

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

O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

KINSHAKOVA YEKATERINA VYACHESLAVOVNA

**AYRIM 3d-METALLARNI 5-METIL-1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOLNING
YANGI HOSILALARI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARINING
SINTEZI VA TADQIQIQTI**

02.00.01- Noorganik kimyo

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

Toshkent -2025

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

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

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

Kinshakova Yekaterina Vyacheslavovna

Айрим 3d-metallarni 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiolning yangi hosilalari bilan kompleks birikmalarining sintezi va tadqiqoti. 3

Киньшакова Екатерина Вячеславовна

Синтез и исследование комплексных соединений некоторых 3d-металлов с новыми производными 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола. . . 21

Kinshakova Ekaterina Vyacheslavovna

Synthesis and research of complex compounds of some 3d-metals with new derivatives of 5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-thiol. 41

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works. 45

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

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

KINSHAKOVA YEKATERINA VYACHESLAVOVNA

**AYRIM 3d-METALLARNI 5-METIL-1,3,4-TIADIAZOL-2-TIOLNING
YANGI HOSILALARI BILAN KOMPLEKS BIRIKMALARINING
SINTEZI VA TADQIQIQTI**

02.00.01- Noorganik kimyo

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

Toshkent -2025

Falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi mavzusi O‘zbekiston Respublikasi Oliy ta’lim, fan va innovatsiyalar vazirligi huzuridagi Oliy attestatsiya komissiyasida B2025.2.PhD/K965 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya O‘zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uchta tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume)) Ilmiy kengash veb-sahifasida (www.ik-kimyo.nuu.uz) va “ZiyoNET” axborot ta’lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Kadirova Shaxnoza Abduxalilovna
kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponenlar:

Kadirova Zuxra Chingizovna
kimyo fanlari doktori, professor

Uzoqbergenova Zamira Dosnazarovna
kimyo fanlari nomzodi, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Toshkent farmatsevtika instituti

Dissertatsiya himoyasi O‘zbekiston Milliy universiteti huzuridagi ilmiy darajalar beruvchi DSc.03/30.12.2019.K.01.03 raqamli Ilmiy kengashning 2025-yil “22” avgust soat 10⁰⁰ dagi majlisida bo‘lib o‘tadi (Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (+99871) 227-12-24, faks: (+99824) 246-02-24; E-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ 128 raqami bilan ro‘yxatga olingan). Manzil: 100174, Toshkent, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: +99871 227-12-24.

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil “12” avgust kuni tarqatildi.
(2025-yil “11” avgust 14- raqamli reyestr bayonnomasi).

Z.A. Smanova

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

N.X. Qutlimurotova

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

Sh.Sh. Daminova

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

KIRISH (fan doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda turli xil geteroatomlar saqlagan ligandlarning oraliq metallar bilan hosil qilgan kompleks birikmalarni sintez qilishga katta e'tibor qaratilmoqda. Bunday metallokomplekslar tibbiyotda: biologik faol moddalar, antioksidantlar va o'smaga qarshi preparatlar, qishloq xo'jaligida: o'simliklarning o'sishi va rivojlanishini rag'batlantiruvchi moddalar, fotokimyovo optikada: fotosensibilizatorlar va bo'yoqlar, sanoatda: turli xil qo'shimchalar va korroziya ingibitorlar sifatida keng qo'llaniladi. Ayniqsa bunday kompleks birikmalar katalitik faollikka egaligi tufayli muhim amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda katalitik faolligi yuqori bo'lgan metallokompleks birikmalardan nozik organik sintez, polimerlanish, oksidlanish va qaytarilish jarayonlarida qo'llash bo'yicha katta ilmiy tadqiqotlar olib borilmoqda. Ayniqsa, biokimyoviy jarayonlarni identifikatsiyalash uchun qo'llaniladigan sintetik fluoressent oqsillarni samarali sintez qilishda katalitik xossalari yuqori bo'lgan kompleks birikmalarning nazariy asoslarini, tasir mexanizmlarini aniqlash muhim o'rin tutadi. Shuning uchun 3d-metallarning tiadiazol hosilalari asosida metallokompleks birikmalarini sintez qilsih, tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy hamda biologik xossalarini aniqlash katta ilmiy ahamiyat kasb etadi.

Respublikamizda O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son "2022-2026-yillarga mo'ljallangan yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni ijrosini ta'minlash maqsadida, kompleks birikmalarni sintez qilish, xossalarini o'rganish va turli sohalarda qo'llash, analitik kimyo va tibbiyotdan tortib, sanoat va qishloq xo'jaligigacha bo'lgan yo'nalishlarda muqaddam qo'yilgan poydevorga tayangan holda zamonaviy tadqiqot yo'nalishlarini rivojlantirish bo'yicha ishlar olib borilmoqda. Xususan, biologik faol birikmalarni yaratish bo'yicha mazkur ishlar Strategiyada belgilangan "farmatsevtika sanoati mahsulotlari ishlab chiqarish hajmini 3 barobarga oshirish va ichki bozorni mahalliy dori vositalari bilan ta'minlash darajasini 80 foizga yetkazish" vazifasini hal etishga qaratilgan.

Ushbu dissertatsiya ishi O'zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022-yil 28-yanvardagi PF-60-son "2022-2026-yillarga mo'ljallangan Yangi O'zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to'g'risida"gi Farmoni, 2018-yil 25-oktyabrdagi PQ-3983-son "O'zbekiston Respublikasi kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi, 2019-yil 3-apreldagi PQ-4265-son "Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi, 2021-yil 13-fevraldagi PQ-4992-son "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 Qarorlari hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me'yoriy-huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishga ushbu dissertatsiya tadqiqoti muayyan darajada xizmat qiladi.

Tadqiqotning respublika fan va texnologiyalari rivojlanishi 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. Tiadiazol hosilalari va o‘tish metall ionlari asosidagi komplekslarning sintezi, ularning tarkibi, tuzilishi, termik barqarorligi, reaksiya va biologik faolligi, shuningdek qo‘llanilishi jahon olimlari - L.G. Lavrenova, V.A. Neverov, V.N. Byushkin, Singh R.K., Bharty M.K., Wang L., Chen Y.Y., Slyvka Y.I. va boshqalarning ilmiy izlanishlarida o‘z aksini topgan.

Respublikamizda tibbiyot, qishloq xo‘jaligi va sanoatning boshqa sohalarida qo‘llaniladigan bir qator biologik faol kompleks birikmalarni sintez qilishda akademiklar N.A.Parpiyev va B.T. Ibragimov boshchiligidagi ilmiy maktab, professorlar X.T.Sharipov, B.V.Umarov, A.A.Shabilolov, T.A.Azizov, O.F.Xodjayev, X.X.Xakimov, X.X.To‘rayev, Sh.A.Kadirova, Z.Ch.Kadirova, Sh.Sh.Daminova va ularning shogirdlari katta hissa qo‘shganlar.

