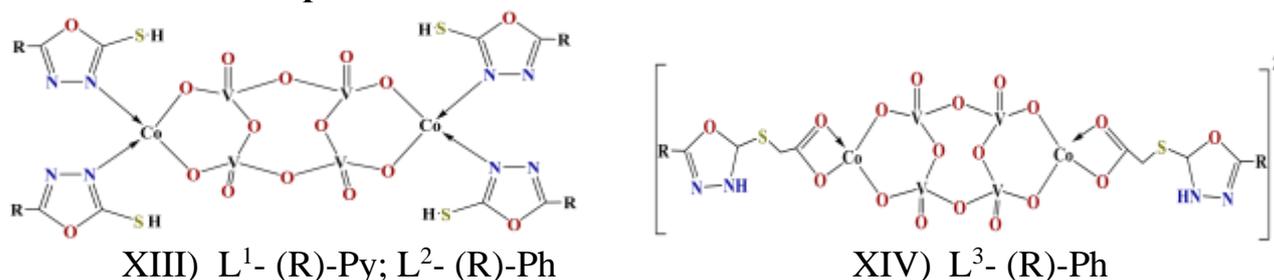
### Гомометаллические комплексные соединения



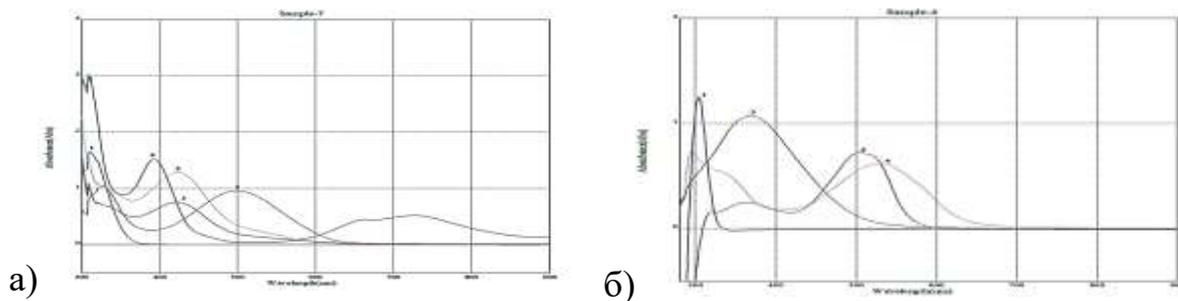
### Ониевые комплексные соединения



### Гетерометаллические комплексные соединения

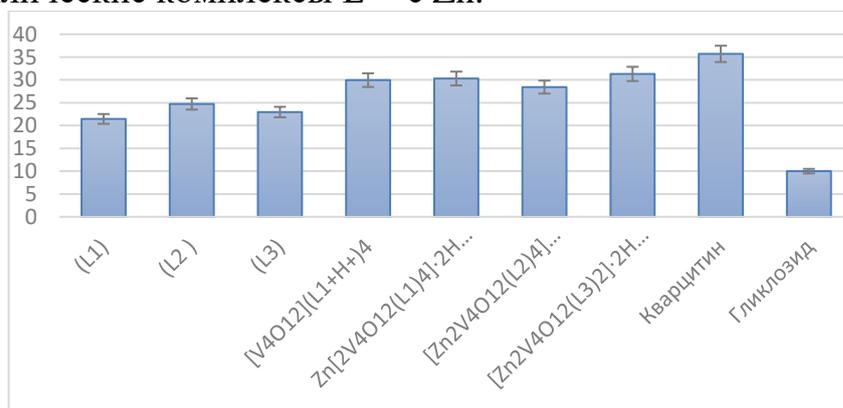


Методом УФ-спектроскопии в спиртовом растворе определены константы устойчивости комплексов, полученных взаимодействием лигандов  $L^{1-3}$  с хлоридами  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $NH_4VO_3$  (рис. 12). Константы устойчивости комплексов рассчитаны методом Бабко. Устойчивость комплексных соединений, полученных на основе  $L^1$ , в растворе возрастает в ряду  $Co^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+}$  и установлено, что это соответствует законам ряда Ирвинга-Вильямса. При сравнении устойчивости гомо- и гетерометаллических комплексных соединений установлено, что устойчивость гомометаллических комплексных соединений относительно выше.



