

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

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

ATASHOV AZIZ KENESBAYEVICH

**BA‘ZI 3d-METALLARINING 2-AMINO-5-MERKAPTO-1,3,4-TIADIAZOL
HOSILALARI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALAIRNI SINTEZI,
TUZILISHI VA XOSSALARI**

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
mundarijasi**

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

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

Atashov Aziz Kenesbayevich

Ва’зи 3d-металларнинг 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол hosilalari bilan kompleks birikmalarini sintezi, tuzilishi va xossalari.....3

Аташов Азиз Кенесбаевич

Синтез, строение и свойства комплексных соединений некоторых 3d-металлов с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола.....21

Atashov Aziz Kenesbaevich

Synthesis, structure and properties of complex compounds of some 3d metals with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole derivatives.....39

E‘lon qilingan nashrlar ro‘yxati

Список опубликованных работ

List of published works.....43

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

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

ATASHOV AZIZ KENESBAYEVICH

**BA‘ZI 3d-METALLARINING 2-AMINO-5-MERKAPTO-1,3,4-TIADIAZOL
HOSILALARI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALAIRNI SINTEZI,
TUZILISHI VA XOSSALARI**

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 Attestatsiyasi Komissiyasida B2023.2.PhD/K612 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

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.ziyonet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar: **Kadirova Shaxnoza Abduxalilovna**
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar: **Kadirova Zuxra Chingizovna**
kimyo fanlari doktori, professor

Abdullayeva Zubayda Shavkatovna
PhD, dotsent

Yetakchi tashkilot: **Toshkent davlat farmatsevtika instituti**

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2024-yil 16-noyabr soat 9⁰⁰ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (99871) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№120 raqami bilan ro‘yxatga olingan). Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (+99871)246-07-88; (+99871) 227-12-24, faks: (+998 24) 246-53-21.

Dissertatsiya avtoreferati 2024-yil 30 - oktabr kuni tarqatildi.

(2024-yil 29 - oktabrdagi 26 raqamli reyestr bayonnomasi).


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


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

Sh.Sh.Daminova
Ilmiy darajalar beruvchi
ilmiy kengash qoshidagi ilmiy seminar
raisi, k.f.d., professor

KIRISH (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Bugungi kunda dunyoda korroziyani oldini olish uchun ingibitorlar, bo‘yoqlar va har xil qoplamalarni qo‘llash muhim ahamiyat kasb etadi. Ayniqsa, korroziya jarayonini kamaytirishda metallokompleks hosil qiluvchi inibitorlardan foydalanishga bo‘lgan talab ortib bormoqda. Shunigdek, metallokompleks birikmalaridan tibbiyotda biologik faol moddalar, antioksidantlar, qishloq xo‘jaligida stimulyatorlar, fotosensibilizatorlar sifatida va sanoatning turli tarmoqlarida foydalanish muhim o‘rin tutadi.

Jahonda korroziya jarayonlarining oldini olish maqsadida yuqori samarali va kompleks ta‘sirga ega ingibitorlar yaratishning ilmiy yechimlarini asoslash, xususan, 3d-metall ionlarining geterosiklik polidentat ligandlar bilan metall kompleks birikmalarini sintez qilish uchun qulay sharoitlarni ishlab chiqish, ularning tarkibi va xossalarini, ligandlarning markaziy ionga koordinatsiyalanish mexanizmini va ular orasidagi hosil bo‘lgan bog‘lanish tabiatini, sintez qilingan birikmalarning fizik-kimyoviy, biologik va korroziyaga qarshi xossalarini aniqlash alohida ilmiy ahamiyatga ega.

Respublikamiz sanoatini rivojlantirishda mahalliy xomashyo asosida yuqori samarali, import o‘rnini bosuvchi, arzon, metall buyumlarning korroziyaga chidamliligini oshirish imkoniyatiga ega bo‘lgan ingibitorlar yaratish va joriy etish borasida muayyan muvaffaqiyatlarga erishilmoqda. Bu borada import o‘rnini bosadigan, korroziya ingibitorlarini sintez qilishning ilmiy asoslarini yaratish va ichki bozorni import o‘rnini bosuvchi mahalliy korroziya ingibitorlar bilan ta‘minlash sohasida keng ko‘lamli tadbirlar amalga oshirilmoqda. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli “2022-2026-yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida”gi Farmonida¹ “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 xomashyolar asosida korroziya ingibitorlarini ishlab chiqarish uchun iqtisodiy jihatdan samarali va ekologik toza texnologiyalarni yaratish, yangi yuqori samarali organik birikmalar sintez qilish va ulardan metall korroziyasini 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-sonli Farmonida, 2018-yil 25-oktyabrdagi “O‘zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PQ-3983-sonli, 2019-yil 3-apreldagi “Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlar to‘g‘risida”gi PQ-4265-sonli, 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-sonli Qarori hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan

¹O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-sonli “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. Dunyoda geterohalqali ligandlarning oraliq metall ionlari bilan metallokomplekslarini sintez qilish, ularning tarkibi, tuzilishi, termik barqarorligi, elektron tuzilishi, reaksiya va biologik faolligi hamda sanoatning turli sohalarda qo'llanilishi bo'yicha V.A.Neverov, V.N.Byushkin, R.K.Singh, M.K.Bharty, L.Wang, Y.Y.Chen Y.I.Slyvka va boshqa taniqli olimlar keng ko'lamdagi tadqiqotlar olib borishgan.

Hozirgi kunda tiadiazol hosilalari asosida kompleks birikmalarni kimyoviy va elektrokimyoviy usullar yordamida sintez qilish bo'yicha katta hajmdagi nazariy hamda amaliy ma'lumotlar to'plangan. Bu borada R.Zang, M.C.Rossi, P.Aslanidis, Y.A.Tong, G.E. Sami, Y.B.Axmed kabi olimlarning izlanishlari alohida e'tiborga loyiqdir.

Respublikamizda tibbiyot, qishloq xo'jaligi va boshqa sohalarda ishlatilayotgan qator biologik faol kompleks birikmalarni sintez qilishga akademik N.A.Parpiyev rahbarligidagi ilmiy maktab, prof. X.T.Sharipovning ilmiy guruhi, prof. B.V.Umarov, prof. A.A.Shabilolov prof. T.A.Azizov rahbarligidagi olimlar guruhi, prof. O.F.Xodjayev, prof. X.X.Hakimov, prof. X.X.To'rayev, prof. Sh.A.Kadirova va ularning shogirdlari katta hissa qo'shishgan. Shu bilan birgalikda, adabiyotlar tahlilining ko'rsatishicha, oraliq metall tuzlarining geterohalqali ligandlar bilan komplekslarini tahlil qilish bo'yicha keng miqyosda tajriba natijalari bo'lishiga qaramasdan, 3d-metallarning merkaptotiadiazol hosilalari bilan metallokomplekslari yetarli darajada o'rganilmagan. Shu sababli, 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalari asosida kompleks birikmalarni sintez qilish, fizik-kimyoviy xossalarni o'rganish va biologik faolligini aniqlash alohida ilmiy qiziqish kasb etadi.

Dissertatsiya tadqiqotining dissertatsiya bajarilgan oliy ta'lim muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari rejalari bilan bog'liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti O'zbekiston Milliy universitetining "Aromatik va geterotsiklik birikmalar asosida yangi biologik faol kompleks birikmalar sintezi" mavzusidagi ilmiy tadqiqot ishi rejasi doirasida amalga oshirildi.

Tadqiqotning maqsadi. Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn tuzlari bilan 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalarining metallokompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning tuzilishi va xossalarni o'rganishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari. Ba'zi 3d-metall tuzlari bilan 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalarining metallokompleks birikmalarini sintez qilish;

3d-metallarning 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalari bilan komplekslarining elektron tuzilishi, energetik va geometrik parametrlari hamda reaksiya qobiliyatini zamonaviy kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblash;

sintez qilingan metallokompleks birikmalarining tuzilishi va xossalarni zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilish;

sintez qilingan kompleks birikmalarning eritmadagi barqarorlik konstantalarini aniqlash;

yangi sintez qilingan birikmalarning biologik faolligi va ingibitorlik xossalarini baholash.

Tadqiqotning ob'ekti. 2-Amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalari, ularning kobalt(II), mis(II), nikel(II) va rux tuzlari bilan kompleks birikmalari hisoblanadi.

Tadqiqotning predmeti. Geterohalqali ligandlar va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, individualligi, fizik-kimyoviy, stimulyatorlik va korroziyaga qarshi ingibitorlik xossalarini o'rganish hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari sifatida skanerlovchi elektron mikroskop va energiya-dispersion analiz (SEM-EDA), element, rentgenofluoessent, differensial-termik (DTA), rentgen strukturaviy (RSA) analizlar, IQ-spektroskopiya, UB-spektroskopiya, YaMR-spektroskopiya, zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlar, korroziyaga qarshi va biologik faolliklarni aniqlash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor kobalt(II), nikel(II), mis(II) va ruxlarning xloridli, bromidli, sulfatli, perxloratli tuzlarini geterohalqali ligandlar 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalari bilan, ruxli kompleks birikmalarda M:L 1:2, mis (II) perxloratli kompleks birikmalarda 2:3 va Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleks birikmalarda 1:4 nisbatdagi 48 ta yangi neytral va kationli kompleks birikmalar sintez qilingan;

kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida ligandlarning elektron tuzilishlari va 3d-metall ionlariga tiadiazol halqasidan koordinatsiyalanish markazlari aniqlangan;

spektral va strukturaviy usullar yordamida atsidoligandlarning (Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻) tabiati hamda hajmiga ko'ra molekulalararo o'zaro ta'sirga kirishishi va ularning ham tashqi sfera (perxlorat, sulfat), ham ichki va tashqi sferada (xlorid, bromid, sulfat) joylashishi dalillangan;

ilk bor [Cu₂L²₃](ClO₄)₂, [CuL¹₄Cl]Cl, [CuL¹₄Br]Br, [CuL²₄Cl]Cl, [CuL²₄Br]Br, [CuL³₄Cl]Cl, [CoL²₄(H₂O)Cl]Cl, [CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂ kompleks birikmalarning monokristallari olingan va rentgen struktur analiz yordamida ularning fazoviy tuzilishi biyadroli tetraedr, tetragonal-piramida va oktaedr tuzilishlarda bo'lishi isbotlangan;

misli komplekslardagi elektron va stereokimyoviy ta'sirlar hamda Yan-Teller effekti hisobiga metall-atsidoligand bog'larining uzayishi tufayli markaziy atomning koordinasion soni beshga teng bo'lgan tetragonal-piramida tuzilishli, sp³d gibridlanishdagi komplekslar hosil bo'lishi aniqlangan;

sintez qilingan kompleks birikmalarning eritmadagi barqarorligi Co²⁺ < Ni²⁺ < Cu²⁺ > Zn²⁺ qatorida ortib borishi va Irving-Uilyams qatori qonuniyatiga mos kelishi dalillangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat.

kobalt(II), nikel(II), mis(II) va rux kabi 3d-metallarning 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalari bilan kompleks birikmalarini sintez usullari ishlab chiqilgan;

L¹, L³, [Cu₂L²₃](ClO₄)₂, [CuL¹₄Cl]Cl, [CuL¹₄Br]Br, [CuL²₄Cl]Cl, [CuL²₄Br]Br, [CoL²₄(H₂O)Cl]Cl, [CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂, [CuL³₄Cl]Cl tarkibli birikmalarning

fazoviy tuzilishlari va barcha kristallografik kattaliklari isbotlangan hamda L^3 (2388418), $[CuL^1_4Br]Br$ (2388185), $[CuL^2_4Br]Br$ (2341909) birkmalari Xalqaro Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritildi;

sintez qilingan yangi komplekslarning fizik-kimyoviy xossalarida atsido va geterohalqali ligandlarning koordinatsiyalanishi, markaziy ion tabiati, birikma turi, ligandning korroziyaga qarshi ingibitorlik faolligini o'ziga xosligi bog'liqliklar aniqlangan;

AAT birikmasi metall yuzasida yupqa himoya qavati hosil qilishi va bu qavat po'lat-20 yuzasini suv hamda boshqa agressiv ionlardan himoya qiluvchi korroziya ingibitori sifatida qo'llashga tavsiya qilingan;

$[CuL^1_4Cl]Cl$, $[CuL^2_4Cl]Cl$ kompleks birikmalarni bug'doy urug'larining unuvchanligiga ta'siri 90.5 %-99.5 %ni tashkil qilishi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchliligi element, energiya-dispersion, rentgenfluouessent, IQ-spektroskopiya, UB-spektroskopiya, YaMR-spektroskopiya, differensial termik analiz, rentgen strukturaviy analizi, biologik tahlil va kvant-kimyoviy hisoblashlar kabi zamonaviy tadqiqot usullari bilan asoslangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn larni xloridli, bromidli, sulfatli, perxloratli tuzlarining 2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazol hosilalari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlarini aniqlanganligi, metall va atsidoligandlarning tabiati kompleks birikmalarning tarkibi hamda tuzilishiga tasir qilganligi zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida olingan natijalar bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati L^3 (2388418), $[CuL^1_4Br]Br$ (2388185), $[CuL^2_4Br]Br$ (2341909) birikmalarnig kristallografik ma'lumotlari Kembrij Xalqaro ma'lumotlar bazasiga kiritilganligi hamda sanoatda metall konstruksiyalarning korroziyasiga qarshi ingibitor yaratilganligi bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. 2-Amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazol hosilalarini 3d-metallar bilan yangi metallokompleks birikmalarining sintezi va fizik-kimyoviy hamda korroziyaga qarshi ingibitorlik xossalarini aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

L^3 (2388418), $[CuL^1_4Br]Br$ (2388185), $[CuL^2_4Br]Br$ (2341909) tarkibli birikmalarning rentgen tuzilish analiz natijalari Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan (The Cambridge Structural Data base, <https://doi.org/10.1107/S2056989024002652>). Natijada bu sintez qilingan birikmalarga o'xshash yangi kimyoviy birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflash imkonini beradi;

AAT birikmasining temir konstruksiyalar yuzasida kompleks birikma hosil qilib korroziyalanishni sekinlashtirishi sababli ingibitorlik faolligi aniqlandi. Bu tadqiqot "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChJ ning "Texnik nazorat bo'limi" qoshidagi elektrokimyoviy laboratoriyada amalga oshirilgan va amaliyotga joriy etilgan ("O'zbekneftgaz" AJ "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" ning 2023-yil 23-iyundagi 426-G'K-06-sonli ma'lumotnomasi). Natijada AAT birikmasi tarkibidagi donor markazlar yordamida koordinatsion bog'lar hisobiga temir yuzasida qoplamalar hosil qilib, temir konstruksiyalarni korroziyadan 87-90 %ga himoya qilishga xizmat etgan.

Tadqiqot natijalarining aprobasiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 12 ta, jumladan 4 ta Xalqaro va 8 ta Respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida muhokama qilingan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 17 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan, O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta ilmiy maqola, jumladan, 3 ta Respublika va 2 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiyaning tarkibiga kirish, uchta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 120 betni tashkil qiladi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining ahamiyati va dolzarbligi asoslangan, tadqiqotning maqsad hamda vazifalari O'zbekiston Respublikasidagi fan va texnologiyalar taraqqiyotining asosiy yo'nalishlari bilan uyg'unlashtirilgan holatda bayon etilgan. Dissertatsiya tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari yoritib berilgan, ularning ishonchliligi asoslangan, shu bilan birga ularning 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-tiadiazol hosilalar va ular asosidagi kompleks birikmalar sintezi hamda xususiyatlari**" deb nomlangan birinchi bobida – 1,3,4-tiadiazol hosilalarining sintezi, xossalari va qo'llanilish sohalari keltirib o'tilgan. Shu jumladan, 1,3,4-tiadiazol hosilalari asosida kompleks birikmalarning sintez usullari, fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolligi va qo'llanilish sohalari bo'yicha adabiyotlar o'rganilib tahlil qilingan. 2-Amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalari organik ligand sifatida kompleks hosil qiluvchi xossalarni namoyon qilishi hamda tibbiyotda, energetikada, qishloq xo'jaligi va kimyoning boshqa sohasida istiqbolli ekanligi ko'rsatib berilgan.

Dissertatsiyaning "**2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalarini 3d-metallar bilan kompleks birikmalarining sintezi**" deb nomlangan ikkinchi bobida tadqiqot ishlarida foydalanilgan asbob-uskunalar va reaktivlar tavsifi, ligand va kompleks birikmalarning sintez usullarini tanlashga yondoshuv, sintez qilingan kompleks birikmalarning fizik-kimyoviy xossalari, ligandlarning kompleks hosil bo'lish jarayonida korroziyaga qarshi ingibitorlik xossasi va biologik faolligini aniqlash usullari keltirilgan.

Kompleks birikmalarning sintez jarayonida mahsulotni erituvchidan ajratib olishni talab qilmaydigan, spirtli eritmalarda olib boriladigan kamxarj usul tanlandi. Buning uchun 3d-metallarning xloridli, bromidli, sulfatli va perxloratli tuzlarining spirtli eritmalariga uzluksiz aralastirilgan holda 2-amino-5-merkaptto-1,3,4-tiadiazol hosilalarining spirtidagi qaynoq eritmasidan Zn tuzlari uchun 1:2, Co(II), Ni(II) tuzlari uchun 1:4, Cu(II) xlorid, bromid, sulfat tuzlari uchun 1:4, Cu(II) perxlorat uchun 2:3 nisbatda qo'shilgan. Hosil bo'lgan yangi eritma qizdirilgan, reaksiya tugagandan keyin qaynoq holatda filtrlab, kristallanish uchun qo'yilgan. Bir

necha kundan keyin kristall holatdagi moddalar ajratib olingan va ularning unumlari hamda fizik-kimyoviy xarakteristikalari aniqlangan. Ligandlar sifatida 2-amino-5-viniltio-1,3,4-tiadiazol (L^1), 2-amino-5-alliltio-1,3,4-tiadiazol (L^2) va 2-amino-5-preniltio-1,3,4-tiadiazol (L^3) qo'llanilgan.