Shu bilan birga, adabiyotlar tahlili shuni ko‘rsatadiki, oraliq metallar tuzlarining geterotsiklik ligandlar bilan komplekslarini tahlil qilish bo‘yicha keng ko‘lamli tajribalar natijalari mavjudligiga qaramay, 3d-metallarning merkaptotiadiazol hosilalari bilan metallokomplekslari yetarlicha o‘rganilmagan. Shuning uchun 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol hosilalari asosida kompleks birikmalarni sintez qilish va ularning fizik-kimyoviy xossalari va biologik faolliklarini o‘rganish alohida ilmiy qiziqish uyg‘otadi.

Dissertatsiya mavzusining dissertatsiya bajarilgan oliy ta‘lim muassasasining ilmiy tadqiqot ishlari bilan bog‘liqligi. Dissertatsiya tadqiqoti O‘zbekiston Milliy universitetining ilmiy tadqiqot rejasiga muvofiq “Aromatik va geterotsiklik birikmalar asosida yangi biologik faol kompleks birikmalar sintezi” mavzusidagi ilmiy tadqiqot yo‘nalishi doirasida bajarilgan.

Tadqiqotning maqsadi Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} va Zn^{2+} tuzlarining 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol hosilalari bilan kompleks birikmalarini sintez qilish, tuzilishi va xossalari aniqlashdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari:

5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol hosilalarini sintez qilish, ularning tuzilishini tasdiqlash va reaksiya qobiliyatini kvant-kimyoviy va fizik-kimyoviy usullar bilan aniqlash;

Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} va Zn^{2+} tuzlarining sintez qilingan ligandlar bilan kompleks birikmalarini sintez qilish;

olingan koordinatsion birikmalarning tarkibi, tuzilishi va xossalari zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilish va bog‘liqligini aniqlash;

sintez qilingan komplekslarning elektron tuzilishini, energetik va geometrik parametrlarini, shuningdek, reaksiya qobiliyatini zamonaviy kvant-kimyoviy usullar bilan aniqlash;

sintez qilingan kompleks birikmalarning biologik faolligi va qo‘llash imkoniyatlarini baholash.

Tadqiqotning obyekti sifatida [(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il)sulfanil]sirka kislotasi (L^1), 2,2’-sulfanediilbis(5-metil-1,3,4-tiadiazol) (L^2), 5-metil-2-[(1,3-tiazol-

2-il)sulfanil]-1,3,4-tiadiazol (L^3), ularning kobalt(II), nikel(II), mis(II) va rux tuzlari bilan kompleks birikmalari olingan.

Tadqiqotning predmeti 3d-metallarning geterotsiklik ligandlar bilan kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, individualligi, fizik-kimyoviy va biologik xossalarini o'rganishdan iborat.

Tadqiqotning usullari. Tadqiqot usullari sifatida energiya dispersiyali rentgen tahlil bilan skanerlash elektron mikroskopiyasi (SEM-EDX), element tahlil, konduktometriya, termogravimetrik va differensial termik tahlil (TG/DTA), rentgen strukturaviy tahlil (RSA), infraqizil (IQ), Raman va yadro magnit rezonans (YMR) spektroskopiyasi, diffuz qaytarish elektron spektroskopiyasi (DQES), zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlar hamda biologik faollikni aniqlash usullari qo'llanildi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor yangi 5-metil-2-[(1,3-tiazol-2-il)sulfanil]-1,3,4-tiadiazol geterosiklik ligandi hamda Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn(II) tuzlari asosida 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol hosilalari bilan 23 ta yangi kompleks birikmalar sintez qilingan va ularning tarkibi metall:ligand nisbati 1:2 va 3:2 bo'lgan 13 ta neytral, 8 ta kationli va 2 ta polimer tuzilishli ekanligi aniqlangan;

ilk bor ligandlarning koordinatsiyalanish xususiyati elektron zichlikning qayta taqsimlanishi bilan bog'liqligi aniqlanib, L^1 uchun karboksil guruhining kislorodi orqali monodentat koordinatsiyalanish, L^2 va L^3 uchun esa ekzotsiklik oltingugurt atomiga nisbatan β -holatda joylashgan geterohalqalarning azot atomlari orqali metall bilan barqaror olti a'zoli xelat halqalarini hosil qilgan holda bidentat xelatlanish kuzatilgan;

ilk bor RSA usuli yordamida dimerlangan gidroksloridli ligand L^1 va L^3 , oktaedrik komplekslar $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ va $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$, tetragonal-piramida geometriyaga ega monoyadroli $[[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ va biyadroli $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ polimer komplekslar, shuningdek uch yadroli komplekslar $[Cu_3L^2_2Cl_6]$ va $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ tuzilishlari aniqlangan;

komplekslarning termik va termodinamik barqarorligi ularning tuzilish xususiyatlari hamda markaziy ionning elektron konfiguratsiyasiga bog'liq holda $Zn < Co < Ni < Cu$ qatorida barqarorlikning aniq qonuniyat asosida ortib borishi bilan yaqqol namoyon bo'lgan, bunda rux komplekslarining barqarorligi pastligiga kristall maydon barqarorlanish energiyasining nolga tengligi va sterik kuchlanish ta'sir qilishi bilan izohlangan;

sintez usuliga bog'liq holda gidratlangan va polimerlangan $[CuL^1_2(H_2O)_4]$, $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ va $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ izomerlarining hosil bo'lishi aniqlangan;

ilk bor uch yadroli $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleksining yashil fluoressent oqsil (GFP) analogini sintez qilishdagi yuqori katalitik faolligi, o'ziga xosligi va tanlovchanligi uning Yan-Teller effekti, elektron almashinuv o'zaro ta'sirlari va organik ligandning moslashuvchanligi kabi omillarning murakkab ta'siriga asoslangan noyob ko'priksimon arxitekturasi bevosita natijasi ekanligi aniqlangan, bu holat kompleksga Lyuis kooperativ kislotasi sifatida ishlash va reagentlarning

sinergetik faolligini ta'minlash imkonini berib, mahsulot unumini oshirgan va bu tizim an'anaviy bir markazli katalizatorlardan tubdan farq qilishi isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

L^2 va L^3 ligandlarini sintez qilishning yangi usullari ishlab chiqilgan, shuningdek, Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn ionlarining L^{1-3} ligandlari bilan kompleks hosil qilishning eng maqbul sharoitlari aniqlangan;

sintez qiingan birikmalar $(C_5H_6N_2O_2S_2)_2 \cdot HCl$, L^2 , L^3 , $[CoL^1_2(H_2O)_4]$, $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$, $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$, $[Cu_3L^2_2Cl_6]$, $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ va $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ ning fazoviy tuzilishi va barcha kristallografik ko'rsatkichlari isbotlangan, ulardan L^3 (2443589), $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ (2408680), $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) va $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) birikmalari Cambridge Crystallographic Data Center xalqaro kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan;

sintez qilingan yangi kompleks birikmalarning tarkibi va tuzulishiga xos xususiyatlari, ya'ni birikma turi, markaziy ion tabiati hamda akva-, atsido- va geterotsiklik ligandlarning koordinatsiyalanish qobiliyati ularning biologik va katalitik faolligiga ta'sir etishi aniqlangan;