**Рис.12.** Спектры поглощения комплексов: а)  $L^1$ -1;  $[Co(L^1)_2(H_2O)_2]$ -2;  $[Cu(L^1)_2(H_2O)_2]$ -3;  $[Ni(L^1)_2(H_2O)_2]$ -4;  $[Zn(L^1)_2(H_2O)_2]$ -5 и б)  $L^1$ -1;  $[Co(L^1)_2(H_2O)_2]$ -2;  $[V_4O_{12}](L^1 + H^+)_4$ -3;  $[Co_2V_4O_{12}(L^1)_4] \cdot 2H_2O$ -4

Антиоксидантную активность синтезированных соединений оценивали *in vitro* по их способности ингибировать автоокисление адреналина и препятствовать образованию кислорода в активном состоянии. Для выявления антиоксидантной активности в качестве исследуемых препаратов были выбраны лиганды  $L^{1-3}$ , гомометаллические комплексы с  $L^1$  и гетерометаллические комплексы  $L^{1-3}$  с  $Zn$ .



**Рис.13.** Результаты определения антиоксидантной активности, (%)

Как видно из данных, представленных на диаграмме (рис. 13), среди исследованных препаратов более эффективным действием обладают препараты ванадия (23,5%), меди (23,1%) и цинка (24,2%). Среди синтезированных металлокомплексов, комплексы состава  $[Cu(L^3)_2(H_2O)_2]$  и  $[Zn(L^3)_2(H_2O)_2]$ , синтезированные на основе  $L^3$ , обладают более высокой антиоксидантной активностью и стабильностью в растворе, благодаря большому количеству донорных центров и высокой степени полярности молекулы. Разработана методика оценки эффективности защиты металлов от

коррозии и проведены опытно-промышленные испытания с использованием этих комплексов в качестве эффективного ингибитора анаэробной биокоррозии.

Исследование эффективности комплексных соединений для применения на практике показало, что 2-карбоксиметилтио-5-фенил-1,3,4-оксадиазол и его металлокомплексы состава  $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , обладают защитным действием от процесса анаэробной биокоррозии в металлоконструкциях и устройствах и рекомендованы к применению в качестве ингибитора биокоррозии с эффективностью 76-80%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработаны способы синтеза и получены 39 новых комплексных соединений хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  с производными 1,3,4-оксадиазола и установлено, что лиганды  $\text{L}^{1,2}$  бидентатно связаны через атом серы тиоловой группы и атом азота оксадиазольного кольца, а  $\text{L}^3$  тоже проявляет бидентатную координацию, но через атомы кислорода карбоксильной группы.
2. Установлены причины формирования эндо- и экзоэффектов на термограммах исходных лигандов и синтезированных комплексных соединений, идентифицированы продукты термической деструкции. Установлено, что термическая стабильность гомометаллического комплексного соединения выше, чем у гетерометаллического комплексного соединения, и это объясняется тем, что разница  $\text{ВЗМО}-\text{НСМО}=\Delta$ , возникающая в результате покрытия d-орбиталей в гетерометаллических комплексах, меньше по сравнению с гомометаллическими комплексами.
3. Методом Бабко показано, что константы устойчивости комплексов в растворе соответствуют ряду Ирвинга-Вильямса в порядке  $\text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Cu(II)}$ . Доказано, что наличие иона  $[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  в структуре гетерометаллических комплексных соединений приводит к уменьшению их константы устойчивости и энергии Гиббса, и увеличению их гидратации.
4. Впервые методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа изучено строение комплекса  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]_n$ , и доказано, что в результате влияния внутренних и межмолекулярных водородных связей происходит образование восьмичленного «кресла» комплекса  $[\text{Zn}-\text{S}-\text{C}-\text{N}-\text{Zn}-\text{S}-\text{C}-\text{N}]$  с полимерной структурой, при этом геометрия комплекса является искаженной тетраэдрической.
5. Установлена высокая антиоксидантная активность комплексов  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_4$ , синтезированных на основе  $\text{L}^1$ .
6. 2-Карбоксиметилтио-5-фенил-1,3,4-оксадиазол и его металлокомплексы состава  $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  обладают защитным действием от процесса анаэробной биокоррозии в металлоконструкциях и устройствах и рекомендованы к применению в практике «Мубаракского газоперерабатывающего завода» в качестве ингибитора биокоррозии с эффективностью 76-80% против процесса биокоррозии.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES  
DSc.03/30.12.2019.K.01.03 AT NATIONAL UNIVERSITY UZBEKISTAN**