Dissertatsiyaning “**2-amino-5-merkpto-1,3,4-tiadiazol hosilalarining 3d-metallari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarini fizik-kimyoviy tahlil natijalari muhokamasi**” deb nomlangan uchinchi bobida ligandlar va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarini zamonaviy tadqiqot usullari yordamida tarkibi hamda tuzilishning tahlili, kvant-kimyoviy hisoblash natijalari, biologik faolligi va amaliyotda qo'llash imkoniyatlari keltirilgan.

Ligand molekularida elektron zichlik taqsimotining tabiatini va donor atomlarining effektiv zaryadlarini aniqlash, shuningdek, ligandlarining reaksiya qobiliyatini o'rganish maqsadida DFT / B3LYP usulidan foydalangan holda kvant-kimyoviy hisoblashlar o'tkazilgan.

Ligandlar molekularining geometrik tuzilishi tahlili L^1 da barcha atomlar bitta tekislikda, L^2 va L^3 larda amino guruh hamda tiadiazol halqalari bir tekislikda joylashganligini ko'rsatdi. Zaryad qiymatlarini tahlil qilib, ligand molekulasining metall ioni bilan koordinatsiyalanishi mumkin bo'lgan markazlari, tiadiazol halqasidagi azot atomlari (N) (-0,235 dan -0,198 eV) va NH_2 guruhining azot atomlari (-0,468 dan -0,47 eV) bo'lishi haqida xulosa chiqarish mumkin.

1-jadval

L^1 ligand va komplekslardagi geteroatomlarning elektron zichliklari

No	Birikma	$\delta_a N^1$	$\delta_a N^2$	$\delta_a N^3$	$\delta_a S^1$	$\delta_a S^2$
B3LYP / 6-311 G (d, p)						
1	L^1	-0,198	-0,232	-0,468	0,192	0,244
2	$[ZnL^1_2Cl_2]$	0,014	-0,346	-0,617	0,287	0,227
3	$[ZnL^1_2Br_2]$	0,028	-0,248	-0,548	0,301	0,256
4	$[ZnL^1_2(H_2O)_2]SO_4$	0,034	-0,242	-0,527	0,287	0,278
5	$[ZnL^1_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$	0,022	-0,328	-0,598	0,264	0,317

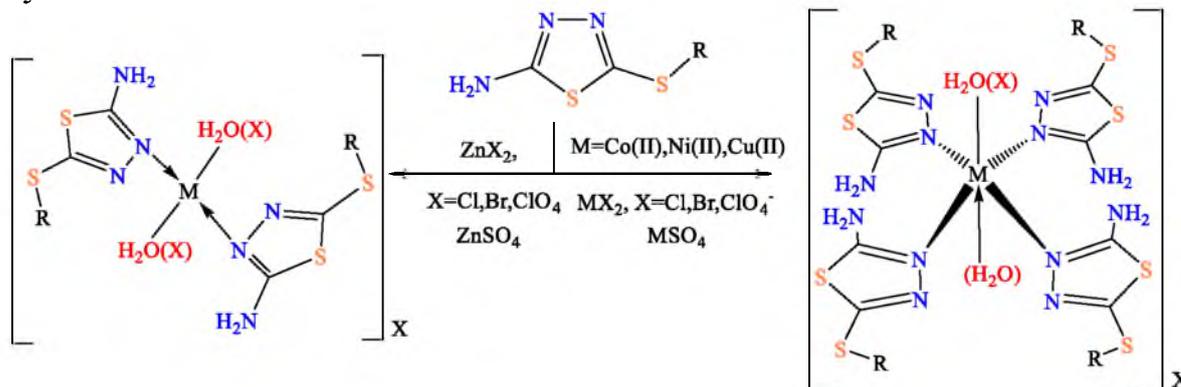
Olingan natijalarni solishtirganimizda aminoguruhdagi azot atomida manfiy zaryadning yuqori bo'lishiga qaramay, mezomer effekt tufayli donorlik xossasini ko'rsata olmasligi haqida xulosa chiqarishimiz mumkin (1-jadval). Shunday qilib, DFT/B3LYP / 6-311G (d, p) usulidan foydalangan holda kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasiga asosanib, kompleks hosil bo'lish reaksiyasi paytida tiadiazol halqasidagi azot atomlari kompleks hosil qiluvchi ionga koordinatsiyalanishi aniqlandi.

Hisoblangan ma'lumotlarga ko'ra, manfiy potentsiallar – halqadagi azot atrofida, musbat potentsiallar – vodorod atrofida bo'lishi va komplekslarda manfiy potentsiallarning kamayishi, musbat potentsiallarning ortishi ko'rsatilgan, bu donor atomlarning elektron maydoni kompleks molekulasining markazida joylashanligini ko'rsatadi (1-jadval).

Rentgen strukturaviy analiz va kvant-kimyoviy hisoblash natijalariga asoslangan geometrik kattaliklar taqqoslanganda, hisoblangan va eksperimental ma'lumotlar bir-biriga mos kelishi aniqlandi, bu esa hisoblash texnikasining

to'g'riligi va ularning kompleks hosil qilish reaksiyalarida ehtimoliy donor markazlarni oldindan bashorat qilishda qo'llanilishi mumkinligi imkonini ko'rsatdi.

Ligandlar asosida kompleks birikmalarning sintez reaksiyalari quydagi sxema bo'yicha olib borildi.



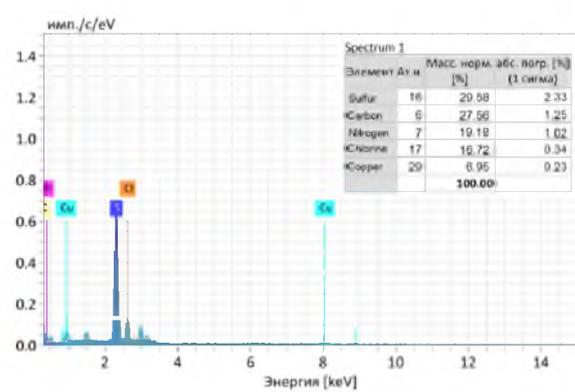
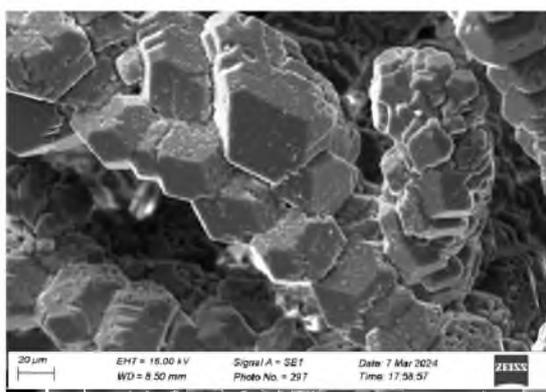
Sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibining miqdoriy tahlili skanerlovchi elektron mikroskopga (SEM) ulangan rentgen detektorida olingan energo-dispersion spektri (EDS) yordamida amalga oshirildi. SEM-EDS natijalariga ko'ra, ligandlarni metall ionlari bilan kompleks hosil bo'lishi va ligandlarning mikro tuzilishini o'zgarishi bilan birgalikda, metall ionlari uchun xarakterli bo'lgan ko'p sonli chiziqlar qayd etildi (1-rasm, 2-jadval).

2-jadval

L^1 asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning xarakteristikasi

№	Birikma	Rang	η (%)	$T_s, ^\circ C$	Topildi, %				Hisoblandi, %			
					C	N	S	M	C	N	S	M
1	L^1	oq	52	149-150	29.6	25.8	39.9		30.19	26.4	40.25	
2	$[CoL^1_4Cl(H_2O)]Cl$	to'q bina	86	-	23.8	21	33.1	7.3	24.5	21.42	32.7	7.51
3	$[CoL^1_4Br(H_2O)]Br$	binafsha	75	136-138	21.7	19.8	30.2	6.8	22	19.4	29.4	6.75
4	$[CoL^1_4(H_2O)_2]SO_4$	och qizil	67	168-170	22.9	23.4	30.6	7	23.21	20.3	34.85	7.12
5	$[CoL^1_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$	och qizil	71	156-157	20.9	18.2	27.7	6.3	21.05	18.42	28.1	6.46
6	$[NiL^1_4Cl(H_2O)]Cl$	och yashil	73	241-243	24.8	20.8	32	7.6	24.50	21.43	32.69	7.48
7	$[NiL^1_4Br(H_2O)]Br$	yashil	66	177	22.1	19	29.9	6.7	22	19.24	29.37	6.72
8	$[NiL^1_4(H_2O)_2]SO_4$	yashil	70	194	22.9	23.4	30.6	7	23.22	20.31	34.86	7.09
9	$[NiL^1_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$	yashil	75	153-154	19.2	17.1	29.4	5.8	21.06	18.42	28.11	6.43
10	$[CuL^1_4Cl]Cl$	to'q yashil	87	165-166	22.6	22	31.6	7.3	24.91	21.79	33.25	8.24
11	$[CuL^1_4Br]Br$	to'q yashil	89	149	20.5	20.2	27.2	6.7	22.34	19.54	29.81	7.39
12	$[CuL^1_4(SO_4)]$	och yashil	67	163	23.3	23.8	35.1	7.7	24.13	21.10	36.23	7.98
13	$[Cu_2L^1_3](ClO_4)_2$	yashil	65	-	17.3	16.1	20.4	16.2	17.93	15.69	23.94	15.81
14	$[ZnL^1_2Cl_2]$	oq	79	113-115	21.6	17.7	27.4	15.2	21.13	18.48	28.20	14.38
15	$[ZnL^1_2Br_2]$	qaymoq r	76	108	17.8	16.1	24.1	12.4	17.67	15.46	23.59	12.03
16	$[ZnL^1_2(H_2O)_2]SO_4$	oq	75	102-103	19.4	15.5	30.4	13.7	18.62	16.29	31.07	12.67
17	$[ZnL^1_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$	qaymoq r	68	118	16.9	12.3	21.9	11	15.53	13.58	20.73	10.57

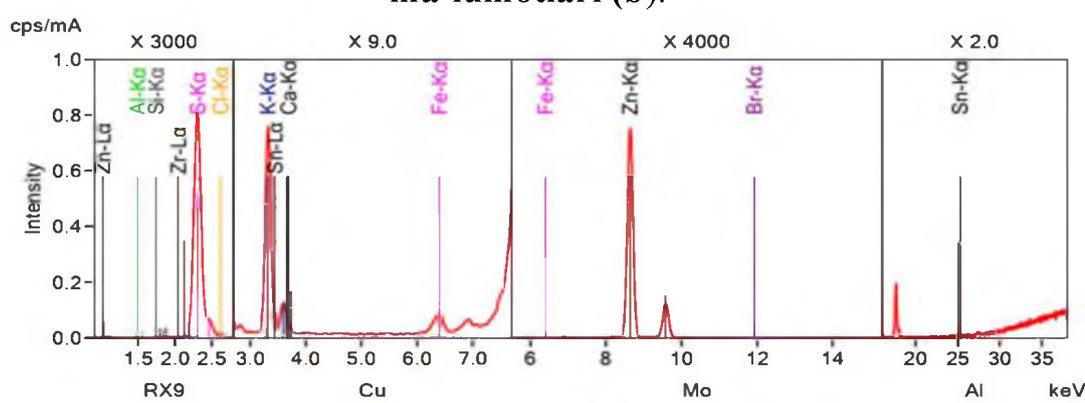
Kompleks tarkibidagi metall va oltingugurt atomlari mavjudligi rentgenfluoussent tahlil bilan aniqlandi. Tahlil natijasiga ko'ra $[ZnL^1_2(H_2O)_2]SO_4$ kompleksning Zn:S elementlar nisbati 1:5 mol nisbatga tog'ri kelishini ko'rishimiz mumkin. Bu metall va ligandning kompleks birikma tarkibida 1:2 nisbatda birikkanligini isbotlaydi (2-rasm).



a)

b)

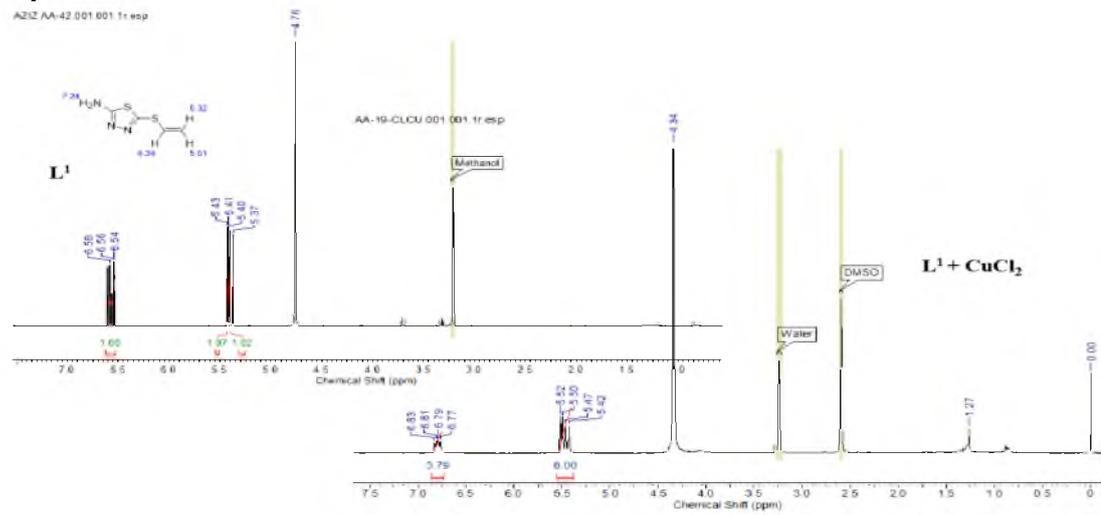
1-rasm. $[\text{CuL}_2\text{4Cl}]\text{Cl}$ kompleks birikmasining mikro tuzilishi (a) va EDS ma'lumotlari (b).



2-rasm. $[\text{ZnL}^3_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ kompleks tarkibining rentgenfluorentent tahlili.

Ligandlar tarkibidagi donor atomlarning markaziy atomga koordinatsiyalanishini aniqlash maqsadida 3d-metall tuzlarining L^{1-3} ligandlar bilan sintez qilingan kompleks birikmalarining YaMR va IQ-spektrlari olindi.

L^1 asosida sintez qilingan CuCl_2 ning kompleks birikmasining YaMR spektri tahlil qilindi.

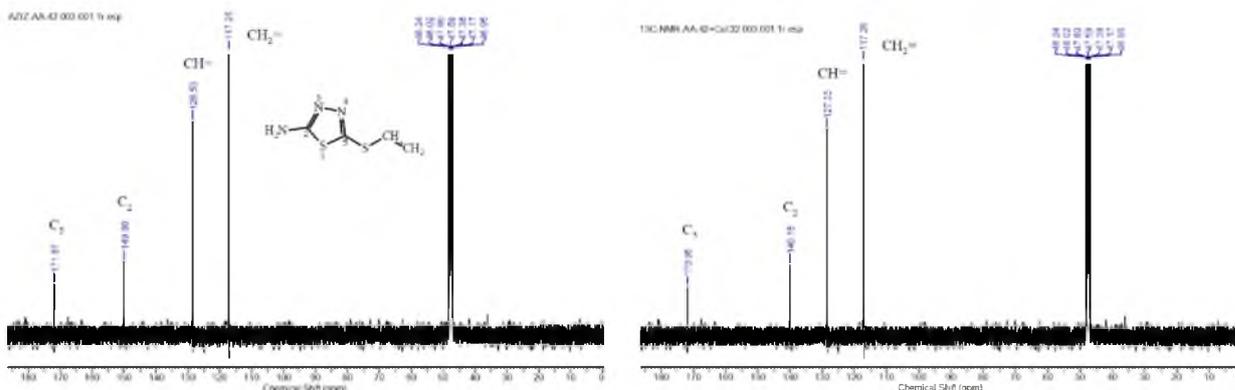


3-rasm. L^1 va $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleks birikmasining ^1H YaMR spektri.

L^1 tarkibida vinil guruhiga tegishli proton signallari mos ravishda δ 6,54-6,58 m.u. (t, H, CH=); 5,43-5,37 m.u. (d, 2H, =CH₂) hosil bo'ldi, kompleksning ^1H YaMR spektrida ligand spektri kabi proton signallari kuzatildi, lekin ligandga nisbatan δ

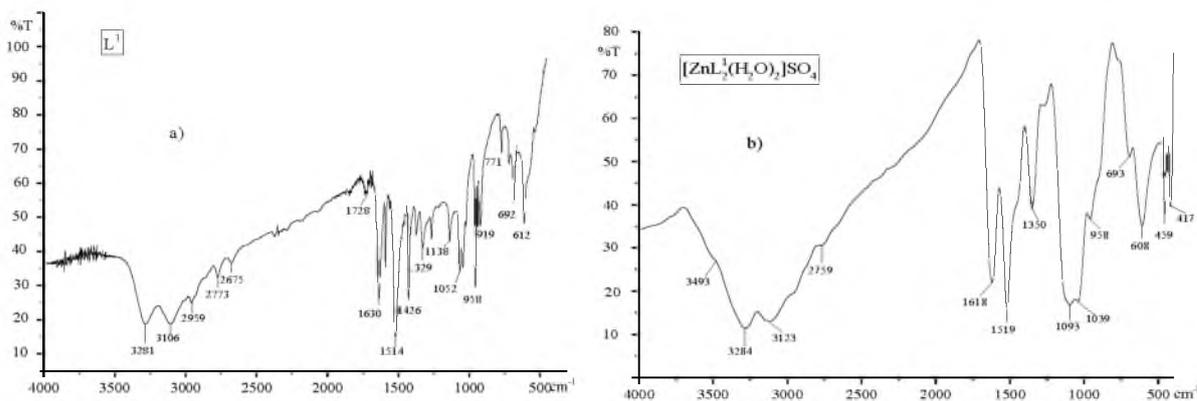
6,83-6,77 m.u. (t, H, CH=); 5,52-5,42 m.u. (d, 2H, =CH₂) sohasida kimyoviy siljishlar kuzatildi (3-rasm).