CSIR-NCL (Hindiston) laboratoriyasida olib borilgan tadqiqotlar natijasida $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleksi GFP birikmalari sintezini katalizlash uchun o'ziga xos xususiyatlar va selektivlikni namoyon qilishi, shuningdek, yakuniy mahsulot unumini oshirishi aniqlangan;

$[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleksining *Bacillus subtilis*ga, shuningdek $[CoL^3_2Cl_2]$ va $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ komplekslarining *Staphylococcus aureus* va *Escherichia coli* ga nisbatan yuqori antibakterial faolligi (nazorat antibiotiklaridan yuqori) aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining ishonchligi element, SEM-EDX, konduktometrik, TG/DTA va RSA tahlillar, YAMR-, IQ-, Raman- va DQE-spektroskopiyasi kabi zamonaviy tadqiqot usullari, shuningdek, modifikatsiyalangan "agar chuqurchalariga diffuziya" usulidan foydalangan holda antimikrob faollikni skrining qilish bo'yicha kvant-kimyoviy hisoblashlar va in vitro tadqiqotlar bilan isbotlangan. Barcha xulosalar tajriba natijalari asosida chiqarilgan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Tadqiqot natijalarining ilmiy ahamiyati Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn xlorid, nitrat va sulfat tuzlarining 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol merkaptos hosilalari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlarini aniqlash, geterotsiklik ligandlar donor atomlarining raqobatbardoshligi, metall ionlari, akva- va atsidoligandlar tabiatining kompleks birikmalar tarkibi va tuzulishiga ta'sirini zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari orqali o'rganish bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati L^3 (2443589), $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ (2408680), $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) va $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) birikmalarining kristallografik ma'lumotlari Kembrij xalqaro ma'lumotlar bazasiga kiritilganligi, GFP birikmalari sintezi uchun spetsifik va selektiv katalizator yaratilganligi bilan va *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* va *Escherichia coli* ga nisbatan yuqori antibakterial faollikka ega bo'lgan komplekslar sintez qilinganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. 3d-Metallarning 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol merkaptos hosilalari bilan yangi metallokompleks birikmalarini

sintez qilish va fizik-kimyoviy, antibakterial va katalitik xossalarini aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida:

$C_6H_5N_3S_3$ (L^3) (2443589), $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ (2408680), $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) va $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) tarkibli birikmalarning rentgenostrukturaviy tahlili natijalari Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga (Cambridge Structural Database, doi.org/10.1107/S2056989024011939, doi.org/10.1107/S2056989025004980) kiritilgan, bu esa sintez qilingan birikmalarga o'xshash yangi kimyoviy birikmalarni sintez qilish va tuzilishini tavsiflash imkonini bergan;

$[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleks birikmasi CSIR-NCL (Puna, Hindiston) laboratoriyasida GFP birikmalarini sintez qilishda katalizator sifatida sinab ko'rilgan (Hindiston davlati Puna shahridagi CSIR-Milliy Kimyo Laboratoriyasi professori Dr. Rajesh G. Gonnadening 2024 yil 26 dekabrda xati). Natijada kompleks o'ziga xos xususiyatlarni, selektivlikni namoyon qilishi orqali yakuniy mahsulot unumini oshirishi aniqlangan.

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Tadqiqot natijalari 10 ta, jumladan, 5 ta xalqaro va 5 ta respublika ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruza qilingan va muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 15 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 maqola, jumladan, 2 tasi respublika va 3 tasi xorijiy jurnallarda nashr etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiya kirish, uch bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati va ilovadan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 120 betni tashkil etadi.

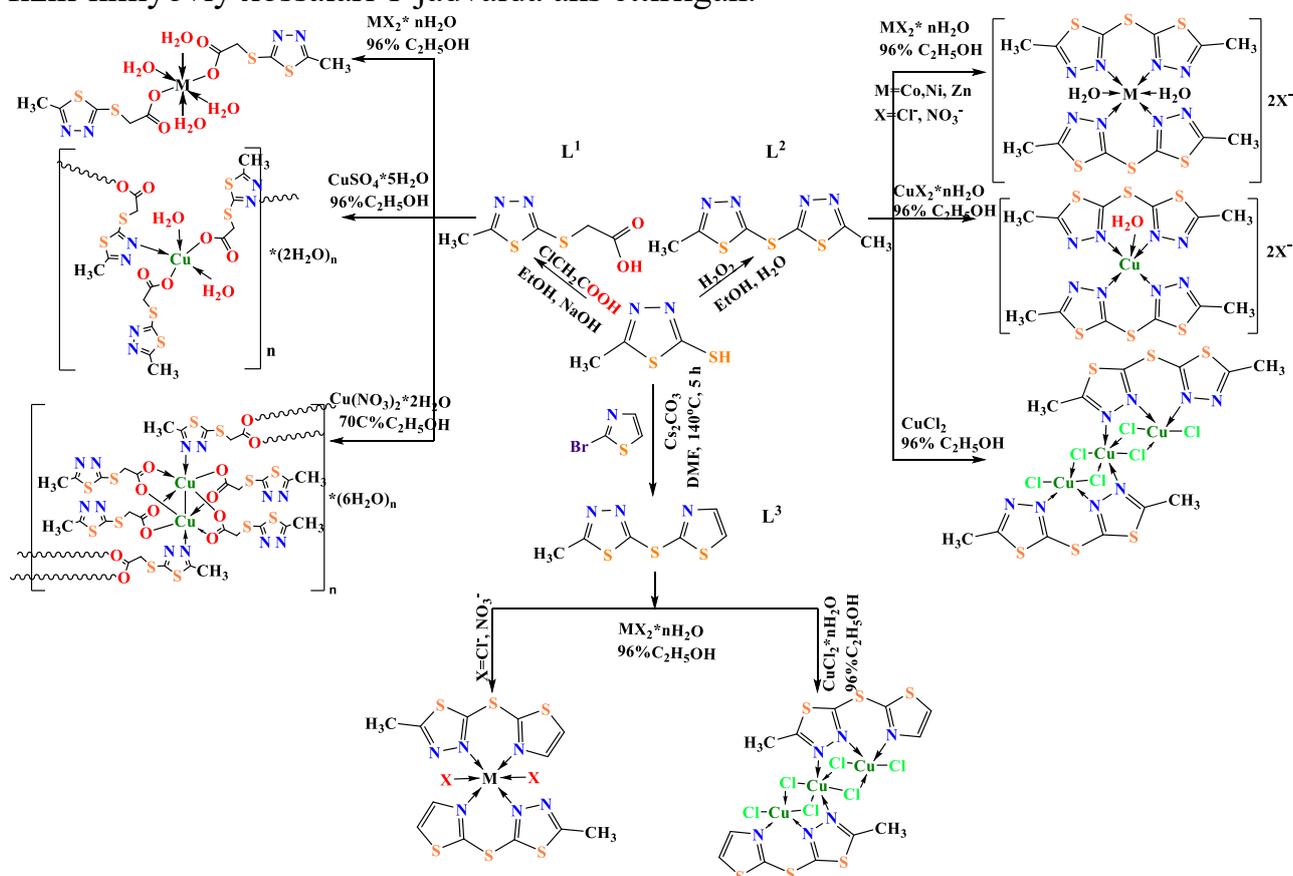
DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zaruriyligi asoslangan, maqsad va vazifalar, tadqiqot obyektlari va predmetlari berilgan, tadqiqotning O'zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalarni rivojlantirishning ustuvor yo'nalishlariga mosligi ko'rsatilgan, uning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari bayon qilingan, olingan natijalarning ishonchliligi asoslangan, nazariy va amaliy ahamiyati ochib berilgan, tadqiqot natijalarining amaliyotga joriy etish istiqbollari bo'yicha xulosa qilingan hamda chop etilgan ishlar va dissertatsiyaning tuzilishi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning "**1,3,4-Tiadiazol hosilalari va ular asosidagi kompleks birikmalarning olinishi va xossalari**" deb nomlangan birinchi bobida 1,3,4-tiadiazol hosilalarining sintezi, xossalari va qo'llanilish sohalari keltirilgan. Jumladan, 1,3,4-tiadiazol hosilalari asosidagi kompleks birikmalarning sintez usullari, fizik-kimyoviy xossalari, biologik faolliklari va qo'llanilish sohalari bo'yicha adabiyotlar o'rganilgan va tahlil qilingan. 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol va uning hosilalari organik ligandlar sifatida kompleks hosil qilish xossalarini namoyon qilishi hamda tibbiyot, materialshunoslik, qishloq xo'jaligi va kimyoning