---

**NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN**

**PIRIMOVA MEHRIBON**

**HOMO- AND HETEROMETAL COMPLEX COMPOUNDS OF SOME 3D-  
METALS WITH 1,3,4-OXADIAZOLE DERIVATIVES**

**02.00.01 – Inorganic chemistry**

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)  
ON CHEMICAL SCIENCES**

**Tashkent-2024**

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2022.3.PhD/K171.

The dissertation has been carried out in the National university of Uzbekistan.

The abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online of Scientific council [www.ik-kimyo.nuu.uz](http://www.ik-kimyo.nuu.uz) and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal [www.ziynet.uz](http://www.ziynet.uz).

**Scientific supervisor:** **Kadirova Shakhnoza**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Official opponents:** **Kadirova Zuxra Chingizovna**  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

**Ibragimova Mavluda Ruzimetovna**  
PhD, Senior Researcher

**Leading organization:** **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «27» april 2024 at 14<sup>00</sup> o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Ph.: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; (998 71) 246-02-24, e-mail: [ilmiy\\_kengash@nuu.uz](mailto:ilmiy_kengash@nuu.uz)).

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number 19). (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (998 71) 227-12-24; fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on «15» april 2024 year.

(protokol at the registr № 19 dated «13» april 2024 year)

  
**Z. Smanova,**  
Chairman of Scientific Council for  
awarding of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

  
**N. Kutimurotova,**  
Scientific Secretary of Scientific Council  
on award of scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor

  
**Sh. Daminova,**  
Deputy Chairman of Scientific Seminar under Scientific  
Council for awarding the scientific degrees,  
Doctor of Chemical Sciences, Professor



## INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

**The aim of research work** is the synthesis, determination of the structure and properties of homo- and heterometallic complex compounds based of some 3d-metals with 1,3,4-oxadiazole derivatives.

**The objects of research work** are derivatives of 1,3,4-oxadiazole and their complex compounds with salts of 3d metals -  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .

**The scientific novelty of the research work** is in follows:

27 new homo- and 12 heterometallic complex compounds of  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  with  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  and 1,3,4-oxadiazole derivatives were synthesized for the first time;

quantum chemical methods have established that  $\text{L}^{1-3}$  are bidentate ligands and  $\text{L}^{1,2}$  in complexes are bidentately coordinated with metal ions through the S atom of the thiol group and the N3 atom of the oxadiazole ring, and the  $\text{L}^3$  ligand through the O atoms of the carboxyl group;

For the first time, the crystal structure of the  $[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex was determined by the method of structural analysis based on X-ray diffraction;

using X-ray diffraction analysis, it was established for the first time that the structure of the  $[\text{Zn}(\text{L}^2)_2]_n$  complex, the role of internal and intermolecular hydrogen bonds, the formation of an eight-membered "chair" complex  $[\text{Zn-S-C-N-Zn-S-C-N}]$  with a polymer structure and that the geometry of the complex is in a distorted tetrahedral form;

it was found that thermal stability for ligands increases in the series  $\text{L}^3 < \text{L}^2 < \text{L}^1$ , it was found that homometallic complexes are more thermally stable than heterometallic complexes;

New synthesized complexes  $[\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}_2\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{L}^1)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{V}_4\text{O}_{12}](\text{L}^1+\text{H}^+)_4$  based on  $\text{L}^1$  have high antioxidant activity;

**Implementation of the research results.** Based on scientific results on the synthesis and determination of physicochemical and biological properties of new biologically active metal complex compounds of 3d-metals with 1,3,4-oxadiazole derivatives:

The results of X-ray diffraction analysis of the  $[(\text{Zn}(\text{L}^2)_2)_n]$  complex are included in the Cambridge Crystallographic Database (link CCDC The Cambridge Structural Database: 2184492, <https://doi.org/10.1107/S2056989022006922>). As a result it became possible to synthesize and comparatively characterize such compounds;

$[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  metal complexes containing 2-carboxymethylthio-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole have been introduced into the practice of Mubarak Gas Processing Plant LLC "(Reference No. 403 / SK-05 dated May 28, 2021, Mubarak Gas Processing Plant LLC). As a result, these complex compounds are recommended to be used as a biocorrosion inhibitor with an efficiency of 76-80% against anaerobic biocorrosion processes in metal structures and devices.