[CuL₄Cl]Cl kompleksining ¹³C YaMR spektrida C2 va C5 uglerodlarga tegishli 140,18 va 170,95 m.u. da signallar kuzatildi, L¹ spektrida esa bu signallar mos ravishda 149,88 va 171,87 m.u. da kuzatilgan. Boshqa uglerodlarda kimyoviy siljishlar deyarli kuzatilmadi. Bundan xulosa qilish mumkinki, kompleksning ¹³C YaMR spektrida eng kuchli kimyoviy siljish C2 uglerod atomiga tog‘ri keldi, bu esa unga bog‘langan N3 azot atomi orqali mis ioni bilan kooordinatsion bog‘ hosil bo‘lganligidan dalolat beradi (4-rasm).



4-rasm. L¹ va [CuL₄Cl]Cl kompleks birkmalarning ¹³C YaMR spektrlari.

Ligandlarning IQ-spektrining yuqori chastotali sohalarda N-H, C-H funksional guruhlarning valent tebranishlariga mos keladigan chiziqlar hosil bo‘ladi. NH₂ aminoguruhining deformatsion tebranishlari va C=N bog‘ining simmetrik, assimetrik tebranishlarining nur yutilish sohalari o‘rta chastotali sohalarda 1514-1502 sm⁻¹, 1628-1635 sm⁻¹ (ν_s C=N), 1438-1405 sm⁻¹ (ν_{as} C=N) hosil bo‘ldi, =N-N= va C-S bog‘larning valent tebranishlari mos ravishda 1052-1044 hamda 705-689 sm⁻¹ sohalarda intensiv chiziqlarni hosil qiladi.



5-rasm. L¹ (a) va uning ZnSO₄ bilan kompleksining (b) IQ-spektrlari.

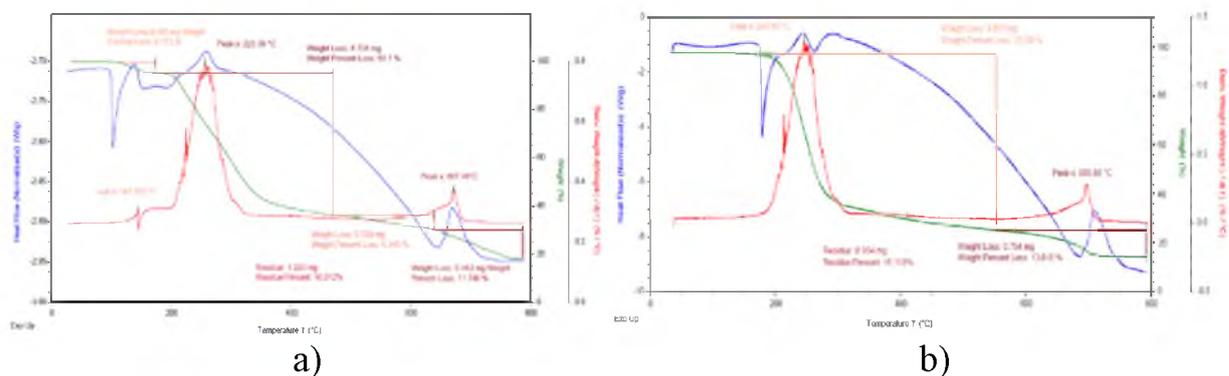
L¹-L³ning IQ-spektrlarini, ularning metall xlorid, bromid, sulfat va perxloratlari bilan olingan kompleks birikmalariga taqqoslab shuni aytishimiz mumkinki, L¹⁻³ ligandlarga nisbatan -C=N-bog‘lanishning simmetrik valent tebranishlari 6-18 sm⁻¹ ga, past chastotali sohaga va =N-N bog‘lanishning valent tebranishlari 7-48 sm⁻¹ ga, yuqori chastotali sohaga siljidi. Ushbu siljishlarni tiadiazol halqasining azot atomlaridan birida kompleks hosil bo‘lish paytida elektron zichligining o‘zgarishi bilan izohlash mumkin (5-rasm). Kompleks birikmalarning

IQ spektrida amino guruhiga tegishli 3100 va 3300 cm^{-1} sohadagi valent tebranishlar ligandga nisbatan deyarli o'zgarishsiz qoldi. Atsidoligandlar tuzilishiga qarab komplekslarning ichki va tashqi sferalarida joylashib neytral hamda kationli komplekslarni hosil qilib joylashgan.

Sintez qilingan komplekslarning strukturaviy xususiyatlarini aniqlash maqsadida differensial termik tahlili o'tkazildi. O'rganilayotgan komplekslarning termogrammlarida endo- va ekzo- effektlarga mos keladigan turli xil jarayonlar kuzatiladi: namlikning, ichki va tashqi sferadagi suvning bug'lanishi, fazaviy o'tish va termik parchalanish jarayonlari kechishi kuzatildi.

Kompleks birikmalarning derivatogrammlari tahlilida 200°C-650°C oralig'ida birikmalar tarkibidagi organik qismning termik parchalanishiga tog'ri kelishini ko'rsatdi. DTGA egri chiziqlarida bu jarayon oldingi kimyoviy bog'larning uzilishi va yangisini hosil bo'lishini ko'rsatuvchi endo- hamda ekzo- effektlar bilan izohlanadi (6-rasm).

[ZnL¹₄(H₂O)₂]₂SO₄ kompleksining termik tadqiqoti 20 dan 800°Cgacha bo'lgan harorat oralig'ida o'tkazildi. Kompleks birikmaning termogrammasining DTG chiziqlarida 102-110°C larda endotermik jarayon kuzatilgan, bu kompleks birikmaning suyuqlanish temperaturasi tog'ri keladi. 130-175°C gradus oralig'ida kichik massa yo'qotish bilan ekzotermik jarayon kuzatilyapti, bu massa yo'qotilishi 2 mol H₂O molekulariga tog'ri kelishini va suv molekulari ichki sferada joylashganini bildiradi. Bu ma'lumot IQ-spektroskopik tahlil natijalari bilan mos kelishi olib borilayotgan tajribalarning tahlillari tog'riligini bildiradi. TG egri chizig'ida 175-470 °C oralig'ida (6-rasm) ekzotermik jarayon bilan massa yo'qotilishini ko'rish mumkin, bunda massa yo'qotilish 59 % (T_{max} = 231,22 °) tashkil qiladi. Bu massa yo'qotilishi geterohalqadagi aminoguruh, radikal va getero halqadagi ayrim atomlarning chiqib ketishiga tog'ri keladi. Termolizning oxirgi mahsuloti ZnO molekulasiga mos kelib 16 %ni tashkil qiladi.



6-rasm. [ZnL¹₄(H₂O)₂]₂SO₄ (a) va [CuL²₄Cl]Cl (b) kompleks birikmalarining termogrammasi.

[CuL²₄Cl]Cl kompleksining termik tahlilining DTG chizig'ida 160-180°C oralig'ida endotermik jarayon kuzatildi, bu kompleks birikmaning suyuqlanish temperaturasi mos keladi. 190-550°C harorat oralig'ida 70 % massa yo'qotilishini ko'rish mumkin, bu massa yo'qotilishi kompleks birikma tarkibidagi organik qisimni chiqib ketishiga to'g'ri keladi va termoliz mahsuloti sifatida CuCl₂ qoladi (6-rasm). Shuni ta'kidlash kerakki, Cu(II) asosida sintez qilingan komplekslarning

ichki va tashqi sferasidan suv molekulasi degidratatsiyasiga mos keladigan hech qanday ekzoeffektlar kuzatilmadi, Co(II), Ni(II) va Zn asosida sintez qilingan komplekslar tarkibida esa bu effektlar kuzatildi. Bu Cu(II) li komplekslar tarkibida ichki va tashqi sferasida suv molekullari mavjud emasligini, Co(II), Ni(II) va Zn li komplekslar tarkibida esa kristallizatsion suv molekullari mavjudligini ko'rsatadi.

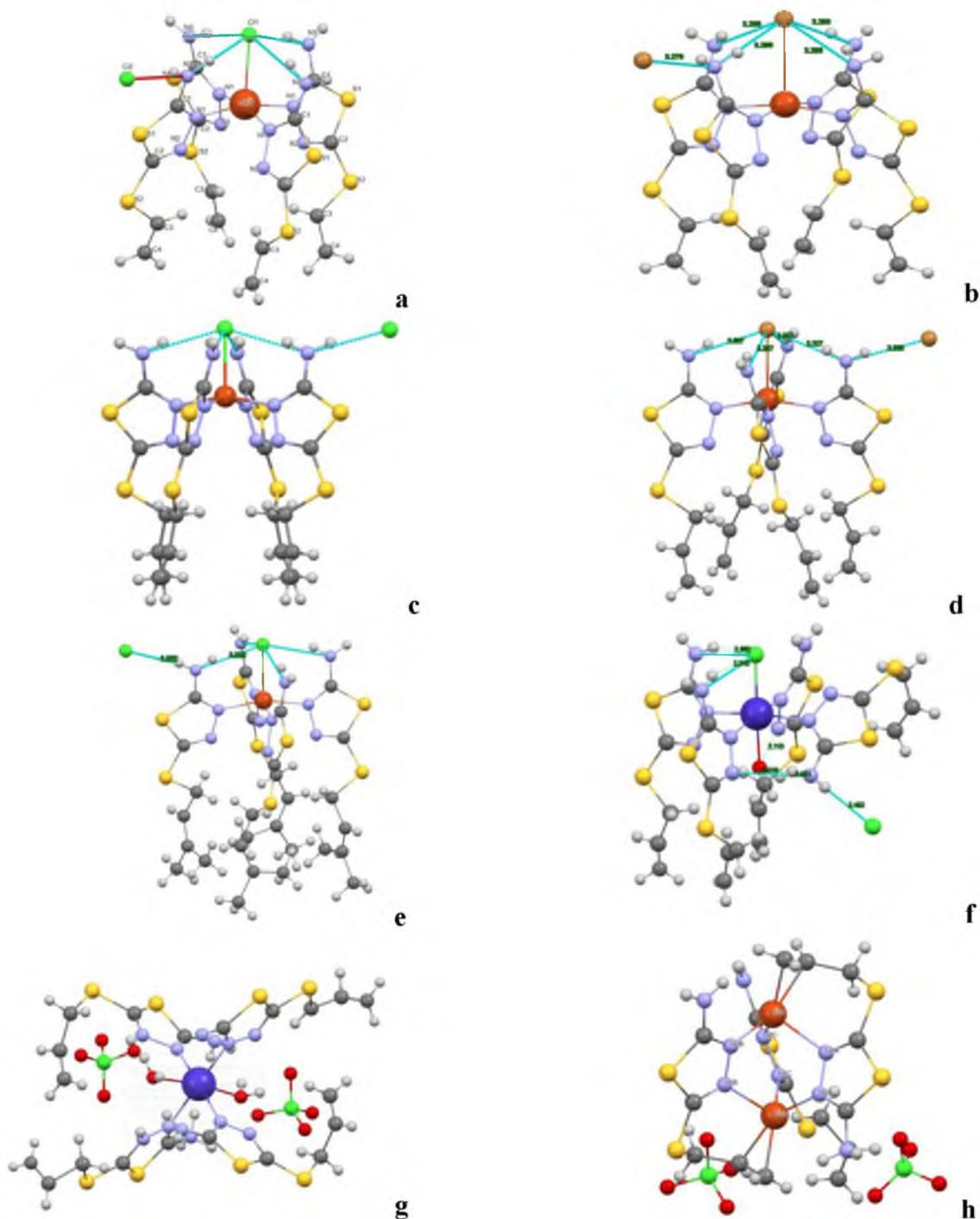
Komplekslarning tuzilishini chuqurroq tahlil qilish uchun rentgen strukturaviy analiz o'tkazilib, natijalari Kembrij kristallografik ma'lumotlari bazasiga kiritildi (3-jadval).

$[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^3_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$, va $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$, komplekslari tetragonal singoniyani namoyon qiladi. Metall ionining (Cu) koordinatsion soni beshga teng bo'lib, ichki sferada to'rtta ligand molekulasi va bitta atsidoligand ioni joylashgan (7-rasm). Komplekslarning tashqi sferasida joylashgan anion ma'lum pozitsiyalarda-to'rtinchi tartibli simmetriya o'qlarida joylashgan, natijada kationli komplekslar hosil bo'lishi aniqlandi.

3-jadval

Komplekslar tuzilishining asosiy kristallografik ma'lumotlari

Birikma	$[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{CuL}^3_4\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$
M_r g/mol ⁻¹	771,3	827,3	939,7	860,3
Singoniya	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Faz. guruh	<i>P4/ncc</i>	<i>P 4/n</i>	<i>P4/ncc</i>	<i>P4/ncc</i>
Z	4	4	4	4
<i>a</i> , Å	12,2510 (6),	12,52591(18)	12,6360(4)	12,4766 (1)
<i>b</i> , Å	12,2510 (6),	12,52591(18)	12,6360(4)	12,4766 (1)
<i>c</i> , Å	20,7522 (15)	11,2906(2)	18,7897(4)	20,9255 (5)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	3114.6 (4)	1771.48 (6)	2067,69 (11)	3257,38 (9)
ρ , g/sm ³	1,645	1,831	1,509	1,754
Birikma	$[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$	$[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Cu}_2\text{L}^2_3](\text{ClO}_4)_2$
M_r g/mol ⁻¹	916,4	840,9	986,8	845,76
Singoniya	Tetragonal	Monoklinik	Triclinic	Triclinic
Faz. guruh	<i>P4/n</i>	<i>P 2₁/c</i> (14)	<i>P1</i>	<i>P-1</i> (2)
Z	4	4	4	6
<i>a</i> , Å	12,69368 (9)	12,6336(4)	9,2988 (8)	10,17851 (19)
<i>b</i> , Å	12,69368 (9)	11,4472(3)	10,8278 (8)	10,7829 (3)
<i>c</i> , Å	11,35879 (13)	24,8515(10)	11,4119 (10)	15,2031 (2)
α (°)	90	90	89,833 (7)	79,6963 (15)
β (°)	90	90.302	66,696 (8)	84,7212 (13)
γ (°)	90	90	77,887 (7)	66,249 (2)
<i>V</i> , Å ³	1830,24 (3)	3593,96	1027,67 (16)	1502,28 (5)
ρ , g/sm ³	1,663	1,554	1,523	1,870



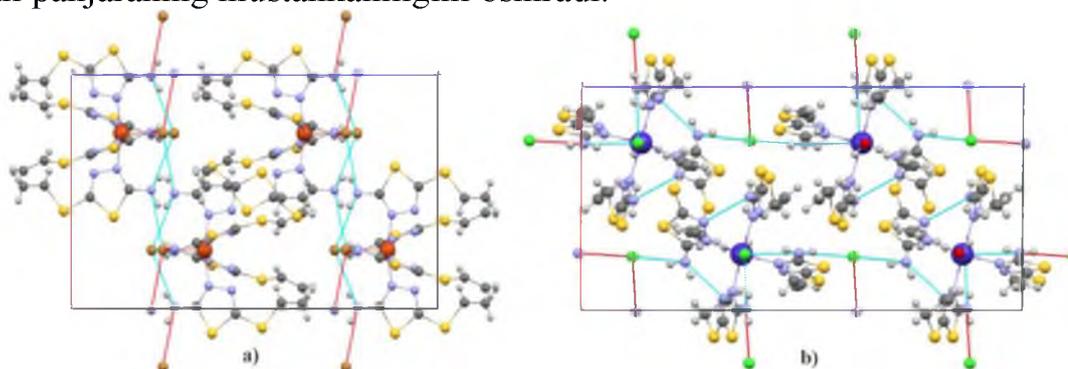
7-rasm. Kristall tuzilishlar: a-[CuL¹₄Cl]Cl, b-[CuL¹₄Br]Br, c-[CuL²₄Cl]Cl, d-[CuL²₄Br]Br, e-[CuL³₄Cl]Cl, f-[CoL²₄(H₂O)Cl]Cl, g-[CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂, h-[Cu₂L²₃](ClO₄)₂.

Kompleks birikmalarning tuzilishida toʻrtta geterotsiklik ligandlar (L¹⁻³)ning toʻrtta azot (N¹) atomlari markaziy ionga (Cu²⁺) koordinatsiyalangan boʻlib, bir tekislikda joylashgan. Bu tekislik bilan ligand molekulasidagi 2-amino-1,3,4-tiadiazol atomlar toʻplamlarini umumiy tekisligi orasida perpendikulyar holatdan (90°) chetlanishlar yuzaga keladi, lekin bu tekislikga nisbatan X¹CuN¹ (X=Cl, Br) atomlarining tekisligi perpendikulyar holatda joylashgan. Ichki koordinatsion sferada kompleksning shakli tetragonal piramida boʻlib, uning asos tugunlarida

ligandlarining N¹ azot atomlari, piramidaning tepasida esa xlor Cl¹ yoki Br¹ anionlari joylashgan (7-rasm, a-e).