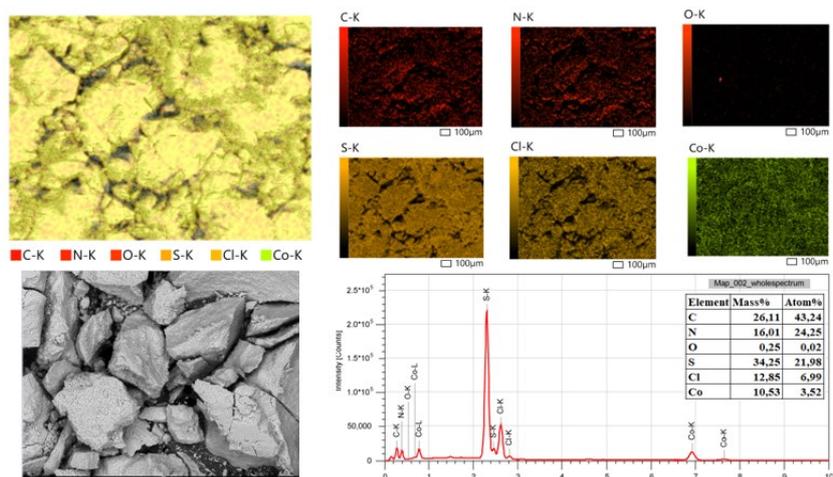
boshqa sohalarida istiqbolli ekanligi ko'rsatilgan.

Dissertatsiyaning "5-Metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiolning merkaptosilali ligandlari va ular asosida 3d-metall tuzlari bilan kompleks birikmalar sintezi" deb nomlangan ikkinchi bobida 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (L^1 - [(5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-il) sulfanil]sirka kislota, L^2 - 2,2'-sulfanediilbis(5-metil-1,3,4-tiadiazol) va L^3 - 5-metil-2-[(1,3-tiazol-2-il)sulfanil]-1,3,4-tiadiazol) ning yangi merkaptosilali ligandlari hamda ular asosida 3d-metall tuzlari (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} va Zn^{2+}) bilan kompleks birikmalarining sintez qilish usullari bayon etilgan. Ishlatilgan boshlang'ich moddalar va fizik-kimyoviy tadqiqot usullari tavsiflangan, shuningdek, kvant-kimyoviy hisoblashlar va biologik faollikni o'rganish uchun dasturiy ta'minot parametrlari keltirilgan. Sxemada ligandlar va komplekslarni sintez qilish reaksiyalari va sharoitlari keltirilgan olingan birikmalarning ba'zi fizik-kimyoviy xossalari 1-jadvalda aks ettirilgan.



Sxema. Ligandlar va kompleks birikmalar sintezi

Ilk bor yangi L^3 ligandini sintez qilish usuli ishlab chiqildi, shuningdek, ilgari adabiyotlarda tavsiflanmagan L^2 ligandini sintez qilishning yangi usuli ishlab chiqildi. Olingan ligandlar asosida $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ va $Zn(II)$ ning 23 ta koordinatsion birikmalari sintez qilindi. Element tahlil natijalari, SEM-EDX ma'lumotlari (1-rasm), shuningdek, eruvchanlik va molyar elektr o'tkazuvchanlik ($Sm \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) asosida olingan birikmalarning tarkibi va taxminiy tuzilishi tasdiqlandi. Dastlabki metall va ligandning 1:2 nisbati turli tarkibdagi (1:2 va 3:2) va tuzilishdagi komplekslarni olish imkonini berdi. L^1 va L^3 bilan neytral, L^2 bilan kation kompleks birikmalar hosil bo'lishi aniqlandi.



1-rasm. SEM-EDX natijalari bo'yicha $[\text{CoL}_3\text{Cl}_2]$ kompleksining mikrostrukturasi, sifat va miqdoriy tarkibi