**The structure and volume of the thesis.** The dissertation consists from introduction, three chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 120 pages.

**E'LON QILINGAN ISHLAR RO'YHATI**  
**СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ**  
**LIST OF PUBLICATIONS**

**I bo'lim (I часть; part I)**

1. Pirimova M., Kadirova Sh., Kinshakova Y., Ziyaev A. Ni(II) va ammoniy vanadatning 5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2(3h)-tion bilan aralash metalli kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti // O'zMU xabarlarlari, 2023. -№3. 1/1. – B. 465-468. (02.00.00, №12)
2. Pirimova M., Torambetov B., Kadirova Sh., Ziyaev A., Gonnade RG., Ashurov J. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of a zinc (II) coordination polymer of 5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazole-2-thiolate // Acta Crystallographic E, 2022. - Vol. 78. - P. 794-797. (Scopus. IF-0.9)
3. Пиримова М.А., Киньшакова Е.В., Кадирова Ш.А. Синтез и исследование комплексных соединений 3d-металлов с 5-4-пиридил-1,3,4-оксадиазол-2-тионом // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн., 2022. - №3 (93). – С. 1-14. (02.00.00, №1)
4. Пиримова М.А., Кадирова Ш.А., Зияев А.А., Хайруллаев Ф.У., Киньшакова Е.В. Определение антиоксидантных свойств комплексных соединений Co(II) и V(V) с 5-(пиридин-4-ил)-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тионом // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн., 2020. - № 4 (70). –С. 29-32. (02.00.00, №1)
5. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A., Buvrayev E.R. Co(II) va V(V) ning 5-(fenil)-1,3,4-oksadiazol-2-tion asosidagi aralash metalli kompleks birikmasini antioksidantlik faolligini o'rganish // Samarqand Davlat Universiteti ilmiy axborotnomasi, 2020. - №1 (119). - B. 65-68. (02.00.00, №9)
6. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A., Raxmonova D.S., Sadullayeva G. Co(II), Ni(II), Cu(II) va Mn(II) ning V(V) va 5-(4-piridil)-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion asosidagi geterometalli kompleks birikmalari sintezi va tadqiqoti // Kimyo texnologiya jurnali, 2020. - №2 (18). – B. 43-47. (02.00.00, №3)
7. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A., Raxmonova D.S., Xayrullayev G'. Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) va V(V) ning 5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2(3H)-tion asosidagi aralash metalli kompleks birikmalari sintezi va tadqiqoti // O'zbek kimyo jurnali, 2020. -№4. – B. 28-36. (02.00.00, №6)
8. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A. Synthesis and research of new mixed metal complexes Co(II) and Cu(II) based on ammonium vanadate and 5-(4- pyridyl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione // O'zMU xabarlarlari, 2020. -№3 (2). – P. 190-196. (02.00.00, №12)
9. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A., Parpiyev N.A. Synthesis and research of new mixed metal Complexes Co(II), Ni(II), Cu(II) and Mn(II)based on ammonium vanadate and 5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione // Journal of critical reviews (JCR), 2020. – V. 7. – P. 464-471. (scopus)