[CoL²₄(H₂O)Cl]Cl kristallari oktaedr tuzilishga ega, oktaedrning uchlarida xlor, suv molekulasini va tiadiazol halqalarining to'rtta azot atomlari kobalt atomiga koordinatsiyalanib, bitta xlor atomi tashqi sferada joylashgan. Kompleks birikmaning tarkibidagi Co-N2A (2.125(7) Å), Co-N2B (2.258(7)Å), Co-N2C (2.188(7)Å) va Co-N2D (2.197(6)) Å ning bog'lanish uzunliklari N³-H...Cl ning vodorod bog'lari (IMHB va MOHB) hamda ligandlarning markaziy atom atrofida joylashish holati tufayli bir-biridan farq qiladi. IMHB va MOHB lar mavjudligi oktaedr bog'lanish burchaklarining o'zgarishiga olib keladi. Masalan, O¹-H¹B...N¹B, O¹-H¹A...N³A vodorod bog'lanishlar hisobiga 84.7(2) (O1-Co1-N2B) va 86.9(2) (O1-Co1-N2A) bog' burchaklarini qisqarishini, N³D-H³DB...Cl², N³C-H³CB...Cl² molekulararo vodorod bog'lar (8-rasm) hisobiga 96.2(2)^o (C11-Co1-N2C) va 97.4(2)^o (C11-Co1-N2D) bog' burchaklarining kattalashishini ko'rish mumkin.

[CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂ birikma ion-molekulyar tuzilishga ega bo'lib, unda kompleks poliedrining koordinatsion sferasini bir xil tekislikda joylashgan L² ligandlarining geteralqadagi to'rtta azot atomi N2 va oktaedrning ikkita cho'qqisini suv molekulari egallaydi. Markaziy atom bilan bog'langan donor atomlarning bog' uzunliklari Co-O1 2.16(1)Å, Co-O2 2.09(1)Å, Co-N2A 2.15(2)Å, Co-N2B 2.18(2)Å, Co-N2C 2.20(2)Å, Co-N2D 2.13(2)Å, bog' burchaklari O2-Co1-N2A 94.5(6)^o, O2-Co1-N2B 91.7(6)^o, O2-Co1-N2C 85.9(6)^o, O2-Co1-N2D 89.1(7)^o, N2B-Co1-N2A 90.3(7)^o, N2C-Co1-N2D 91.6(7)^o ekanligi aniqlandi. Keltirilgan ma'lumotlarga asoslanib kompleks birikma qiyshiq oktaedr tuzilishda bo'lishini ko'rish mumkin (7-rasm, g). [CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂ kristall molekulasida ichki molekulyar vodorod bog'lar va molekulararo vodorod bog'lar orqali ta'sirlashib kristall panjaraning mustahkamligini oshiradi.

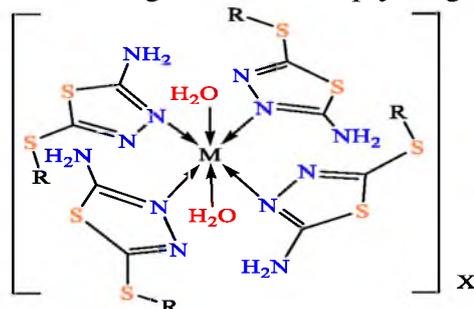


8-rasm. [CuL⁴Br]Br (a) va [CoL⁴(H₂O)Cl]Cl (b) kristall tuzilishlarini molekulyar taxlami.

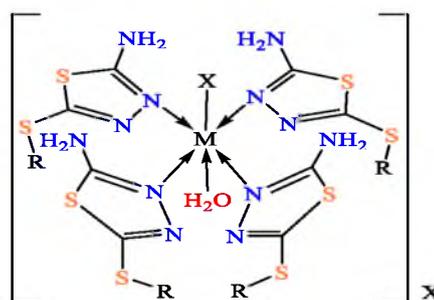
[CuL²₃](ClO₄)₂] kristall panjara turi triklinik, fazoviy guruhi *P1* ga ega, ikki yadroli kompleks birikma hisoblanadi. Ikkala Cu atomi buzilgan tetraedr tuzilish markazida joylashgan bo'lib, kompleksning tuzilishida L² molekulasining ikkitasi π, σ – ko'prik xelat ligand vazifasini bajaradi va mis atomiga S-allil guruhining C=C bog'i hamda 1,3,4-tiadiazol yadrosining ikkita N1 va N2 atomlari bilan koordinatsiyalanadi, bitta L² ligand molekulasini faqat 1,3,4-tiadiazol yadrosining ikkita N1 va N2 atomlari bilan koordinatsiyalanib σ – ko'prik xelat ligand vazifasini

bajaradi (7-rasm). Perxlorat ionlari tashqi sferada joylashgan bo‘lib, $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_3]^{2+}$ kationi va ClO_4^- anionlari faqat elektrostatik o‘zaro ta’sirlar bilan bog‘langan.

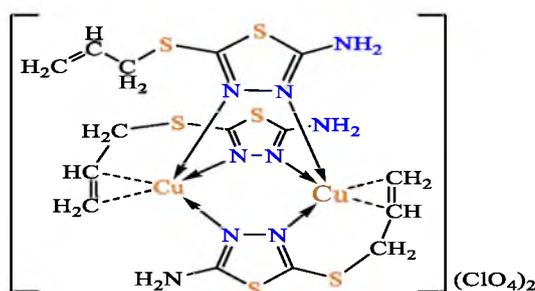
Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar asosida sintez qilingan metall komplekslarning tuzilishlari quyidagicha ifodalanadi:



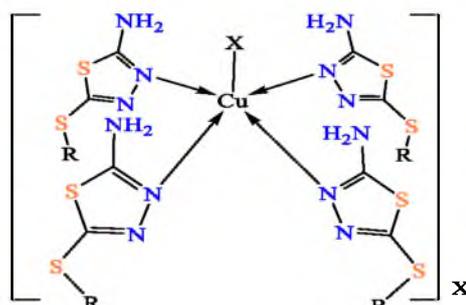
$\text{R}-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{L}^1), \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^2)$
 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^3)$
 $\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}); \text{X}=\text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$



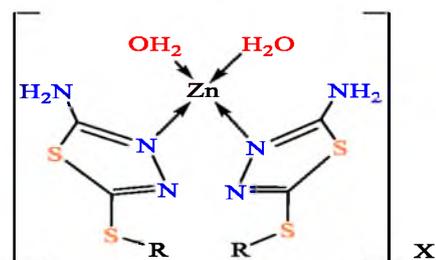
$\text{R}-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{L}^1), \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^2)$
 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^3)$
 $\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II}); \text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-$



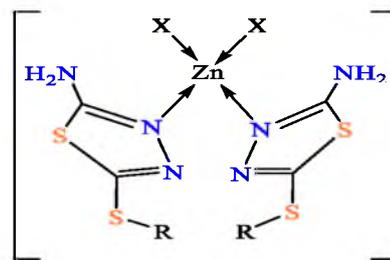
$\text{R}-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{L}^1), \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^2)$
 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^3)$



$\text{R}-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{L}^1), \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^2)$
 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^3)$
 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$



$\text{R}-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{L}^1), \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^2)$
 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^3)$
 $\text{X}=\text{ClO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$



$\text{R}-\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{L}^1), \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^2)$
 $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{L}^3)$
 $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$

Kompleks birikmalarni xossalarini tahlil qilishda eng muhim xususiyatlaridan biri bu barqarorlik konstantalari hisoblanadi. Ushbu tadqiqot L^1 , L^2 va L^3 ligandlari bilan $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ va Zn ionlarining xlorid, bromid, sulfat va perxlorat tuzilari bilan kompleks birikmalarning hosil bo‘lishida M:L nisbatlari izomolyar seriya usuli bilan topildi.

Komplekslarning barqarorlik konstantalari Babko usuli bilan hisoblandi. Olingan tadqiqot natijalariga asoslanib (4-jadval), ligandlar bilan sintez qilingan kompleks birikmalarning barqarorlik qatori tuzildi va komplekslarning barqarorligi $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ qatorda ortib borishi aniqlandi. Barqarorlik konstantalari qiymatlarini taqqoslash shuni ko‘rsatadiki, $[\text{Cu}_2\text{L}^{1-3}](\text{ClO}_4)_2$ kompleks

birikmasining barqarorlik konstantasi boshqa komplekslarga nisbatan yuqori boʻlishi aniqlandi.

4-jadval

Babkoning suyultirish usuli bilan komplekslarning barqarorlik konstantalarini aniqlash natijalari (L^3 misolida)

Birikma	M:L	$\lambda_{(nm)}$	C_{M1}	A_0	C_{M2}	A_1	K_{beq}	K_{bar}
$[CoL_4^3 Cl(H_2O)]Cl$	1:4	593	0,0012	0,034	0,0006	0,03297	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^4$
$[CoL_4^3 Br(H_2O)]Br$	1:4	548	0,0017	0,0194	0,00085	0,0189	$1,92 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^4$
$[CoL_4^3 (H_2O)_2]SO_4$	1:4	486	0,0015	0,0366	0,00075	0,0362	$3,04 \cdot 10^{-6}$	$3,29 \cdot 10^5$
$[CoL_4^3 (H_2O)_2](ClO_4)_2$	1:4	554	0,0028	0,0486	0,0014	0,0482	$3,22 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^5$
$[NiL_4^3 Cl(H_2O)]Cl$	1:4	551	0,0025	0,034	0,00125	0,0337	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$3,03 \cdot 10^5$
$[NiL_4^3 Br(H_2O)]Br$	1:4	587	0,0011	0,0292	0,00055	0,02876	$4,24 \cdot 10^{-6}$	$2,36 \cdot 10^5$
$[NiL_4^3 (H_2O)_2]SO_4$	1:4	593	0,00316	0,0651	0,00158	0,06476	$1,46 \cdot 10^{-6}$	$6,85 \cdot 10^5$
$[NiL_4^3 (H_2O)_2](ClO_4)_2$	1:4	601	0,0013	0,0516	0,00065	0,0511	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$4,92 \cdot 10^5$
$[CuL_4^3 Cl]Cl$	1:4	736	0,0038	0,0754	0,0019	0,07536	$1,81 \cdot 10^{-8}$	$5,52 \cdot 10^7$
$[CuL_4^3 Br]Br$	1:4	740	0,0016	0,0467	0,0008	0,04665	$3,11 \cdot 10^{-8}$	$3,21 \cdot 10^7$
$[CuL_4^3 (SO_4)]$	1:4	747	0,0038	0,0753	0,0019	0,07512	$3,68 \cdot 10^{-7}$	$2,71 \cdot 10^6$
$[Cu_2L_3^3](ClO_4)_2$	2:3	657	0,0014	0,0372	0,0007	0,03718	$6,87 \cdot 10^{-9}$	$1,45 \cdot 10^8$
$[ZnL_2^3 Cl_2]$	1:2	382	0,0033	0,0628	0,00155	0,06265	$3 \cdot 10^{-7}$	$3,33 \cdot 10^6$
$[ZnL_2^3 Br_2]$	1:2	393	0,0036	0,075	0,0018	0,0747	$9,78 \cdot 10^{-7}$	$1,02 \cdot 10^6$
$[ZnL_2^3 (H_2O)_2]SO_4$	1:2	426	0,001	0,0436	0,0005	0,0432	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^5$
$[ZnL_2^3 (H_2O)_2](ClO_4)_2$	1:2	411	0,0023	0,0526	0,00115	0,05182	$1,47 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^5$

Tadqiqotda ayrim kompleks birikmalarining oʻsimliklarni oʻstiruvchanlik va ingibitorlik, fungitsidlik va mikrobaakteriyalarga qarshi faolligi oʻrganildi.

Tadqiqot natijalariga koʻra sintez qilingan $[CuL_4^3 Cl]Cl$, $[CuL_2^4 Cl]Cl$ va $[CoL_4^3 Cl(H_2O)]Cl$ kompleks birikmalarining oʻstiruvchanlik faolligi bir pallali oʻsimliklardan bugʻdoyning “Bunyodkor” navi hamda ikki pallali oʻsimliklardan bodringni “Orzu” navli urugʻlarida birlamchi skrining olib borildi. Oʻrganilayotgan birikmalarining maqbul konsentratsiyasini aniqlash maqsadida 0.1 %, 0.01 %, 0.001 %, 0.0001 %, 0.00001 % konsentratsiyali eritmaları tayyorlandi. Etalon sifatida stimulyator “Silk” preparati va gerbitsid sifatida “Sinkor ultra” preparatidan foydalanildi, nazoratda bugʻdoy urugʻlari distillangan suvda ivitildi. Olingan maʼlumotlar natijasiga koʻra, eng yuqori samaradorlikni $[CuL_4^3 Cl]Cl$ va $[CuL_2^4 Cl]Cl$ birikmalari 0.001 %-0.00001 % oraliqidagi konsentratsiyalarda namoyon qildi. Bugʻdoy urugʻlarining unuvchanligi 90,5 %-99,5 % tashkil qildi. $[CoL_4^3 Cl(H_2O)]Cl$ kompleks taʼsirida urugʻlarning unuvchanligi nisbatan kam natijani (85,0 %) koʻrsatdi.

Tadqiqot daavomida AAT (2-amino-5-allitio-1,3,4-tiadiazol) birikmasi korroziyaning ingibitori sifatida oʻrganilib, birikmaning 5 %li spirtidagi eritmasi metallar sirtida kislotali va ishqoriy muhitlarda korroziyaga qarshi qoplama hosil

qildi. Ishlab chiqilgan korroziya ingibitorining tajribaviy-sanoat sinovlari, mahalliy va xorijiy brendlarning mavjud ingibitorlari bilan taqqoslanganda ijobiy natijalarga erishildi – himoya ta'siri 87-90 %ga teng. Temir va uning qotishmalarini korroziyadan himoya qilish uchun ligand molekulasi $\text{CH}_2=\text{C}=\text{N}$ - hamda $-\text{S}-\text{C}=\text{N}$ -guruhlari temir konstruktsiyalari yuzasidagi atomlar bilan ta'sirlashib himoya qoplamasini hosil qiladi. O'rganilgan yangi antikorrozion birikma AAT eksport o'rni bosuvchi raqobatbardosh korroziya ingibitori ekanligini ko'rsatdi. 2-Amino-5-allitio-1,3,4-thiadiazol birikmasi "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MChZh ning "Texnik nazorat bo'lim" qoshidagi elektrokimyoviy laboratoriyada sinovdan o'tkazilib po'lat-20 yuzasini suv va boshqa agressiv ionlardan yuqori darajada himoyalovchi ingibitor sifatida qo'llash uchun tavsiya etildi.

XULOSA

1. Ilk bor Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} va Zn^{2+} tuzlari bilan L^1 , L^2 , L^3 ligandlarining 48 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilindi, mis (II) perxloratli komplekslarda M:L 2:3 nisbatda tridentat holatda bog'langan ikki yadroli, ruxli komplekslarda 1:2 va boshqa barcha metallokomplekslarda 1:4 nisbatda monodentat holatda bog'langan bir yadroli komplekslar hosil bo'lishi ko'rsatildi.

2. Gaussian 09W dasturi DFT usuli bilan kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali ligandlarning elektron, geometrik tuzilishlari, energetik parametrlari va nazariy koordinatsion markazlarining ehtimolligi topildi hamda metallkompleks birikmalarda tiadiazol halqasining NH_2 – guruhiga α -holatda joylashgan azot atomlaridan bog'lanish hosil bo'lishi ko'rsatildi.

3. Ilk marotaba rentgen strukturaviy analiz yordamida yangi kompleks birikmalar- $[\text{Cu}_2\text{L}^2_3](\text{ClO}_4)_2$ biyadroli tetraedr, $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CuL}^3_4\text{Cl}]\text{Cl}$ tetragonal-piramida va $[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ oktaedr tuzilishda bo'lishi aniqlandi hamda $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$ (2388185), $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$ (2341909) birikmalar ma'lumotlari Xalqaro Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritildi.

4. Rentgen strukturaviy analiz natijalariga ko'ra misli komplekslardagi stereokimyoviy va elektron ta'sirlar hamda Yan-Teller effekti hisobiga metallatsidoligand bog'larining uzayishi tufayli tetragonal-piramida tuzilishdagi, markaziy atomning koordinasion soni beshga teng bo'lgan sp^3d gibridlanishdagi komplekslar hosil bo'lishi aniqlandi.

5. Sintez qilingan kompleks birikmalarning termik va eritma holatidagi barqarorliklari o'rganidi, termik tahlil natijalariga ko'ra komplekslar ligandlarga nisbatan barqarorligi aniqlandi, eritmadagi barqarorligi $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ qatorda ortishi va Irving-Uilyams qatori qonuniyatiga mos kelishi ko'rsatildi.

6. $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$ birikmalarini bug'doy urug'larini unuvchanligiga ta'siri o'rganilganda komplekslarda stimulyatorlik xossasi 90.5 %-99.5 %ni tashkil qilishi ko'rsatildi hamda AAT birikmasi "Muborak gazni qayta ishlash zavodi" MCHJ da ingibitor sifatida metall yuzasida yupqa himoya qavati hosil qilishi va bu qavat po'lat-20 yuzasini suv hamda boshqa agressiv ionlardan yuqori darajada himoyalashiga ko'ra qo'llanilishga tavsiya qilindi.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

АТАШОВ АЗИЗ КЕНЕСБАЕВИЧ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3D-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ
2-АМИНО-5-МЕРКАПТО-1,3,4-ТИАДИАЗОЛА**

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 B2023.2.PhD/K612.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский и английский (резюме)) размещён на веб-странице Научного совета (ik-kimyo.nuu.uz) и Информационно-образовательном портале «ZiyoNET» (www.ziynet.uz).

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

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

Абдуллева Зубайда Шавкатовна
PhD, доцент

Ведущая организация: **Ташкентский государственный
фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится 16-ноябрь 2024 г. в 9⁰⁰ 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. (99871) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана (зарегистрирован за №120). Адрес 100174, г.Ташкент, ул. Университетская,4.Тел. (99871) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21.

Автореферат диссертации разослан 30 - октябрь 2024 г.

(протокол рассылки №26 от 26 - октябрь 2024 г.)