1-jadval

Sintez qilingan ligandlar va komplekslarning tarkibi va fizik-kimyoviy xossalari

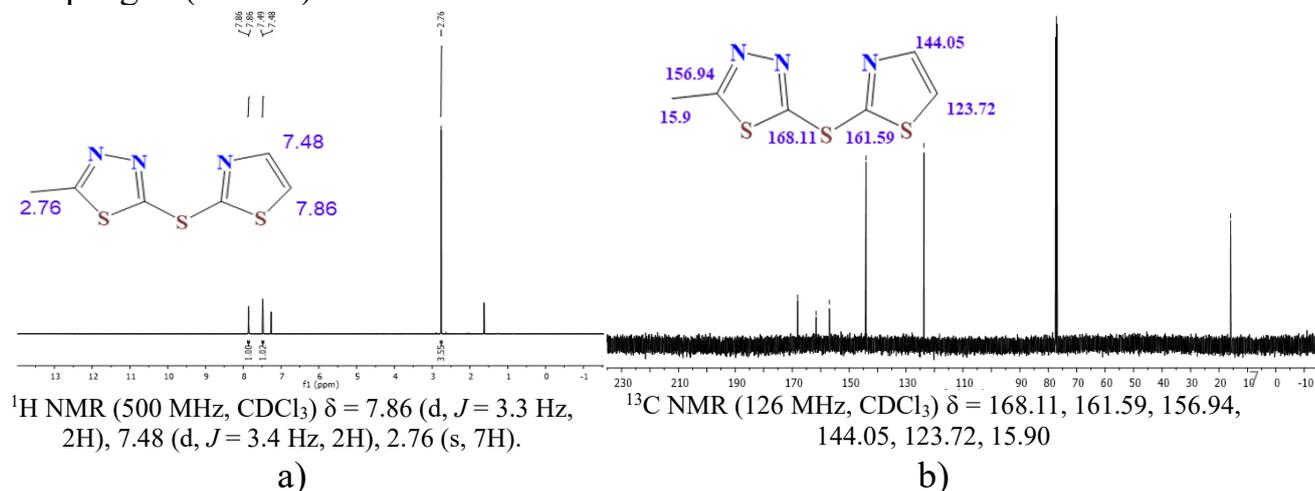
Tuz anioni	Birikma	Rang	Unum %	Ts °C	Eruvchanlik					λ_m DMSO
					Suv	Metanol	Etanol	Xloroform	DMF	
-	L^1		76	231	P	M	M	H	P	
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$		82	110	H	H	H	H	P	17,1
	$[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$		77	112	H	H	H	H	P	12
	$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$		84	135	H	H	H	H	P	15,8
	$[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$		78	108	M	H	H	H	P	24,2
SO_4^{2-}	$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot (2\text{H}_2\text{O})_n$		77	-	M	M	M	H	P	27,4
NO_3^-	$[\text{Cu}_2\text{L}_4]_n \cdot (6\text{H}_2\text{O})_n$		81	-	M	M	M	H	P	26,8
Cl^- , NO_3^-	L^2		84	116	H	P	P	M	P	
	$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$		78	127	P	P	P	M	P	119,6
	$[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$		76	101	P	P	P	M	P	115,3
	$[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$		82	131	P	P	P	M	P	108,7
	$[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$		78	127	P	P	P	M	P	104,4
	$[\text{CuL}_2\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$		81	137	P	P	P	M	P	94,7
	$[\text{Cu}_3\text{L}_2\text{Cl}_6]$		63	140	M	M	M	H	P	41,3
	$[\text{CuL}_2\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_2$		84	138	P	P	P	M	P	112,3
	$[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$		79	128	P	P	P	M	P	107,6
$[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$		81	120	P	P	P	M	P	103,8	
Cl^- , NO_3^-	L_A		60	54	H	P	P	P	P	
	$[\text{CoL}_3\text{Cl}_2]$		89	174	H	P	P	M	P	7,3
	$[\text{CoL}_3(\text{NO}_3)_2]$		91	158	H	P	P	M	P	6,4
	$[\text{NiL}_3\text{Cl}_2]$		92	187	H	P	P	M	P	6,1
	$[\text{NiL}_3(\text{NO}_3)_2]$		87	177	H	P	P	H	P	5,3
	$[\text{Cu}_3\text{L}_3\text{Cl}_6]$		75	199	M	P	P	H	P	35,3
	$[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2]$		83	189	H	P	P	H	P	9,1
	$[\text{ZnL}_3\text{Cl}_2]$		88	171	H	P	P	H	P	5,2
$[\text{ZnL}_3(\text{NO}_3)_2]$		79	153	H	P	P	M	P	3,7	

Dissertatsiyaning “Sintez qilingan ligandlar va ular asosida 3d-metall tuzlari bilan kompleks birikmalarning fizik-kimyoviy tadqiqotlari va biologik faolligi tahlili” deb nomlangan uchinchi bobida ligandlar va ularning 3d-metallar bilan kompleks birikmalarini zamonaviy tadqiqot usullari yordamida tarkibi va tuzilishning tahlili, kvant-kimyoviy hisoblash natijalari, biologik faolligi va amaliyotda qo'llash imkoniyatlari keltirilgan.

Sintez qilingan ligandlarning tuzilishini aniqlash uchun IQ- va YAMR-spektroskopiya, shuningdek, RSA usullari qo'llanildi.

L¹ ning IQ-spektrida 1721 va 1239 sm⁻¹ da mos ravishda karboksil guruhidagi assimetrik va simmetrik valent tebranishlarga tegishli yangi yutilish chiziqlari qayd etildi, shuningdek, 3376 sm⁻¹ da uzun to‘lqinli sohada gidroksoguruh bog‘i tebranishining yutilish chizig‘i aniqlandi. L² IQ-spektrlari uchun o‘ziga xos xususiyat 2589 sm⁻¹ sohada dastlabki birikmada -SH bog‘ining tebranishiga mos keladigan quyi intensivlikdagi xarakteristik yutilish chizig‘ining yo‘qligi, shuningdek, C-S-C bog‘ining hosil bo‘lishi tufayli 600-800 sm⁻¹ sohada o‘zgarishlar kuzatildi.

L³ ligandining YAMR ¹H spektrida molekulaning tiazol qismidagi vodorod atomlari yadrosini ekranlashga tegishli δ=7.86 va 7.48 ppm da protonlarning kimyoviy siljishlariga mos keladigan dupletlar qayd etildi, shuningdek, 2.76 ppm da metil guruhi protonlarining singleti identifikatsiya qilindi. ¹³C YAMR spektrida 15,9 ppm da kimyoviy siljish metil guruhi uglerodiga tegishli bo‘lib, metin guruhi uglerodlari turli signal qiymatlariga ega va o‘rinbosarlarning ta‘siriga qarab aniqlangan (2-rasm).