## II bo'lim (II часть; part II)

1. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A., Kinshakova Y.V. [(Zn(L)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] kompleks birikmaning tahlili // Nodir va kamyob metallar kimyosi va texnologiyasi: bugungi holati, muammolari va istiqbollari: Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to'plami. – Termiz: TDU, O'zMU, 2023. - B. 31-33.
2. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A. Ba'zi 3d-metallarini 2-karboksimetiltio-5-fenil-1,3,4-oksadiazol asosidagi kompleks birikmalarining IQ spektr tahlili// Kompleks birikmalar kimyosi va analitik kimyo fanlarining dolzarb muammolari: Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to'plami. - Toshkent: O'zMU, 2022. - B. 31-32
3. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A. Ba'zi 3d-metallarini 2-karboksimetiltio-5-fenil-1,3,4-oksadiazol asosidagi aralash metallic kompleks birikmalarining IQ spektr tahlili // O'zbekiston Milliy universiteti talabalar va ilmiy –tadqiqotlarning ilmiy konferensiyasi: Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to'plami. – Toshkent: O'zMU, 2022. - B. 107-108.
4. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A., Kinshakova Y.V. [(Zn(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>OS)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>] kompleks birikmaning Hirshfeld sirt tahlili // SCIENCE AND INNOVATION 2022: Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari to'plami. – Toshkent: Kleon press, -2022. – B. 156.
5. Пиримова М.А., Киньшакова Е.В., Кадилова Ш.А., Зияев А.А. Исследование электронной структуры 5-(пиридин-4-ил) -1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тиона с помощью квантово-химических расчетов // Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах: Материалы республиканской научно-практической конференции. – Ташкент, 2020. –С. 351.
6. Пиримова М.А., Кадилова Ш.А., Хамидов У. Исследование электронной структуры 2-карбоксиметилтио-5-фенил-1,3,4-оксадиазола с с помощью квантово-химических расчетов // Научная мысль информационного века: Материалы XVI Международной научно-практической конференции. - Польша, 2020. – С. 58-60.
7. Пиримова М.А., Кадилова Ш.А., Киньшакова Е.В., Зияев А.А. Исследование электронной структуры 5-(пиридин-4-ил)-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тиона с помощью квантово-химических расчетов // Химия в народном хозяйстве: Материалы международной научно-практической конференции. - Москва: МИТХТ, 2020. – С. 115.
8. Пиримова М.А., Кадилова Ш.А., Зияев А.А. Исследование комплексных соединений хлоридов Ni(II) и Cu(II) с 5-*n*-нитрофенил-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Кимёнинг долзарб муаммолари: ЎзМУ Кимё факультети профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларининг илмий амалий анжумани материаллари тўплами. – Тошкент: ЎзМУ, 2019. – С. 89.
9. Пиримова М.А., Кадилова Ш.А., Зияев А.А. Изучение и строения комплексных соединений Cu(II) и Zn(II) с 5-*n*-нитрофенил-1,3,4-

- оксадиазолин-2-тионом // XXI асрда илм-фан тараққиётининг ривожланиш истиқболлари ва уларда инновацияларнинг тутган ўрни: Республика 8-илмий онлайн конференция материаллари тўплами, 2019. – Б. 170-171.
10. Pirimova M.A., Kadirova Sh.A., Ziyayev A.A. Co(II) va V(V) ning 5-fenil-1,3,4-oksadiazol-2-tion bilan aralash metallic kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti // Kimyo, neft-gazni qayta ishlash hamda oziq-ovqat sanoatlari innovatsion texnologiyalarini dolzarb muammolari: Respublika ilmiy-texnika anjumanining maqolalar to‘plami. - Toshkent: TKTI, 2019. – B. 109.
  11. Пиримова М.А., Кадирова Ш.А., Зияев А.А., Хайруллаев Ғ.У. Исследование нового смешаннометалльного комплекса Cu(II) на основе ванадата аммония и 5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2(3Н)-тиона методом СЭМ // Ўзбекистонда кимё фанининг ривожланиши ва истиқболлари: ЎЗМУ Кимё факультети профессор-ўқитувчилар ва ёш олимларининг илмий амалий анжумани материаллари тўплами. – Тошкент: ЎЗМУ, 2020. – Б. 88.

Aftoreferat “O‘zMU xabarлари” jurnali tahririyatida  
tahrirdan o‘tkazildi.

Bosishga ruxsat etildi: \_\_.\_\_.2024 yil.  
Qog‘oz bichimi 60x84 1/16. Adadi 100 nusxa.  
Buyurtma №286.

“Sano-standart” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.  
Toshkent sh., Shiroq ko‘chasi, 100.