 **З.А. Сманова**

Председатель научного
совета по присуждению ученых
степеней, к.х.н профессор



Н.Х.Кутлимуратова
Ученый секретарь научного
совета по присуждению ученых
степеней, к.х.н профессор д.х.н.

Ш.Ш.Даминова
Председатель научного
семинара при научном совете
по присуждению ученых
степеней, д.х.н профессор

ВВЕДЕНИЕ ((аннотация диссертации доктора философии PhD)

Актуальность темы диссертации. В настоящее время применение ингибиторов, красителей и различных покрытий становится все более важным для предотвращения коррозии. Особенно растет спрос на использование ингибиторов, образующих металлокомплексы для снижения коррозионных процессов. Также важное место занимает использование соединений металлокомплексов в медицине в качестве биологически активных веществ, антиоксидантов, в сельском хозяйстве в качестве стимуляторов, фотосенсибилизаторов и в различных отраслях промышленности.

Особое научное значение имеет обоснование научных решений по созданию высокоэффективных ингибиторов комплексного действия с целью предотвращения коррозионных процессов в мире, в частности разработка благоприятных условий для синтеза металлокомплексных соединений гетероциклических полидентатных лигандов с ионами 3d-металлов, изучение их состава и свойств, механизма координации лигандов с центральным ионом и природы образующихся между ними связей, физико-химических свойств синтезируемых соединений, определение химических, биологических и антикоррозийных свойств.

Определенные успехи в развитии промышленности республики достигаются в создании и внедрении высокоэффективных, импортозамещающих, недорогих ингибиторов, способных повысить коррозионную стойкость металлических изделий на основе местного сырья.

В связи с этим осуществляются широкомасштабные мероприятия в области создания научных основ синтеза импортозамещающих ингибиторов коррозии и обеспечения отечественного рынка импортозамещающими отечественными ингибиторами коррозии. В Указе Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «о новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы»¹ определены важные задачи, направленные на «дальнейшее развитие экспортного потенциала местных отраслей промышленности с полной реализацией имеющихся возможностей». В этой связи важное значение приобретает создание экономически эффективных и экологически чистых технологий производства ингибиторов коррозии на основе отечественного сырья, синтез новых высокоэффективных органических соединений и их использование в качестве ингибиторов коррозии металлов.

Результаты настоящего диссертационного исследования в определенной степени служат реализации задач, поставленных в Указах Президента Республики Узбекистан УП-60 «О новой стратегии развития Узбекистана на 2022-2026 годы» от 28 января 2022 года, в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3983 «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан» от 25 октября 2018 года, ПП-4265 «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности» от 3 октября 2019 года, ПП-4992 «О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, в развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью» от 13 февраля 2021 года и в других нормативно-правовых документах.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № ПФ-60 «О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы».

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в рамках приоритетных направлений развития науки и технологий республики VII. Химия, химические технологии и нанотехнологии.

Степень изученности проблемы. Синтез металлокомплексов гетероциклических лигандов с ионами переходных металлов, их состав, структура, термическая стабильность, электронная структура, реакционная и биологическая активность и применение в различных отраслях промышленности были отражены в исследованиях ученых мира В.А.Неверов, В.Н.Бюшкин, Singh R.K., Bharty M.K., Wang L., Chen Y.Y. Slyvka Y.I. и др.

В настоящее время накоплен большой объем теоретических и практических данных по синтезу комплексных соединений на основе производных тиадиазола химическими и электрохимическими методами. В связи с этим заслуживают исследования таких ученых, как Zang R., Rossi M.C., Aslanidis P., Tong Y.A., Cami G.E., Axmed Y.B.

К синтезу ряда биологически активных комплексных соединений, используемых в медицине, сельском хозяйстве и других отраслях промышленности в нашей республике, внесли большой вклад научная школа под руководством академика Н.А. Парпиева, научная группа проф. Х.Т. Шарипова, группа ученых под руководством проф. Б.В.Умарова, проф. А.А.Шабиллова, проф. Т.А.Азизова, а также проф. О.Ф.Ходжаев, проф. Х.Х.Хакимов, проф. Х.Х. Тураев, проф. Ш.А.Кадырова и их ученики. Вместе с тем анализ литературы показывает, что, несмотря на наличие результатов широкомасштабных экспериментов по анализу комплексов солей переходных металлов с гетероциклическими лигандами, металлокомплексы 3d-металлов с производными меркапто-тиадиазола изучены недостаточно. Поэтому особый научный интерес представляет синтез и изучение физико-химических свойств и биологической активности комплексных соединений на основе производных 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения, где выполнена диссертационная работа. Диссертационное исследование было выполнено в рамках научно-исследовательского плана Национального университета Узбекистана по теме “Синтез новых биологически активных комплексных соединений на основе ароматических и гетероциклических соединений”.

Целью исследования. Синтез, определение строения и свойств металлокомплексных соединений солей Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола.

Задачи исследования. Синтез металлокомплексных соединений производных 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола с солями некоторых 3d-металлов;

- расчет современными квантово-химическими методами электронной структуры, энергетических и геометрических параметров и реакционной способности комплексов 3d-металлов с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола;

- анализ структуры и свойств синтезированных соединений металлокомплексов с использованием современных физико-химических методов;

- определение констант устойчивости синтезированных комплексных соединений в растворе;

- оценка биологической активности и ингибирующих свойств синтезированных новых соединений.

Объектом исследования являются производные 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола, их комплексные соединения с солями кобальта(II), меди(II), никеля(II) и цинка.

Предметом исследования является изучение состава, структуры, индивидуальности, физико-химических, стимулирующих и антикоррозионных свойств комплексных соединений 3d-металлов с гетероциклическими лигандами.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы сканирующий электронный микроскоп и энергодисперсионный анализ SEM-EDA, элементный анализ, рентгенофлуоресцентный, дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгеноструктурный анализ (РСА), ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, современные квантово-химические вычисления, методы определения антикоррозионной и биологической активностей.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезированы 48 новых нейтральных и катионных комплексных соединений хлоридных, бромидных, сульфатных, перхлоратных солей кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка с гетероциклическими лигандами производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола состава M:L, 1:2 в комплексных соединениях с цинком, 2:3 с перхлоратом меди (II) и 1:4 с катионами Co(II), Ni(II), Cu(II).

квантово-химическими расчетами определено электронное строение и предпочтительный центр координации в тиадиазольном кольце с ионами 3d-металлов;

спектральными и структурными методами установлено, что в зависимости от природы и размера ацидолиганды (Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻) участвуют в межмолекулярных взаимодействиях и могут быть расположены как внешнесферно (перхлорат, сульфат), так и внутри- и внешнесферно (хлорид, бромид, сульфат);

впервые получены монокристаллы комплексных соединений состава [Cu₂L²₃](ClO₄)₂, [CuL¹₄Cl]Cl, [CuL¹₄Br]Br, [CuL²₄Cl]Cl, [CuL²₄Br]Br, [CuL³₄Cl]Cl, [CoL²₄(H₂O)Cl]Cl, [CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂ и методом рентгеноструктурного анализа установлены пространственные структуры тетраэдрических биядерных, тетрагонально-пирамидальных и октаэдрических комплексов;

структурно установлено, что в комплексах меди из-за влияния стереохимических и электронных эффектов, удлинения связей металл ацидолиганд вследствие эффекта Яна-Теллера, образуются комплексы с sp³d-гибридизацией, координационным числом центрального атома 5 с тетрагонально-пирамидальным строением;

определено увеличение устойчивости комплексных соединений в растворе в ряду Co²⁺ < Ni²⁺ < Cu²⁺ > Zn²⁺ что соответствующая ряда Ирвинга-Уильямса.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений 3d- металлов - Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола;

доказаны пространственные строения и все кристаллографические показатели полученных соединений – L¹, L³, [Cu₂L²₃](ClO₄)₂, [CuL¹₄Cl]Cl, [CuL¹₄Br]Br, [CuL²₄Cl]Cl, [CuL²₄Br]Br, [CoL²₄(H₂O)Cl]Cl, [CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂, [CuL³₄Cl]Cl и соединения L³ (2388418), [CuL¹₄Br]Br (2388185), [CuL²₄Br]Br (2341909) включены в международную кристаллографическую базу данных Cambridge Crystallographic Data Center;

установлена специфичность в зависимости координации ацидо и гетероциклических лигандов, природы центрального иона, типа соединения, физико-химических свойствах синтезированных новых комплексов и антикоррозионной ингибиторной активности лиганда;

соединение ААТ рекомендовано в качестве ингибитора коррозии, образующий тонкий защитный слой на поверхности металла, который обеспечивает высокую степень защиты поверхности “стали-20” от воды и других агрессивных ионов;

установлено, что комплексные соединения $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$ влияют на всхожесть семян пшеницы и составляет 90,5% -99,5% .

Достоверность результатов исследования доказана такими современными методами исследования как элементный, энерго- дисперсионный, рентгенофлуоресцентный, ИК-спектроскопия, УФ-спектроскопия, дифференциальный термический анализ, рентгеноструктурный анализ, биологический анализ и квантово-химические расчеты.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования состояла в том, чтобы выявить закономерности координации хлоридных, бромидных, сульфатных, перхлоратных солей Co (II), Ni (II), Cu (II) и Zn с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола и изучить влияние природы металлов и ацидолигандов на состав и структуру комплексных соединений результатами полученными современными физико - химическими методами исследования.

Практическая значимость результатов исследования заключается во включении кристаллографических данных соединений L^3 (2388418), $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$ (2388185), $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$ (2341909) в Кембриджскую международную базу данных и создание ингибитора коррозии металлических конструкций промышленности.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу и определению физико-химических и антикоррозионных ингибиторных свойств новых металлокомплексных соединений 3d-металлов с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола:

результаты рентгеноструктурного анализа соединений состава L^3 (2388418), $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$ (2388185), $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$ (2341909) включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (Cambridge Structural Database, <https://doi.org/10.1107/S2056989024002652>). В результате это позволяет синтезировать и описывать структуру новых химических соединений, аналогичных синтезированным соединениям;

было обнаружено, что соединение ААТ обладает ингибирующей активностью из-за замедления коррозии за счет образования комплексного соединения на поверхности железных конструкций. Данное исследование было проведено и внедрено в практику в электрохимической лаборатории ООО “Мубарекский газоперерабатывающий завод” при “Отделе технического контроля” (справка АО “Узбекнефтегаз” № 426-ГК-06 от 23 июня 2023 года). В результате на поверхности железа за счет координационных связей с помощью донорных центров ААТ образуются покрытия, позволяющие защитить железные конструкций от коррозии на 87-90%.

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 опубликовано 16 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 3 в Республиканских и 2 международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация включает в себя введение, три главы, выводы, список использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 120 страниц

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность и значимость темы диссертации, поставлены цели и задачи исследования в соответствии с приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан. Изложены научная новизна и практические результаты исследований, диссертации 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 **“Синтез и свойства производных 1,3,4-тиадиазола и комплексных соединений на их основе”** рассмотрены синтез, свойства и области применения производных 1,3,4-тиадиазола. В том числе изучены и проанализированы литературные источники по синтезу, физико-химическим свойствам, биологической активности и сферам применения производных 1,3,4-тиадиазола и комплексных соединений с их участием. Было показано, что производные 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола проявляют комплексообразующие свойства в качестве органического лиганда и являются перспективными в медицине, энергетике, сельском хозяйстве и других областях химии.

Во второй главе диссертации **“Синтез комплексов 3d-металлов с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола”** приведены характеристики использованных приборов и реактивов, подход к методам синтеза лиганда и комплексных соединений, физико-химические характеристики синтезированных комплексных соединений, методы определения биологической активности лигандов в процессе комплексообразования и ингибиторных свойств против коррозии.

В качестве синтеза целевых комплексов выбран экономичный и удобный метод синтеза из спиртовых растворов, не требующий дорогостоящих органических растворителей и отделения растворителей от продуктов реакций. Для этой цели к этанольным растворам хлоридных, бромидных, сульфатных и перхлоратных солей 3d-металлов при постоянном перемешивании добавлен горячий спиртовый раствор производного 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола в соотношении 1:2 для солей Zn, 1:4 для хлоридных, бромидных и сульфатных солей Co(II), Ni(II) и Cu(II), 2:3 для перхлората Cu(II). Образованную смесь нагревали, затем отфильтровывали в горячем виде и оставляли для кристаллизации. Через несколько суток выпал осадок в виде цветных кристаллов соответствующих комплексов, которые отделяли и для них определяли выход и физико-химические константы. В качестве лигандов использованы 2-амино-5-винилтио-1,3,4-тиадиазол (L^1), 2-амино-5-аллилтио-1,3,4-тиадиазол (L^2), 2-амино-5-пренилтио-1,3,4-тиадиазол (L^3).

В третьей главе диссертации «Обсуждение результатов физико-химического анализа комплексных соединений 3d-металлов с производными 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола» приведены результаты анализов гетероциклических лигандов и их комплексных соединений с 3d-металлами с помощью современных методов исследования, квантово-химических расчетов их структурных особенностей и биологической активности, и возможности применения на практике новых комплексных соединений.

С целью определения характера распределения электронной плотности в молекулах лиганда и эффективных зарядов донорных атомов, а также для изучения реакционной способности лигандов были проведены квантово-химические расчеты методом DFT / B3LYP.

Таблица 1

Сравнение электронных плотностей гетероатомов в лиганде L¹ и его комплексах

№	Соединение	$\delta_a N^1$	$\delta_a N^2$	$\delta_a N^3$	$\delta_a S^1$	$\delta_a S^2$
B3LYP / 6-311 G (d, p)						
1	L ¹	-0,198	-0,232	-0,468	0,192	0,244
2	[ZnL ¹ ₂ Cl ₂]	0,014	-0,346	-0,617	0,287	0,227
3	[ZnL ¹ ₂ Br ₂]	0,028	-0,248	-0,548	0,301	0,256
4	[ZnL ¹ ₂ (H ₂ O) ₂]SO ₄	0,034	-0,242	-0,527	0,287	0,278
5	[ZnL ¹ ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	0,022	-0,328	-0,598	0,264	0,317

Анализ геометрического строения молекул лигандов L¹ показал, что все атомы находятся в одной плоскости, а в лигандах L² и L³ аминогруппа и тиadiaзольные кольца расположены в одной плоскости. Анализируя значения зарядов, можно сделать вывод, что вероятными центрами координации с ионом металла в молекуле лиганда являются донорные атомы азота (N) (-0,235, -0,198 эВ) тиadiaзольного кольца и атомы азот NH₂ группы (-0,468, -0,47 эВ).

Сравнивая полученные результаты, можно сделать вывод, что, несмотря на высокий отрицательный заряд на атоме азота в аминогруппе, из-за мезомерного эффекта он не может проявлять донорное свойство (табл.1). Таким образом, на основании квантово-химического расчета методом DFT/B3LYP / 6-311G (d, p) установлено, что при реакции комплексообразования лиганд будет координироваться к иону-комплексообразователя за счет атома азота тиadiaзольного кольца.

Согласно расчетным данным, отрицательные потенциалы находятся вокруг азотов цикла, а положительные потенциалы - вокруг водородов, а в комплексах отрицательные потенциалы уменьшаются, положительные потенциалы увеличиваются, что указывает на то, что электронное поле донорных атомов концентрируется в центре комплексных молекул (табл. 1).

При сравнении геометрических характеристик по данным рентгеноструктурного анализа и расчетных квантово-химических данных установлено, что расчетные и экспериментальные данные хорошо совпадают, что свидетельствует о правильности техники выполнения расчетов и применимости их в предсказании вероятных донорных центров в реакциях комплексообразования.

Количественный анализ состава синтезированных комплексных соединений был определен методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным спектром (ЭДС). На основании данных СЭМ -ЭДС можно

заклучить, что комплексообразование ионов металлов с лигандами приводит к изменению их микроструктуры, в частности, зафиксированы многочисленные пики характерные для ионов металлов (рис.1)

Соотношение металлов и серы в комплексах было определено рентгенофлуоресцентным анализом. По результатам анализа установлено, что соотношение элементов Zn:S в комплексе $[ZnL^3_2(H_2O)_2]SO_4$, соответствует соотношению 1:5. Это свидетельствует, о том что в комплексе металл и лиганд связаны в соотношении 1:2 (рис.2., табл.2).

Реакции синтеза комплексных соединений на основе лигандов проводились по следующей схеме.