2-rasm. L³ uchun ¹H (a) va ¹³C (b) YAMR spektrlari

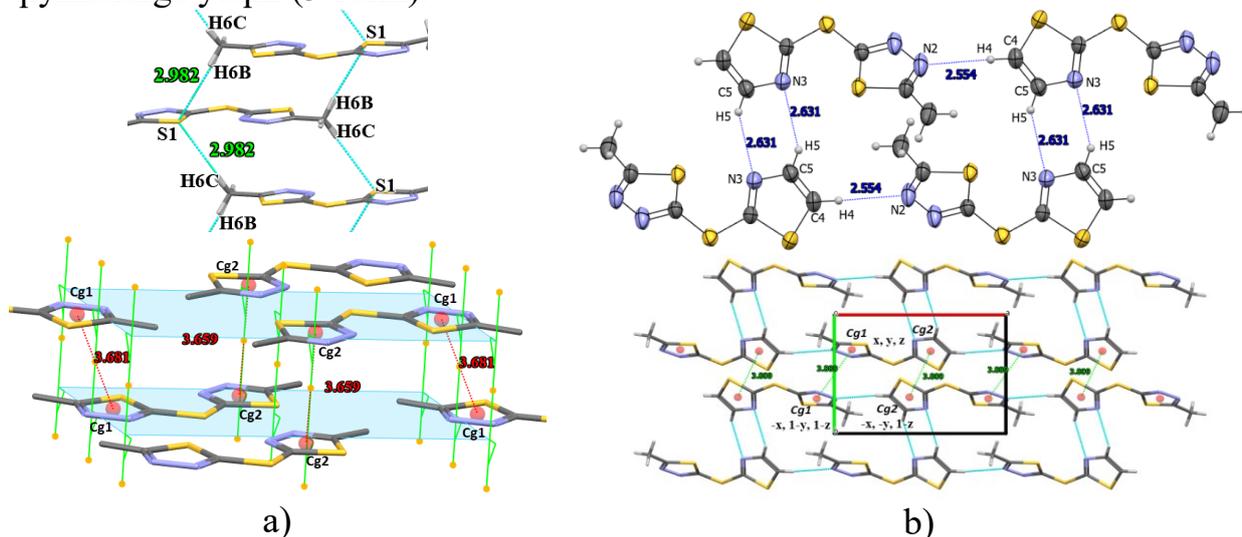
RSA shuni ko‘rsatdiki, L¹ ligandining birlamchi sintezida uning dimerlangan gidroksloridli hosilasi olingan, bu bizni L¹ sintezi usulini pH sharoitini 9 gacha o‘zgartirish orqali tuzatishga undadi. 5-Metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiolning uchta hosilasi monoklin singoniyada, ammo turli fazoviy guruhlarda kristallanishi aniqlandi (2-jadval).

2-jadval

Ligandlar monokristallarining kristallografik ma‘lumotlari va tuzilishini aniqlashtiruvchi parametrlar

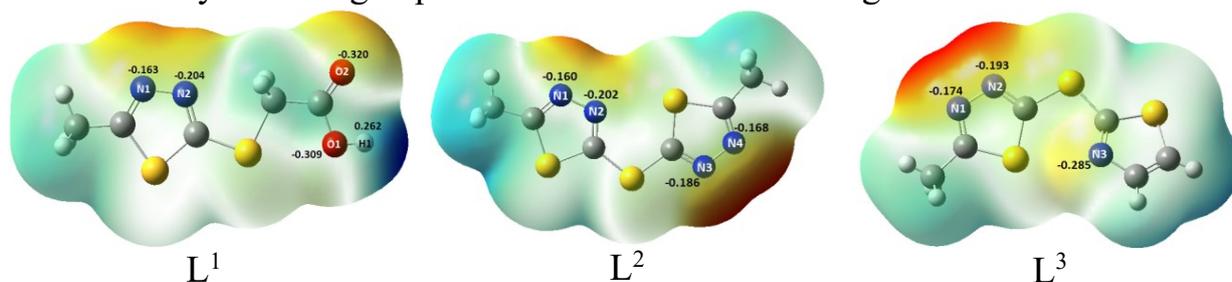
Parametr	L ¹ ning hosilasi	L ²	L ³
Kimyoviy formula	(C ₅ H ₆ N ₂ O ₂ S ₂)· (C ₅ H ₅ N ₂ O ₂ S ₂)·(Cl)	C ₆ H ₆ N ₄ S ₃	C ₆ H ₅ N ₃ S ₃
Singoniya, f. g.	Monoclinic, <i>P2₁/n</i>	Monoclinic, <i>P2₁/m</i>	Monoclinic, <i>P2₁/c</i>
Temperatura (K)	293	150	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	5.32309 (5), 14.97559 (13), 19.85686 (19)	5.6713 (5), 6.6579 (9), 11.9899 (10)	10.6463 (2), 7.7151 (2), 11.1774 (3)
β (°)	95.5754 (9)	102.625 (9)	103.272 (1)
<i>V</i> (Å ³)	1575.43 (3)	441.78 (8)	893.56 (4)
R-Factor (%)	4.98	6.15	3.35

L¹ hosilasining kristall tuzilishida ikki turdagi kuchli molekulararo vodород bog'lari kuzatiladi: O—H···Cl = 2,66(9) Å va O—H···O = 1,73 (9) Å.. Ikkinchi ligandning tuzilishi qisqargan C-H···S kontaktlari hisobiga, uchinchi ligandniki esa qo'shni molekular o'rtasida olti a'zoli halqa hosil qiluvchi C-H···N molekulararo vodород bog'lari hisobiga barqarorlashgan. Ikkala strukturalarda π...π - steking o'zaro ta'sirlari aniqlandi. Bog'lanish uzunliklari va burchaklar kabi geometrik parametrlar standart qiymatlarga va boshqa turdosh tuzilmalardagi qiymatlarga yaqin (3-rasm).



3-rasm. L² (a) va L³ (b) dagi molekulararo o'zaro ta'sirlar

Ligandlar va kompleks birikmalarning elektron energiyalari va geometrik parametrlarini nazariy o'rganish zamonaviy kvant-kimyoviy usullardan foydalangan holda DFT B3LYP 6-311G(d,p)/LanL2dz usuli yordamida amalga oshirildi. Ligandlarning donor atomlarida molekulyar elektrostatik potensial va Malliken zaryadlarining taqsimlanishi 4-rasmda ko'rsatilgan.



4-rasm. L¹⁻³ ligandlarining MEPlari

3-jadval

Ligandlarning reaksiyon qobiliyati deskriptorlari

Deskriptor	E _{HOMO}	E _{LUMO}	ΔE	I	A	χ	η	μ	S	ω
L ¹	-6.772	-1.554	5.218	6.772	1.554	4.163	2.609	-4.163	0.19	3.32
L ²	-6.881	-1.928	4.953	6.881	1.928	4.404	2.476	-4.404	0.2	3.92
L ³	-6.446	-1.422	5.024	6.446	1.422	3.934	2.512	-3.934	0.2	3.08

Reaksiyon qobiliyatning hisoblangan parametrlaridan (3-jadval) xulosa qilish mumkinki, har uchala ligand ham oraliq qattqlikdagi birikmalar qatoriga kiradi, bu esa ularni 3d-metall kationlari bilan kompleks hosil qilish uchun yaxshi nomzodlarga aylantiradi. Past elektrofillik indeksleri bu molekularning

tashqaridan elektronlarni qabul qilishga moyil emasligini va faqat donar ligandlar ekanligini ko'rsatadi.

Kvant-kimyoviy usullar bilan olingan termokimyoviy ko'rsatkichlardan Gess qonuni bo'yicha reaksiyalarning hosil bo'lish entalpiyasi va Gibbs energiyasi hisoblab chiqildi (4-jadval). Aniqlanishicha, ligandlar termodinamik jihatdan barqaror bo'lib, barcha sintez reaksiyalari o'z-o'zidan boradi.