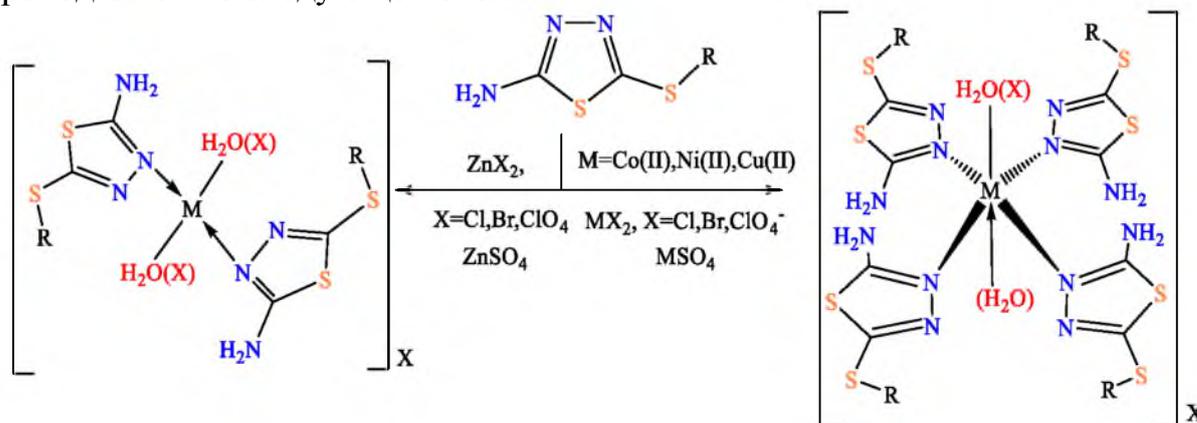
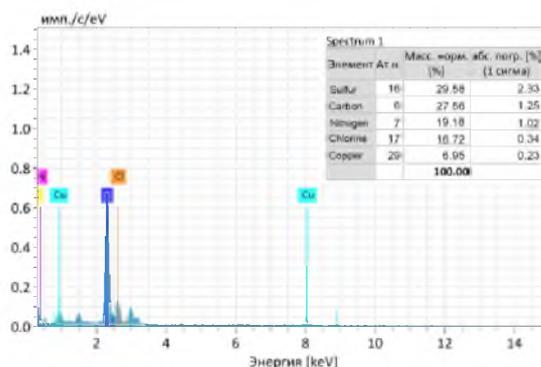
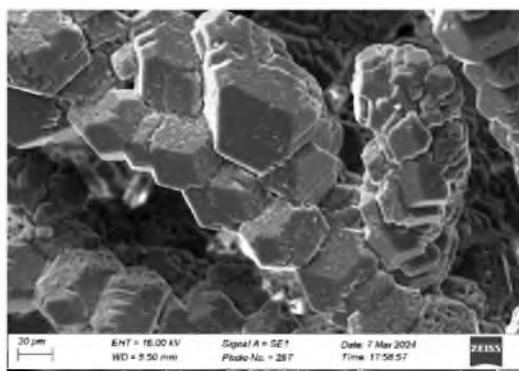


Таблица 2
Характеристика комплексных соединений, синтезированных на основе L^1

№	Соединение	цвет	η (%)	$T_s, ^\circ C$	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	N	S	M	C	N	S	M
1	L^1	белый	52	149-150	29.6	25.8	39.9		30.19	26.4	40.25	
2	$[CoL^1_4Cl(H_2O)]Cl$	темно фиол.	86	-	23.8	21	33.1	7.3	24.5	21.42	32.7	7.51
3	$[CoL^1_4Br(H_2O)]Br$	фиол.	75	136-138	21.7	19.8	30.2	6.8	22	19.4	29.4	6.75
4	$[CoL^1_4(H_2O)_2]SO_4$	светло-красный	67	168-170	22.9	23.4	30.6	7	23.21	20.3	34.85	7.12
5	$[CoL^1_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$	светло-красный	71	156-157	20.9	18.2	27.7	6.3	21.05	18.42	28.1	6.46
6	$[NiL^1_4Cl(H_2O)]Cl$	светло-зеленый	73	241-243	24.8	20.8	32	7.6	24.50	21.43	32.69	7.48
7	$[NiL^1_4Br(H_2O)]Br$	зелёный	66	177	22.1	19	29.9	6.7	22	19.24	29.37	6.72
8	$[NiL^1_4(H_2O)_2]SO_4$	зелёный	70	194	22.9	23.4	30.6	7	23.22	20.31	34.86	7.09
9	$[NiL^1_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$	зелёный	75	153-154	19.2	17.1	29.4	5.8	21.06	18.42	28.11	6.43
10	$[CuL^1_4Cl]Cl$	тёмно-зелёный	87	165-166	22.6	22	31.6	7.3	24.91	21.79	33.25	8.24
11	$[CuL^1_4Br]Br$	тёмно-зелёный	89	149	20.5	20.2	27.2	6.7	22.34	19.54	29.81	7.39
12	$[CuL^1_4(SO_4)]$	светло-зелёный	67	163	23.3	23.8	35.1	7.7	24.13	21.10	36.23	7.98
13	$[Cu_2L^1_3](ClO_4)_2$	зелёный	65	-	17.3	16.1	20.4	16.2	17.93	15.69	23.94	15.81
14	$[ZnL^1_2Cl_2]$	белый	79	113-115	21.6	17.7	27.4	15.2	21.13	18.48	28.20	14.38
15	$[ZnL^1_2Br_2]$	кремовый	76	108	17.8	16.1	24.1	12.4	17.67	15.46	23.59	12.03
16	$[ZnL^1_2(H_2O)_2]SO_4$	белый	75	102-103	19.4	15.5	30.4	13.7	18.62	16.29	31.07	12.67
17	$[ZnL^1_2(H_2O)_2](ClO_4)_2$	кремовый	68	118	16.9	12.3	21.9	11	15.53	13.58	20.73	10.57



а)

б)

Рис. 1. Микроструктура комплексного соединения $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$ (а) и данные ЭДС (б)

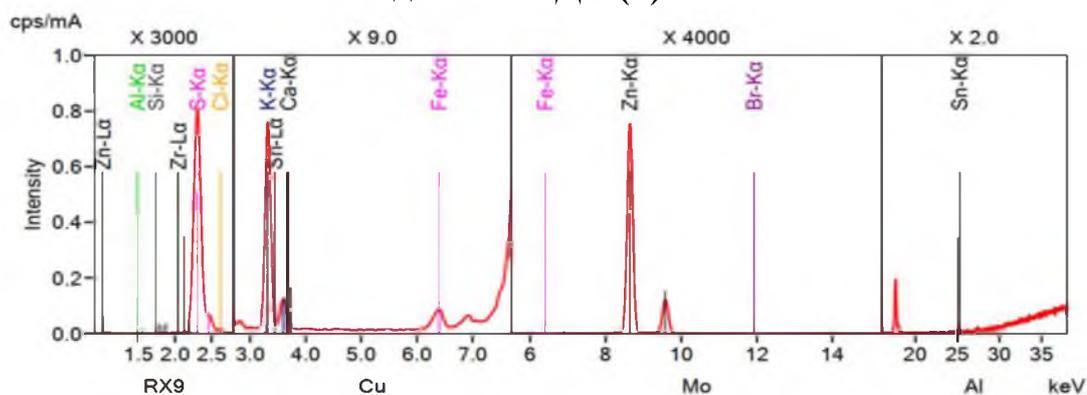


Рис.2. Рентгенофлуоресцентный анализ состава комплекса $[\text{ZnL}^3_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$

Для выяснения характера связывания центров координации донорных атомов к центральному атому сняты ИК- и ЯМР спектры синтезированных комплексных соединений 3d-металлов с лигандами L^{1-3} .

Были проанализированы ЯМР-спектры комплексных соединений CuCl_2 , синтезированных на основе лиганда L^1 .

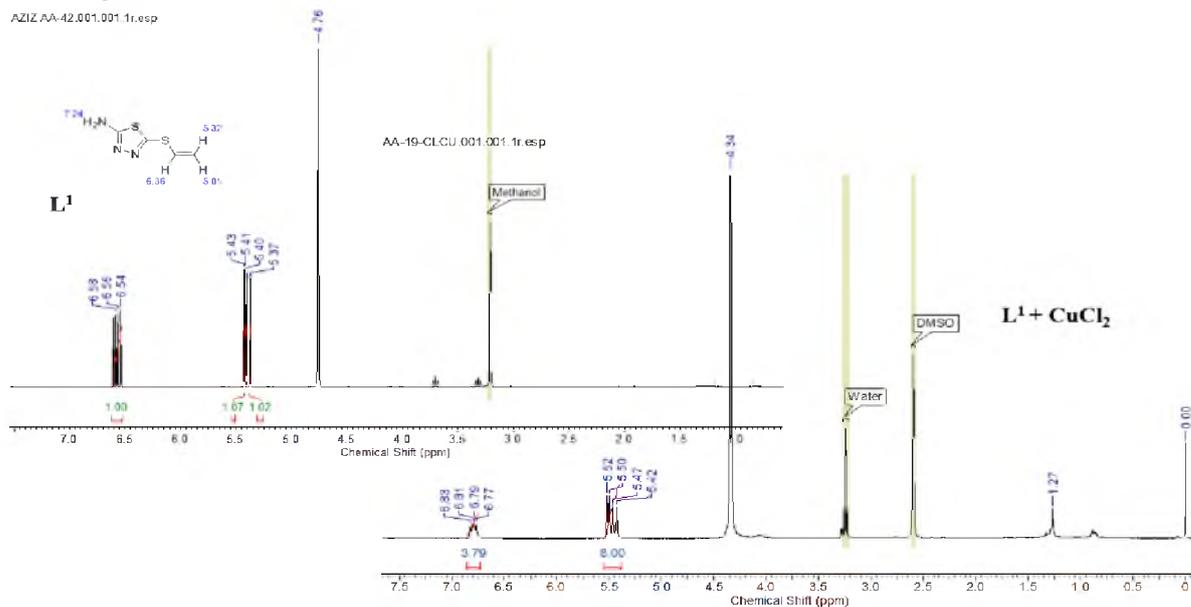


Рис.3. ^1H ЯМР спектры L^1 и $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$

Лиганд L^1 содержит протонные сигналы, относящиеся к винильной группе соответственно δ 6,54-6,58 м.д. (t, H, $\text{CH}=\text{}$); 5,43-5,37 м.д. (d, $2\text{H}, =\text{CH}_2$), в спектре ЯМР

комплекса ^1H наблюдались сигналы протона, содержащиеся в лиганде δ 6,83-6,77 м.д. (t, H, $\text{CH}=\text{}$); 5,52-5,42 м.д. (d, $2\text{H}, =\text{CH}_2$), но по отношению спектру к лиганда можно увидеть небольшие химические сдвиги (рис.3).

В ^{13}C ЯМР спектрах комплекса $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$ можно наблюдать сигналы атомов углерода C^2 и C^5 в области 140,18 и 170,95 м.д. В спектре L^1 эти сигналы наблюдалось в области 149,88 и 171,87 м.д, соответственно. В других атомах углерода химических сдвигов практически не наблюдалось.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в спектре ^{13}C ЯМР комплекса наиболее сильному химическому сдвигу подвергается атом углерода ^2C , который свидетельствует об образовании координационной связи лиганда с ионом меди через атом азота $\text{N}3$ связанный с ^2C углеродом (рис.4).

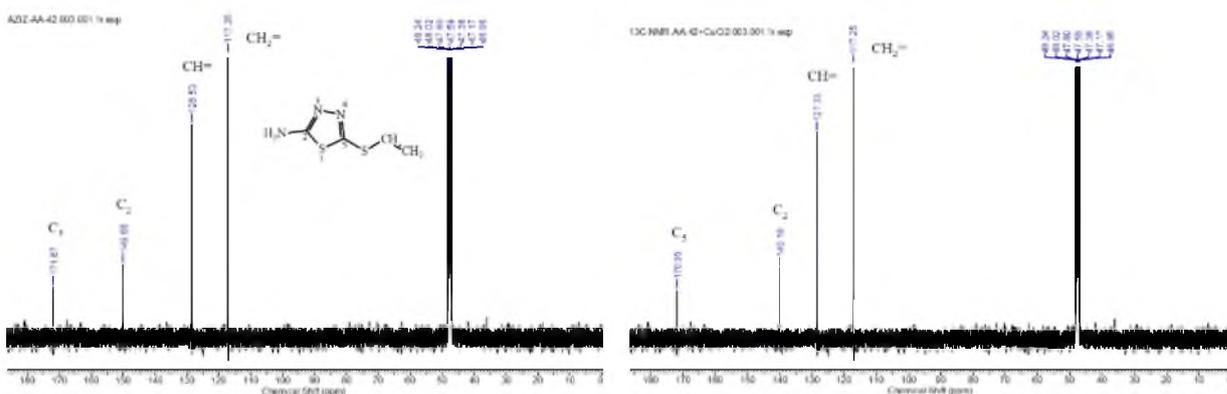


Рис.4. ^{13}C ЯМР спектры L^1 и $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$

В ИК спектрах лигандов обнаружены характеристические полосы поглощения валентных колебаний функциональных групп N-H, C-H в высокочастотных областях. Полосы поглощения симметричных и ассиметричных колебании функциональной группы $\text{C}=\text{N}$ и деформационного колебании NH_2 аминогруппы проявляются в среднечастотных областях при $1514\text{-}1502\text{ см}^{-1}$, $1628\text{-}1635\text{ см}^{-1}$ ($\nu_s \text{C}=\text{N}$), $1438\text{-}1405\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as} \text{C}=\text{N}$); валентные колебания фрагментов $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ и $\text{C}-\text{S}$ отмечены в областях при $1052\text{-}1044$ и $705\text{-}689\text{ см}^{-1}$.

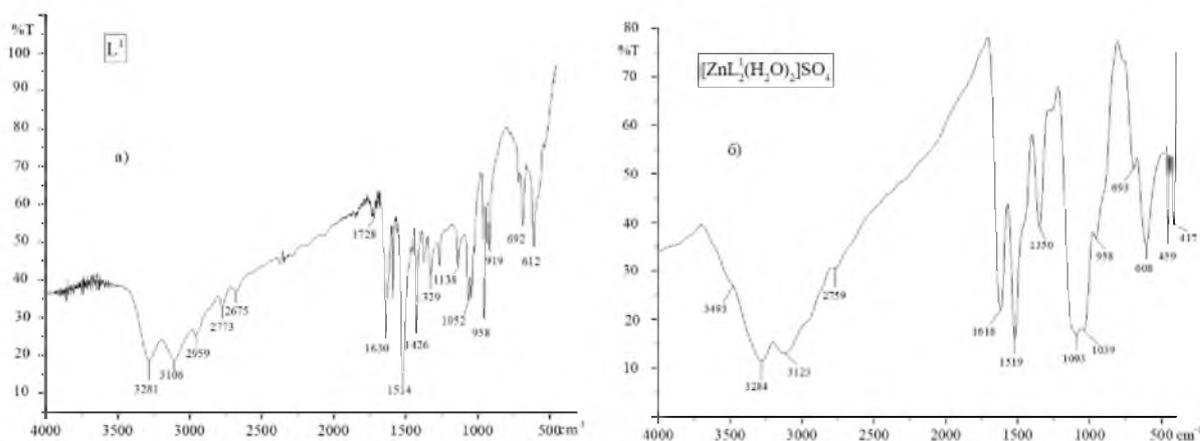


Рис. 5. ИК спектры L^1 (а) и его комплекса с ZnSO_4 (б)

Сопоставляя ИК спектры $\text{L}^1\text{-L}^3$ и их комплексов с хлоридами, бромидами, сульфатом и перхлоратами металлов, можно сказать, что по отношению к лигандам $\text{L}^1\text{-L}^3$ - симметричные валентные колебания связи $\text{C}=\text{N}$ смещаются в область низких частот на $6\text{-}18\text{ см}^{-1}$ и валентные колебания связи $=\text{N}-\text{N}=\text{}$ смещаются в высокочастотную область на $7\text{-}48\text{ см}^{-1}$. Такую картину, по-видимому, можно

объяснить смещением электронной плотности при комплексообразовании по одному из атомов азота триадиазольного кольца (рис. 5). В ИК спектре комплекса валентные колебания аминогруппы остаются неизменными по отношению к свободному лиганду, имея уширенные сигналы с максимумами при 3100 и 3300 см⁻¹. Ацидолиганды в зависимости от их структуры находятся во внутренней и внешней сферах комплексов, образуя нейтральные и катионные комплексы.

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

Анализ дериватограмм комплексов показал, что для всех соединений термическая деструкция органической части молекулы происходит в интервале температур 200°C-650°C. На кривых ДТГА этот процесс отмечен рядом эндо- и экзо-эффектов (рис.6), обусловленных разрывом прежних и образованием новых химических связей.

Исследование термического разложения комплекса [ZnL¹₄(H₂O)₂]SO₄ проводился в интервале температур от 20 до 800 °С. На термогравиграмме комплекса, в области 102-110°C обнаружены эндоэффекты, что соответствует плавлению комплексного соединения. В интервале температур 130-175°C обнаружены экзоэффекты, которые означают, что потеря массы соответствует 2 молям молекул воды и это объясняет что молекулы воды расположены во внутренней сфере комплекса. Результаты термического анализа согласуются с результатами ИК-спектроскопического анализа.

На кривой термогравиграммы (рис.6) в области 175 – 470 °С обнаружены экзоэффекты с потерей массы 59 % (T_{max} = 231,22 °). Эта потеря веса соответствует отщеплению аминогруппы, радикала и некоторых атомов в гетероцикле. Продукт термолиты составляет 16%, что соответствует молекуле ZnO.

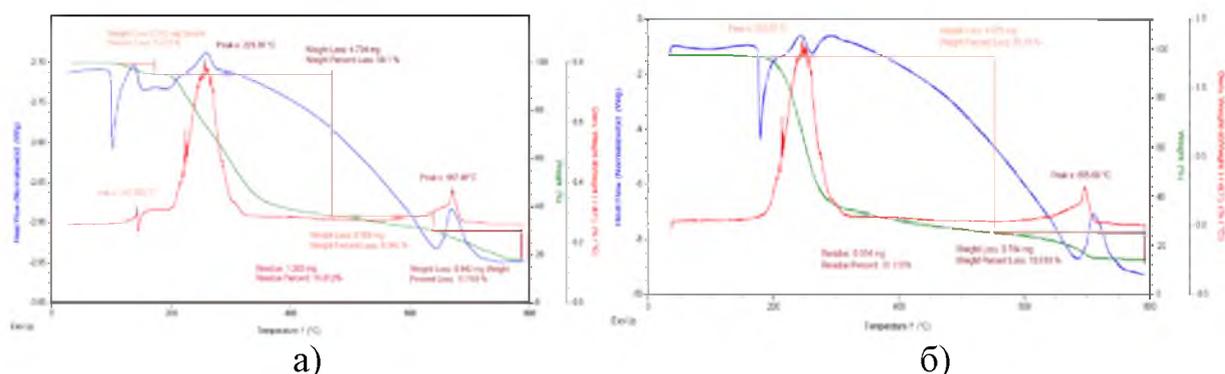


Рис.6. Термогравиграммы комплексов [ZnL¹₂(H₂O)₂]SO₄ (а) и [CuL⁴Cl]Cl (б)

На кривой ДТГА комплекса [CuL⁴Cl]Cl, в области 160 – 180 °С обнаружены эндотермические процессы, соответствующие плавлению комплексного соединения. В интервале температур 190-550 °С показано потеря массы на 70%, которая соответствует удалению органической части в составе комплексного соединения и в качестве продукта термолиты остается CuCl₂ (рис.6). Следует отметить, что в комплексах Cu(II) не обнаружены экзоэффекты, которые соответствуют дегидратации молекулы воды из внутренних или внешних сфер комплексов. Но эти эффекты наблюдались для комплексов Co(II), Ni (II) и Zn. Это свидетельствует о том, что в комплексе Cu(II) не существуют внутри- и внешнесферных молекул воды,

а в составе комплексов Co(II), Ni (II) и Zn содержатся кристаллизационные молекулы воды.

Для более глубокого анализа структуры комплексов был проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого внесены в Кембриджскую базу кристаллографических данных (табл. 3).

Комплексы $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}_3\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$ и $[\text{CuL}_2\text{Br}]\text{Br}$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Координационное число иона металла (Cu) равно пяти и внутренняя сфера содержит четыре молекулы лиганда и один ион ацидолиганда (рис.7). Установлено, что анион, находящийся во внешней сфере комплекса, находится в определенных положениях – осях симметрии четвертого порядка, в результате чего образуются катионные комплексы.

В комплексах (рис. 7, а-е) координационную сферу комплексных полиэдров занимают координированные с центральным ионом (Cu^{2+}) четыре атома азота N^1 четырех гетероциклических лигандов (L^{1-3}) находящиеся в одной координационной плоскости. Между этой плоскостью и общей плоскостью 2-амино-1,3,4-тиадиазольных атомов в молекуле лиганда возникают отклонения от перпендикулярного положения (90°), но плоскость атомов X^1CuN^1 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) расположены практически перпендикулярно к этой плоскости. Таким образом, внутренняя координационная сфера комплекса имеет форму тетрагональной пирамиды: в узлах её основания находятся атомы азота N^1 лигандов, а на вершине пирамиды-анионы хлора Cl^1 или брома Br^1 (рис.7, а-е).

Таблица 3

Основные кристаллографические данные комплексов

Соединение	$[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{CuL}_2\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{CuL}_3\text{Cl}]\text{Cl}$	$[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$
M_r г/моль ⁻¹	771,3	827,3	939,7	860,3
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная
Пр. групп	<i>P4/ncc</i>	<i>P 4/n</i>	<i>P4/ncc</i>	<i>P4/ncc</i>
Z	4	4	4	4
<i>a</i> , Å	12,2510 (6),	12,52591(18)	12,6360(4)	12,4766 (1)
<i>b</i> , Å	12,2510 (6),	12,52591(18)	12,6360(4)	12,4766 (1)
<i>c</i> , Å	20,7522 (15)	11,2906(2)	18,7897(4)	20,9255 (5)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	90	90
γ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> , Å ³	3114.6 (4)	1771.48 (6)	2067,69 (11)	3257,38 (9)
ρ , г/см ³	1,645	1,831	1,509	1,754
Соединение	$[\text{CuL}_2\text{Br}]\text{Br}$	$[\text{CoL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$	$[\text{CoL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	$[\text{Cu}_2\text{L}_3](\text{ClO}_4)_2$
M_r г/моль ⁻¹	916,4	840,9	986,8	845,76
Сингония	Тетрагональная	Моноклиник	Триклинник –	Триклинник
Пр. групп	<i>P4/n</i>	<i>P 2_1/c</i> (14)	<i>PI</i>	<i>P-1</i> (2)
Z	4	4	4	6
<i>a</i> , Å	12,69368 (9)	12,6336(4)	9,2988 (8)	10,17851 (19)
<i>b</i> , Å	12,69368 (9)	11,4472(3)	10,8278 (8)	10,7829 (3)
<i>c</i> , Å	11,35879 (13)	24,8515(10)	11,4119 (10)	15,2031 (2)
α (°)	90	90	89,833 (7)	79,6963 (15)
β (°)	90	90.302	66,696 (8)	84,7212 (13)
γ (°)	90	90	77,887 (7)	66,249 (2)
<i>V</i> , Å ³	1830,24 (3)	3593,96	1027,67 (16)	1502,28 (5)
ρ , г/см ³	1,663	1,554	1,523	1,870

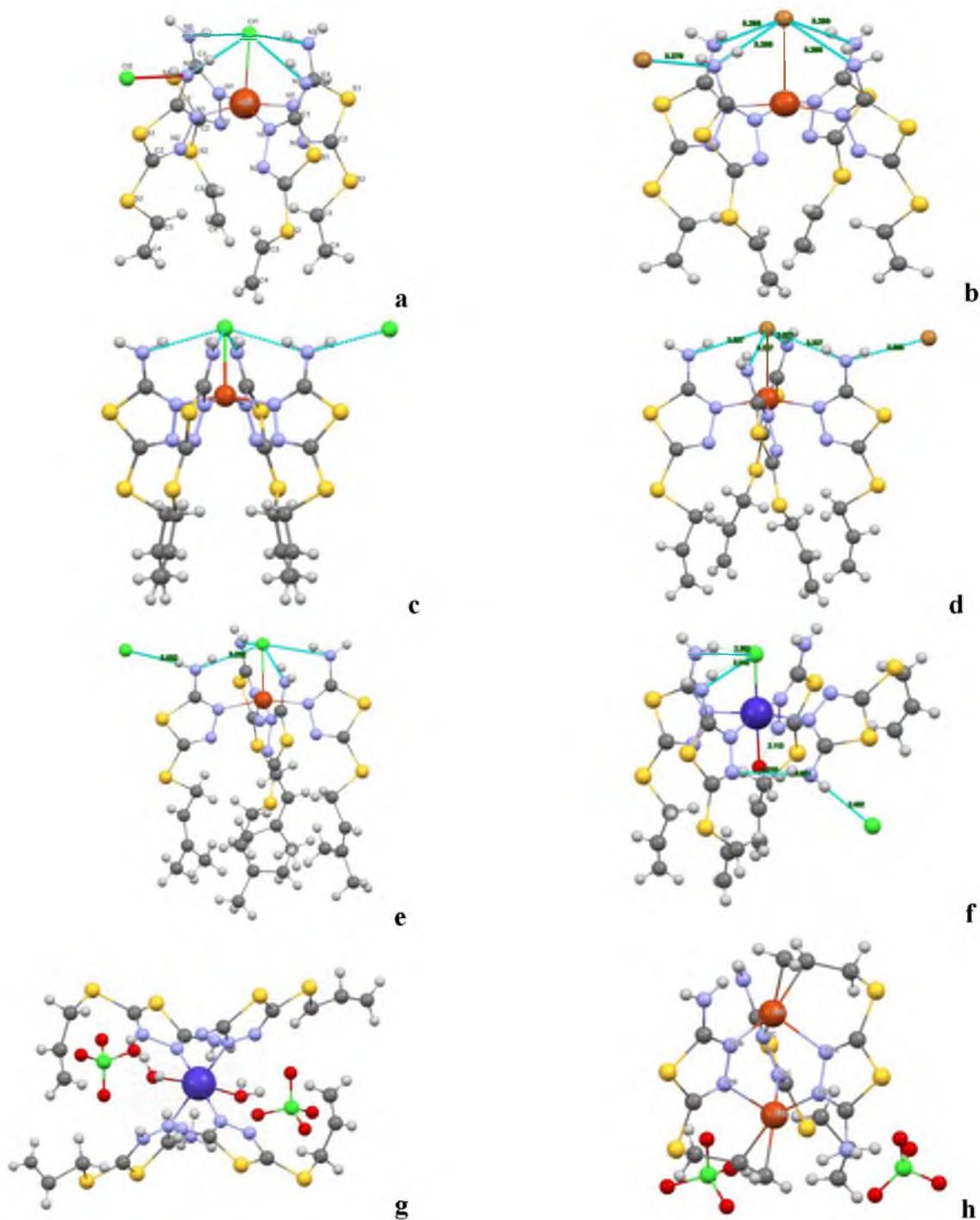


Рис. 7. Кристаллические структуры: a-[CuL¹₄Cl]Cl, b-[CuL¹₄Br]Br, c-[CuL²₄Cl]Cl, d-[CuL²₄Br]Br, e-[CuL³₄Cl]Cl, f-[CoL²₄(H₂O)Cl]Cl, g-[CoL²₄(H₂O)₂](ClO₄)₂, h-[Cu₂L²₃](ClO₄)₂

Кристаллы [CoL²₄(H₂O)Cl]Cl (рис.7, f) имеют октаэдрическую структуру, на вершинах октаэдра расположены ион хлора, молекула воды и четыре атома азота тиadiaзольных колец координированных с центральным атомом кобальта, а один атом хлора расположен на внешней сфере. Длины связей Co-N2A (2.125(7) Å), Co-N2B (2.258(7)Å), Co-N2C (2.188(7)Å) и Co-N2D (2.197(6)) Å в комплексном соединении отличаются друг от друга,

расположением лигандов около центрального атома и наличием водородных связей типа $N^3-H...Cl$ (ВМНС и ММНС). Наличие ВМНС и ММНС приводит к изменению углов связи октаэдра. Например, можно увидеть уменьшение углов связей $84.7(2)$ ($O1-Co1-N2B$) и $86.9(2)$ ($O1-Co1-N2A$) из-за наличия водородных связей $O^1-H^1B...N^1B$, $O^1-H^1A...N^3A$ и увеличение углов связи $96.2(2)^\circ$ ($C11-Co1-N2C$) и $97.4(2)^\circ$ ($C11-Co1-N2D$) из-за наличия межмолекулярных водородных связей $N^3D-H^3DB...Cl^2$, $N^3C-H^3CB...Cl^2$ (рис. 8, b).

Соединение $[CoL^2_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$ имеет ионно-молекулярную структуру, в которой координационная сфера комплексного полиэдра занята четырьмя атомами азота N2 гетероциклического лиганда L^2 , находящего в одной (координационной) плоскости а две вершины октаэдра занимают молекулы воды. Определены длины связей донорных атомов, связанных с центральным атомом $Co-O1$ $2.16(1)\text{\AA}$, $Co-O2$ $2.09(1)\text{\AA}$, $Co-N2A$ $2.15(2)\text{\AA}$, $Co-N2B$ $2.18(2)\text{\AA}$, $Co-N2C$ $2.20(2)\text{\AA}$, $Co-N2D$ $2.13(2)\text{\AA}$ и углы связи $O2-Co1-N2A$ $94.5(6)^\circ$, $O2-Co1-N2B$ $91.7(6)^\circ$, $O2-Co1-N2C$ $85.9(6)^\circ$, $O2-Co1-N2D$ $89.1(7)^\circ$, $N2B-Co1-N2A$ $90.3(7)^\circ$, $N2C-Co1-N2D$ $91.6(7)^\circ$. На основании представленных данных следует, что комплексное соединение имеет искаженную октаэдрическую структуру (рис.7,g). В молекуле кристалла $[CoL^2_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$ увеличивается прочность кристаллической решетки за счет взаимодействия внутренних и межмолекулярных водородных связей.

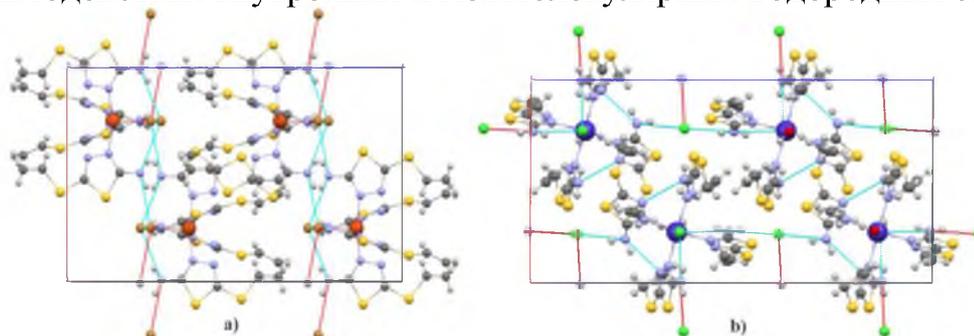
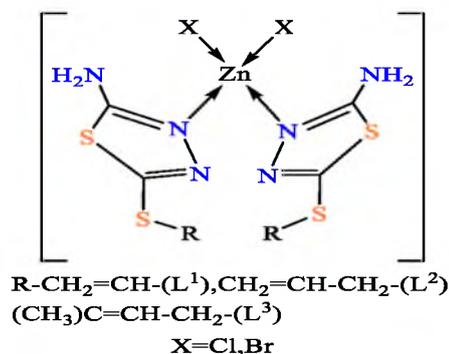
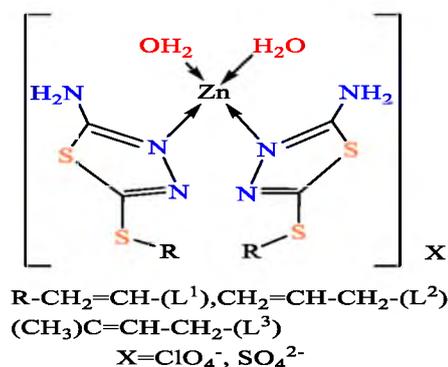
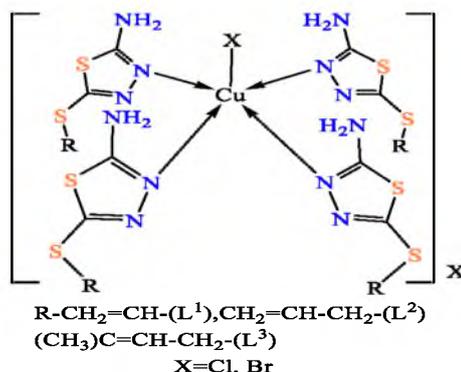
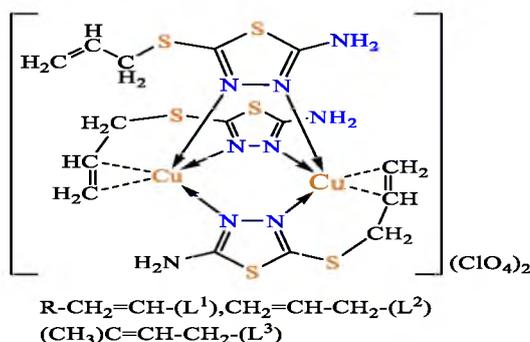
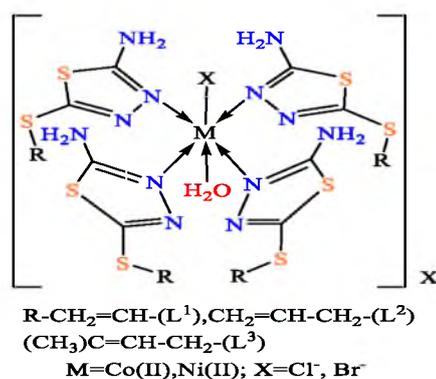
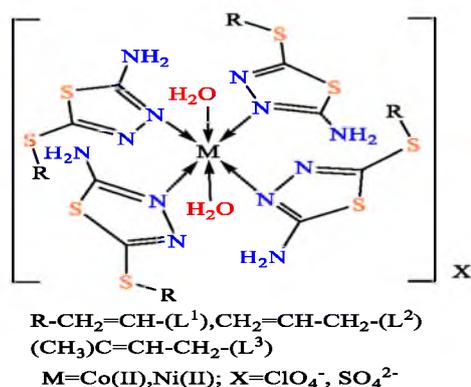


Рис.8. Молекулярная упаковка в кристаллических структурах $[CuL^4_4Br]Br$ (a) и $[CoL^2_4(H_2O)Cl]Cl$ (b)

Кристалл $[Cu_2L^2_3](ClO_4)_2$ представляет собой двухъядерное комплексное соединение, обладающее триклинной сингонией с пространственной группой $P1$. Два атома Cu расположены в центре структуры искаженного тетраэдра, в структуре комплекса две молекулы лиганда L^2 проявляет себя как как π -, σ -мостиковые хелатные лиганды и координируются с атомом меди через $C=C$ связи S-аллильной группы и двумя атомами N1 и N2 1,3,4-тиадиазольного ядра, при этом одна молекула лиганда L^2 координируется только двумя атомами N1 и N2 1,3,4-тиадиазольного ядра выполняя роль σ -мостик хелатного лиганда (рис.7, h). Ионы перхлората находятся во внешней сфере, а катион $[Cu_2(L^2)_3]^{2+}$ и анион ClO_4^- связаны только электростатическими взаимодействиями.

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



Одним из наиболее важных критериев при анализе свойств комплексных соединений являются константы устойчивости. В диссертационной работе методом изомолярных серий найдены соотношения $M:L$ в образовании комплексных соединений ионов $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и Zn с лигандами L^1 , L^2 и L^3 с хлоридами, бромиды, сульфатами и перхлоратами.

Константы устойчивости комплексов рассчитывались методом Бабко. На основании полученных результатов исследования (табл.4) был составлен ряд устойчивости комплексных соединений и установлено, что устойчивость комплексов возрастает в ряду $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Сравнение значений констант устойчивости показывает, что константа устойчивости комплексного соединения $Cu_2L^3_3](ClO_4)_2$ оказалась выше, чем у других комплексов.

В работе изучены ростстимулирующие свойства, а также ингибирующая, фунгицидная и антимикробная активности некоторых комплексных соединений.