4-jadval

L¹⁻³ termodinamik parametrlari

Parametr	L ¹	L ²	L ³
EE+ ichki energiya (H)	-1250,504	-1645,636	-1590,475
EE + entalpiya (H)	-1250,503	-1645,635	-1590,474
EE + Gibbs energiyasi (H)	-1250,553	-1645,692	-1590,524
Issiqlik sig'imi (Cal/Mol-Kelvin)	37,910	46,043	38,941
Entropiya (Cal/Mol-Kelvin)	105,610	120,185	104,586
Dipol momenti (Debye)	3,010	4,223	4,715
Qutblanuvchanlik (α) (a.u.)	109,853	148,276	137,828
ΔH reaksiyalari (ккал/моль)	-86,579	-34,588	-62,369
ΔG reaksiyalari (ккал/моль)	-82,231	-27,705	-68,177
ΔS reaksiyalari (ккал/моль/К)	0,015	0,023	0,019

Ligandlarni markaziy atomlarga koordinatsiyalovchi donor atomli funksional guruhlarni aniqlash uchun sintez qilingan Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ va Zn²⁺ kompleks birikmalarning IQ-spektrlari olindi hamda dastlabki L¹⁻³ organik ligandlarning IQ-spektrlari bilan qiyosiy tahlil qilindi.

Birinchi ligand asosidagi kompleks birikmalar uchun ligandning metallarga karboksil guruhi orqali monodentat koordinatsiyasi haqida xulosa qilindi, chunki asimmetrik valent tebranishlarining yutilish chastotalari qiymatlarining pasayishi va karboksil guruhi bog'larining simmetrik valent tebranishlarining yutilish chastotalari qiymatlarining oshishi qayd etildi, bunda qiymatlardagi farq 200 sm⁻¹ dan ortiqni tashkil etadi. Uzun to'liqinli sohadagi keng yutilish chiziqlari komplekslar tarkibida suv molekullari mavjudligini ko'rsatdi.

5-jadval

L¹ ligand va uning komplekslarining IQ spektrlaridagi yutilish chiziqlarining asosiy chastotalari (sm⁻¹)

Birikma	ν_{O-H}	ν_{sCH_2}	ν_{asCOO^-}	ν_{sCOO^-}	Δ	ν_{C-S-C}	ν_{M-O}
L ¹	3376	2930	1721	1239	482	684	-
[CoL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	3381	2908	1590	1374	216	666	583
[NiL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	3354	2911	1595	1313	282	688	587
[CuL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	3358	2952	1614	1380	234	680	584
[ZnL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	3397	2985	1690	1381	309	675	556

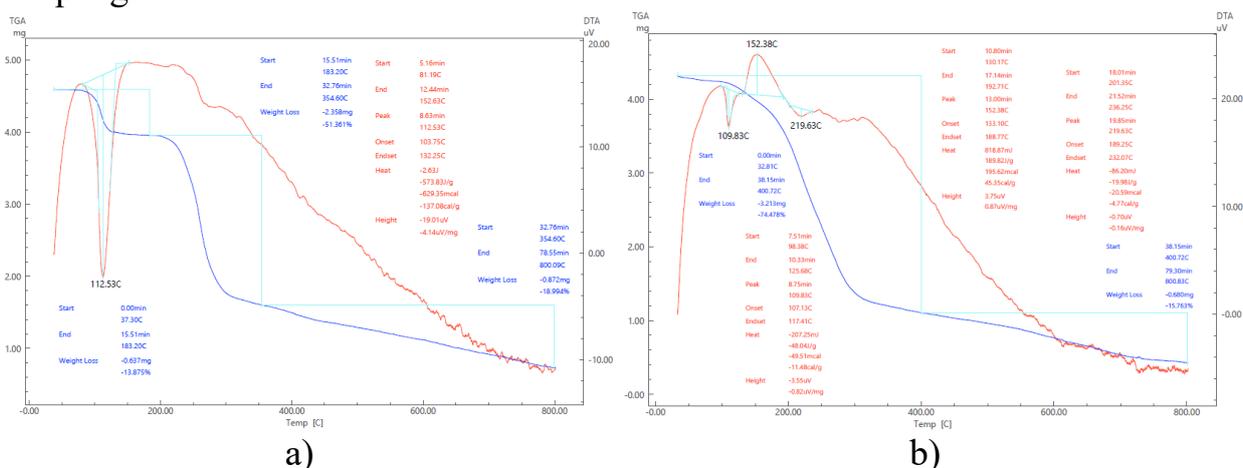
Metallarning L² ligand donor atomlari bilan bog'lanishini aniqlash uchun Raman spektrlari olindi va tahlil qilindi. Ligandning metallga koordinatsiyasi donor azot atomi orqali amalga oshirilishi aniqlandi, bu ~450 sm⁻¹ atrofidagi sohada tebranishning yangi chiziqlarini mavjudligi bilan tasdiqlanadi, erkin ligand L² spektrida shunga o'xshash chiziqlar qayd etilmagan. Shuningdek, komplekslarning spektrlarida ~545 sm⁻¹ sohada chiziqlar mavjud bo'lib, ularni

kompleks hosil qiluvchi va koordinatsiyalangan suv molekulari o'rtasidagi M-O bog'ining tebranishlariga kiritish mumkin.

Termogravimetriya va differensial termik tahlil (TG/DTA) kombinatsiyasida o'tkazilgan sinxron termik tahlil komplekslarning termik barqarorligi, suv molekularining tarkibi, fazaviy o'tishlar va harorat oshishi bilan molekularlarda sodir bo'ladigan massa yo'qotishlari haqida ma'lumot olish imkonini berdi.

Nikelning L¹ bilan kompleksining parchalanishi uch bosqichda boradi (5a-rasm). Endoeffekt bilan birga keladigan birinchi massa yo'qotish 4 ta koordinatsiyalangan suv molekulasining kompleksdan chiqishiga to'g'ri keladi. So'ngra molekulaning organik qismi destruksiya uchraydi va termolizning oraliq mahsulotlari hosil bo'ladi. Uchinchi bosqichda organik bo'laklarning yonishi sodir bo'ladi, oxirgi mahsulot nikel (II) oksidi.

Misning L² ligand bilan kompleksining parchalanishi ikki bosqichda sodir bo'ladi (5b-rasm), birinchi bosqichda bir nechta issiqlik effektlari qayd etilgan: birinchisi - endotermik, bu bitta koordinatsiyalangan suv molekulasining ajralib chiqishiga to'g'ri keladi. Keyingisi ekzotermik effekt xloriddan uchuvchan HCl hosil bo'lishi bilan bog'liq deb taxmin qilinadi va bu kompleksning massa yo'qotish foizi bilan tasdiqlanadi. Keyingi ketma-ket endotermik effektlar organik ligandning parchalanishi bilan bog'liq. Umuman olganda, 400°C gacha kompleks umumiy massaning 74,5% ni yo'qotadi va oxirgi mahsulot sifatida mis (II) oksidi aniqlangan.