По результатам исследования ростстимулирующей активности синтезированных комплексных соединений $[CuL^1_4Cl]Cl$, $[CuL^2_4Cl]Cl$

Таблица 4

Результаты определения констант устойчивости комплексов методом разбавления Бабко (на примере L³)

Соединение	M:L	$\lambda_{(HM)}$	C _{M1}	A ₀	C _{M2}	A ₁	K _{неуст.}	K _{уст.}
[Co L ³ ₄ Cl(H ₂ O)]Cl	1:4	593	0,0012	0,034	0,0006	0,03297	1,87·10 ⁻⁵	5,35·10 ⁴
[Co L ³ ₄ Br(H ₂ O)]Br	1:4	548	0,0017	0,0194	0,00085	0,0189	1,92·10 ⁻⁵	5,2·10 ⁴
[Co L ³ ₄ (H ₂ O) ₂]SO ₄	1:4	486	0,0015	0,0366	0,00075	0,0362	3,04·10 ⁻⁶	3,29·10 ⁵
[Co L ³ ₄ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₄	1:4	554	0,0028	0,0486	0,0014	0,0482	3,22·10 ⁻⁶	3,1·10 ⁵
[Ni L ³ ₄ Cl(H ₂ O)]Cl	1:4	551	0,0025	0,034	0,00125	0,0337	3,3·10 ⁻⁶	3,03·10 ⁵
[Ni L ³ ₄ Br(H ₂ O)]Br	1:4	587	0,0011	0,0292	0,00055	0,02876	4,24·10 ⁻⁶	2,36·10 ⁵
[Ni L ³ ₄ (H ₂ O) ₂]SO ₄	1:4	593	0,00316	0,0651	0,00158	0,06476	1,46·10 ⁻⁶	6,85·10 ⁵
[Ni L ³ ₄ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	1:4	601	0,0013	0,0516	0,00065	0,0511	2,03·10 ⁻⁶	4,92·10 ⁵
[Cu L ³ ₂ Cl]Cl	1:4	736	0,0038	0,0754	0,0019	0,07536	1,81·10 ⁻⁸	5,52·10 ⁷
[Cu L ³ ₄ Br]Br	1:4	740	0,0016	0,0467	0,0008	0,04665	3,11·10 ⁻⁸	3,21·10 ⁷
[Cu L ³ ₄ (SO ₄)]	1:4	747	0,0038	0,0753	0,0019	0,07512	3,68·10 ⁻⁷	2,71·10 ⁶
[Cu ₂ L ³ ₃](ClO ₄) ₂	2:3	657	0,0014	0,0372	0,0007	0,03718	6,87·10 ⁻⁹	1,45·10 ⁸
[ZnL ³ ₂ Cl ₂]	1:2	382	0,0033	0,0628	0,00155	0,06265	3·10 ⁻⁷	3,33·10 ⁶
[Zn L ³ ₂ Br ₂]	1:2	393	0,0036	0,075	0,0018	0,0747	9,78·10 ⁻⁷	1,02·10 ⁶
[Zn L ³ ₂ (H ₂ O) ₂]SO ₄	1:2	426	0,001	0,0436	0,0005	0,0432	1,43·10 ⁻⁶	7·10 ⁵
[Zn L ³ ₂ (H ₂ O) ₂](ClO ₂) ₂	1:2	411	0,0023	0,0526	0,00115	0,05182	1,47·10 ⁻⁶	6,8·10 ⁵

и [CoL²₄Cl(H₂O)]Cl был проведен первичный скрининг на семенах сорта пшеницы “Бунёдор” из однодольных растений и сорта “Орзу” огурцов из двудольных растений. С целью определения оптимальной концентрации исследуемых соединений приготовлены растворы с концентрацией 0.1%, 0.01%, 0.001%, 0.0001%, 0.00001%. В качестве эталона использовался препарат-стимулятор “Silk”, а в качестве гербицида - “Sinkor ultra”, контрольные семена пшеницы замачивали в дистиллированной воде. Согласно полученным данным, наибольшую эффективность показали соединения [CuL¹₄Cl]Cl и [CuL²₄Cl]Cl в концентрациях в пределах 0,001%-0,00001%. Всхожесть семян у пшеницы составила (90,5% -99,5%). Под влиянием комплекса [CoL²₄Cl(H₂O)]Cl всхожесть семян показала относительно низкий результат (85,0%).

В дальнейшей работе соединение ААТ (2-амино-5-аллилтио-1,3,4-тиадиазол) был изучен в качестве ингибитора коррозии, 5% - ный спиртовой раствор соединения образовывал антикоррозийное покрытие на поверхности металлов в кислой и щелочной средах. Сравнение данных опытно-промышленных испытания разработанного ингибитора коррозии с существующими ингибиторами отечественных и зарубежных марок показала положительные результаты - защитный эффект равен 87-90%. Чтобы защитить железо и его сплавы от коррозии, группы CH₂=C- и -S-C=N- в молекуле лиганда взаимодействуют с атомами на поверхности железных конструкций, образуя защитное покрытие. Новое изученное антикоррозионное соединение ААТ является конкурентоспособным ингибитором коррозии в качестве экспортного заменителя. Соединение 2-амино-5-аллилтио-1,3,4-тиадиазол было испытано в

электрохимической лаборатории отдела технического контроля ООО “Мубаракский газоперерабатывающий завод” и рекомендовано для применения в качестве ингибитора, обеспечивающего высокую степень защиты поверхности стали-20 от воды и других агрессивных ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезировано 48 новых комплексных соединений лигандов L^1 , L^2 , L^3 с солями Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} , показано образование тридентатно связанного двухядерного комплекса в соотношении M:L 2:3 с перхлоратом меди(II), монодентатно связанных одноядерных комплексов с цинком в соотношении 1:2 и в остальных металлокомплексах в соотношении 1:4.

2. С помощью квантово-химических расчетов с использованием программы Gaussian 09W методом DFT были рассчитаны электронные, геометрические структуры, энергетические параметры и показано вероятность теоретических координационных центров лигандов, а также показано, что в металлокомплексах образуется связь через атом азота триадиазольного кольца находящегося в α -положении к NH_2 – группе.

3. Впервые методом рентгеноструктурного анализа установлены структуры новых биядерно-тетраэдрического $[Cu_2L^2_3](ClO_4)_2$, тетрагонально-пирамидальных $[CuL^1_4Cl]Cl$, $[CuL^1_4Br]Br$, $[CuL^2_4Cl]Cl$, $[CuL^2_4Br]Br$, $[CuL^3_4Cl]Cl$ и октаэдрических $[CoL^2_4(H_2O)Cl]Cl$, $[CoL^2_4(H_2O)_2](ClO_4)_2$ комплексов и кристаллографические данные соединений $[CuL^1_4Br]Br$ (2388185), $[CuL^2_4Br]Br$ (2341909) включены в международную базу Cambridge Crystallographic Data Center.

4. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что в комплексах меди из-за влияния стереохимических и электронных эффектов, удлинения связей металл-ацидолиганд вследствие эффекта Яна-Теллера, образуются комплексы с sp^3d -гибридизацией, координационным числом центрального атома 5 и тетрагонально-пирамидальным строением.

5. Изучена устойчивость синтезированных комплексных соединений в растворе и термическом состоянии, по результатам анализа показано, что комплексы по сравнению с лигандами более термически устойчивы, а также устойчивость синтезированных комплексных соединений в растворе увеличивается в ряду $Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$, что соответствует ряду Ирвинга-Уильямса.

6. При изучении влияния соединений $[CuL^1_4Cl]Cl$, $[CuL^2_4Cl]Cl$ на всхожесть семян пшеницы было показано, что стимулирующие свойства в комплексах составляют 90,5% -99,5%, а также соединение ААТ рекомендовано в ООО “Мубаракский газоперерабатывающий завод” в качестве ингибитора, образующий тонкий защитный слой на поверхности металла, обеспечивающий высокую степень защиты поверхности “стали-20” от воды и других агрессивных ионов.

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

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

ATASHOV AZIZ

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX
COMPOUNDS OF SOME 3d-METALS WITH 2-AMINO-5-MERCAPTO-
1,3,4-THIADIAZOLE 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 B2023.2.PhD/K612.

The dissertation has been carried out at 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 and on the website of «ZiyoNET» information educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor:

Kadirova Shakhnoza

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents:

Kadirova Zukhra

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Abdullayeva Zubayda

PhD, associate professor

Leading organization:

Tashkent state pharmaceutical institute

The defense of the dissertation will take place on 16 - november 2024 at 9⁰⁰ 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).

The dissertation can be reviewed at the Information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number 120). (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 30-october 2024 year.

(protokol at the registr № 26 dated 29-october 2024 year)



Z.A. Smanova
of the Scientific Council on the
awarding of Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor



N.Kh. Kutlimurotova
Scientific Secretary of the Scientific Council on the
Awarding of Scientific Degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor



Sh.Sh. Daminova
Chairman of the Scientific Seminar Council
for the awarding of 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 metal complex compounds of Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn salts with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole derivatives.

The object of research work are derivatives of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole, their complex compounds with salts of 3d-metals: cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc.

The scientific novelty of the research work is in follows:

48 new neutral and cationic complex compounds of chloride, bromide, sulfate, perchlorate salts of cobalt (II), nickel (II), copper (II) and zinc with heterocyclic ligands derivatives of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole of the composition M:L, 1:2 in complex compounds with zinc, 2:3 with copper (II) perchlorate and 1:4 with Co (II), Ni (II), Cu (II) cations were synthesized for the first time.

the electronic structure and the preferred coordination center of the thiadiazole ring with 3d-metal ions were determined by quantum-chemical calculations; spectral and structural methods have established that, depending on the nature and size, acido ligands (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , ClO_4^-) participate in intermolecular interactions and can be located both outer-sphere (perchlorate, sulfate) and inner- and outer-sphere (chloride, bromide, sulfate);

for the first time, single crystals of complex compounds of the composition $\text{Cu}_2\text{L}^2_3(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CuL}^3_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ were obtained and the spatial structures of tetrahedral binuclear, tetragonal-pyramidal and octahedral complexes were established by X-ray structural analysis;

structurally established that in copper complexes, due to the influence of stereochemical and electronic effects, elongation of metal-acidoligand bonds due to the Jahn-Teller effect, complexes with sp^3d hybridization, coordination number of the central atom of 5 and tetragonal-pyramidal structure are formed; an increase in the stability of complex compounds in solution in the series $\text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ was determined, which corresponds to the Irving-Williams series.

Implementation of the research results:

optimal conditions for the synthesis of complex compounds of 3d metals - Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn with derivatives of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole were determined;

the spatial structures and all crystallographic parameters of the obtained compounds have been proven – L^1 , L^3 , $[\text{Cu}_2\text{L}^2_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$, $[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CoL}^2_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{CuL}^3_4\text{Cl}]\text{Cl}$ and compounds L^3 (2388418), $[\text{CuL}^1_4\text{Br}]\text{Br}$ (2388185), $[\text{CuL}^2_4\text{Br}]\text{Br}$ (2341909) have been included in the international crystallographic database Cambridge Crystallographic Data Center;

specificity has been revealed (established) in the dependence of the coordination of acido and heterocyclic ligands, the nature of the central ion, the type of compound, the physicochemical properties of the synthesized new complexes and the anticorrosive inhibitory activity of the ligand;

AAT compound is recommended as an inhibitor for the formation of a thin protective layer on the metal surface, and this layer provides a high degree of protection of the surface of “steel-20” from water and other aggressive ions; it has been established that the effect of complex compounds $[\text{CuL}^1_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}^2_4\text{Cl}]\text{Cl}$ on the germination of wheat seeds is 90.5% -99.5%.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references and appendices. The volume of the dissertation is 120 pages.

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

I bo'lim (I часть; part I)

1. Аташов А.К., Торамбетов Б.С., Узакбергенова З.Д., Хожабаева Ф.А., Мавлонова Ш.Р., Кадилова Ш.А. Синтез и исследование структуры пятикоординационного комплекса бромида Cu(II) с 2-амино-5-(3-аминопропилтио)-1,3,4-тиадиазолом // *Universum: Химия и биология*. – Москва, 2022. – № 10 (100). – С. 26-33 (02.00.00. № 2).

2. Аташов А.К., Зиятов Д., Киньшакова Е., Торамбетов Б., Кадилова Ш.А. Синтез и исследование комплексных соединений некоторых 3d-металлов с 2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазолом // *Вестник НУУз*. – Т., 2023. – № 3/2. – С. 255-260 (02.00.00. № 12).

3. Зиятов Д., Аташов А., Киньшакова Е., Торамбетов Б., Кадилова Ш. Синтез и исследование координационных соединений нитратов цинка и меди с 5-ацетиламино-2-тиоэтил-1,3,4-тиадиазолом // *Вестник НУУз*. – Т., 2023. – № 3/2. – С. 366-369 (02.00.00. № 12).

4. Atashov A.K., Allaniyazov M.D., A'zamova M.D., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 2-Amino-5-preniltio-1,3,4-tiadiazol va Cu (II) xlorid asosida kompleksining sintezi hamda tuzilishini o'rganish // *Композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали*. – Т., 2024. – № 4. – Б. 64-67 (02.00.00. № 4).

5. Atashov A., Azamova M., Ziyatov D., Uzakbergenova Z., Torambetov B., Holczbauer T., Kadirova S. Synthesis, crystal structure and Hirshfeld surface analysis of bromidotetrakis [5-(prop-2-en-1-ylsulfanyl)-1, 3, 4-thiadiazol-2-amine-κN3] copper (II) bromide // *Acta Crystallographica Section E*, 2024. V. 80. – №. 4. – P. 408-412.

II bo'lim (II часть; part II)

6. Atashov A., Allaniyazov M., Torambetov B., Kadirova Sh. 2-amino-5-(2-aminoethyltio)-1,3,4-tiadiazol molekulasining kvant-kimyoviy hisoblash natijlari / *Ўзбекистон Миллий университети талабалар ва тадқиқотчиларнинг илмий конференцияси*. – Тошкент, 2022. – Б. 160-161.

7. Atashov A.K., Matmuratova Z.I., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 2-amino-5-(3-aminopropiltio)-1,3,4-tiadiazol molekulasining kvant kimyoviy hisoblash natijlari / Академик А.Ф.Фаниев ва академик Н.А.Парпиев хотирасига бағишланган “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Термиз, 2022. 19-21 май. – Б. 502-504.

8. Кадилова Ш.А., Торамбетов Б.С., Аташов А.К., Узакбергенова Ф.П., Каражанова Ш.Д. Синтез и изучение методом рса комплекса 1,10-фенантролино-трис(2-амино-5-метилтио-1,3,4-тиадиазол)меди (II) нитрат / Академик А.Ф.Фаниев ва академик Н.А.Парпиев хотирасига бағишланган “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб

муаммолари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Термиз, 2022. 19-21 май. – Б. 435-437.

9. Atashov A.K., Qarajanova Sh.D., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 2-amino-5-(3-aminopropiltio)-1,3,4-tiadiazol bilan Cu (II) bromidning pentakoordinatsiyalangan kompleksining sintezi va tuzilishini o‘rganish / “Кимёнинг ривожиди фундаментал, амалий тадқиқотлар ва уларнинг истиқболлари” мавзусидаги Республика илмий-амалий конференцияси. – Тошкент, 2022. 22-23 сентябрь. – Б. 229-231.

10. Аташов А.К., Курбанбаева Г.К., Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А. Синтез и изучение методом РСА комплекса 1,10-фенантролино-трис(2-амино-5-этилтио-1,3,4-тиадиазол) меди (II) нитрат / Сборник научных трудов XIX Международной конференции. – Туапсе, 2022. 18-23 сентября. – С. 205.

11. Batirbay Torambetov, Aziz Atashov, Gulmira Uzaqbergenova, Iqbola Bahramova, Shakhnoza Kadirova. A five-coordinated complex of copper chloride with 2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole / “Modern problems of theoretical and experimental chemistry” international conference. – Baku, 2022. 29-30 sep. – P. 347-348.

12. Atashov A., Matmuratova Z., Ziyatov D., Torambetov B., Kadirova Sh. Synthesis and study by method SC-XRD of the complex 1,10-phenanthroline-tris(2-amino-5-ethylthio-1,3,4-thiadiazole) copper(II) nitrate / “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusida Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Buxoro, 2022. 22-23-dekabr. – B. 54-55.

13. Аташов А.К., Сабурова Р.Р., Зиятов Д.А., Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А. Синтез и исследование структуры пятикоординационного комплекса бромида Cu(II) с 2-амино-5-(3-аминопропилтио)-1,3,4-тиадиазолом / “Koordinatsion birikmalar kimyosining hozirgi zamon muammolari” mavzusidagi Xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to‘plami. – Buxoro, 2022. 22-23-dekabr. – B. 56-57.

14. Atashov A.K., Hojabaeva G.A., Torambetov B.S., Uzaqbergenova Z.D., Kadirova Sh.A. 2-amino-5-(aliltio)-1,3,4-tiadiazolning cu (II) perxlorat penen π-kompleks birikpesiniń sintezi / Республика илмий-амалий конференция материаллари тўплами. – Нукус, 2023. 13-март. – Б. 21-23.

15. Atashov A.K., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 2-amino-5-alliltio-1,3,4-tiadiazolning kobalt(II) va mis(II) ionlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarini IQ-spektroskopik o‘rganish / “Табий фанларнинг долзарб масалалари” мавзусидаги IV Халқаро илмий-назарий анжуман материаллар тўплами. – Нукус, 2023. 13-май. – Б. 272-274.

16. Abdumalikova M.D., Atashov A.K., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 2-amino-5-merkaptio-1,3,4-tiadiazol asosida vinil va prenil hosilalarining sintezi / “Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана”. – Ташкент, 2023. 16-17 ноябрь. – С. 462-463.

17. Atashov A.K., Xalmuratova M.T., Saburova R.R., A‘zamova M.D., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 2-Amino-5-preniltio-1,3,4-tiadiazol asosida Cu (II) xlorid kompleksining spektroskopik tahlili / Материалы Республиканской

научно-практической конференции “Достижения и перспективы супрамолекулярной химии”. – Ташкент, 2024. – Б. 283-285.

Avtoreferat “O‘zMU xabarlari” tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi.