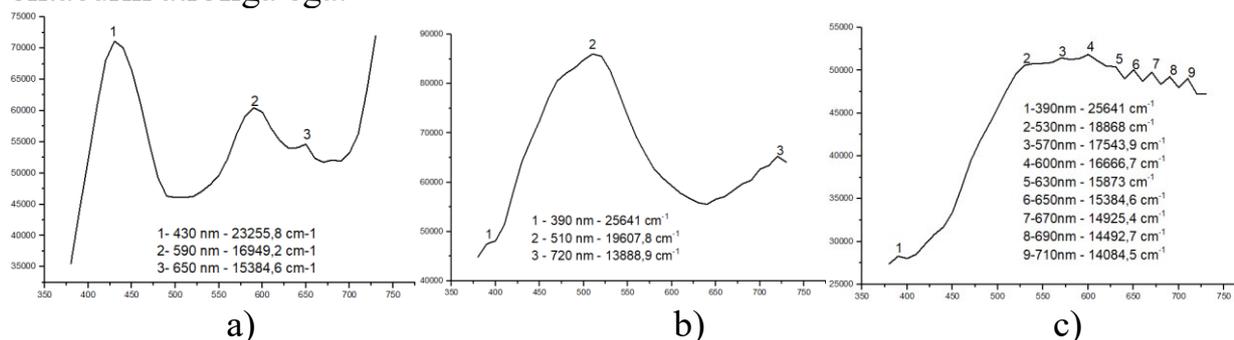


5-rasm. Derivatogrammalar: [NiL₂(H₂O)₄] (a) va [CuL₂H₂O]·Cl₂ (b)

3d-Metall xloridlarining L³ bilan hosil qilgan komplekslarining derivatogrammalari o'rganilganda, komplekslar parchalanishining birinchi bosqichidagi issiqlik effektlari ligandning organik qismi destruksiya boshlanishi bilan bog'liqligi aniqlandi. Komplekslar tarkibida Co<Ni<Cu termik barqarorligining ortish qatori hamda kristallizatsion va koordinatsion suvning yo'qligi aniqlandi.

L³ bilan metall xloridlari komplekslarining DQES spektrlari (6-rasm) tahlili shuni ko'rsatdiki, kobalt bilan kompleks buzilgan oktaedrik tuzilishga ega, chunki ⁴T_{1g}(F)→⁴T_{1g}(P) (~23256), ⁴T_{1g}(F)→⁴A_{2g}(F) (~16950) elektron o'tishlar, shuningdek, koordinatsion qurshov simmetriyasi ta'siri tufayli kuchsiz o'tish (~15385) qayd etilgan. Nikel bilan kompleks ham oktaedrik tuzilishga ega, chunki u quyidagi elektron o'tishlarga ega: ³A_{2g}(F)→³T_{1g}(P) (~25641), ³A_{2g}(F)→³T_{1g}(F)

(~19608), ${}^3A_2g(F) \rightarrow {}^3T_2g(F)$ (~13889). Misning uch yadroli kompleksi ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_2g$ parchalangan o‘tishga va Yan-Teller effekti tufayli markaziy mis ionining buzilgan oktaedrik atrofiga ega.



6-rasm. Kompleslarning diffuz qaytishining elektron spektrlari: [CoL³₂Cl₂] (a), [NiL³₂Cl₂] (b) va [Cu₃L³₂Cl₆] (c)

RSA usulida 6 ta kompleks birikmalarning tuzilishi aniqlandi, ularning kristallografik (6-jadval) va geometrik parametrlari aniqlandi.

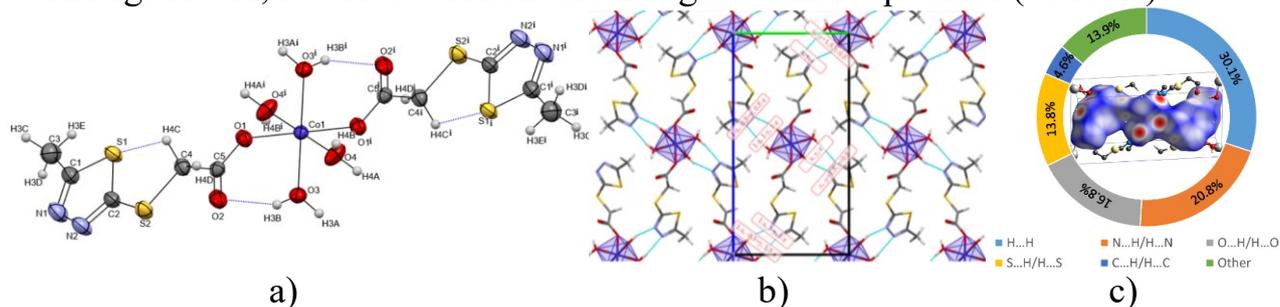
6-jadval

Komplekslar tuzilishining asosiy kristallografik ma’lumotlari

Parametr	[CoL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	[CuL ¹ ₂ (H ₂ O) ₂] _n ·(2H ₂ O) _n	[Cu ₂ L ¹ ₄] _n ·(6H ₂ O) _n
Kim. formula	C ₁₀ H ₁₈ CoN ₄ O ₈ S ₄	(C ₁₀ H ₁₈ CuN ₄ O ₈ S ₄) _n	(C ₂₀ H ₃₂ Cu ₂ N ₈ O ₁₄ S ₈) _n
CCDC	2408680	-	-
M _r	509	(513,5) _n	(991) _n
Singoniya	Monoklinik	Monoklinik	Triklirik
fazoviy guruh	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
a, b, c (Å)	5.1950 (2), 10.0347	12.4497 (2), 14.6898 (2),	7.7963 (4), 9.4321
α, β, γ (°)	β 91.892 (3)	β 90.2899 (14)	92.380 (4), 104.680
V (Å ³)	985.19 (6)	3925.92 (10)	963.86 (9)
Z	4	4	4
R-Factor (%)	3.52	12,6	6,21
Parametr	[Cu ₃ L ² ₂ Cl ₆]	[Cu ₃ L ³ ₂ Cl ₆]	[ZnL ³ ₂ (NO ₃) ₂]
Kim. formula	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₆ Cu ₃ N ₈ S ₆	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₆ Cu ₃ N ₆ S ₆	C ₁₂ H ₁₀ N ₈ O ₆ S ₆ Zn ₁
CCDC	-	2434442	2434439
M _r	864	834	620
Singoniya	Triklirik	Triklirik	Triklirik
fazoviy guruh	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
a, b, c (Å)	7.7535(17),	8.062 (3), 8.076 (3),	8.2054 (2), 8.2601
α, β, γ (°)	76.58 (2), 78.51 (2),	85.989 (13), 70.483 (11),	64.673 (1), 71.193
V (Å ³)	685.9 (3)	631.0 (4)	524.26 (3)
Z	3	1	2
R-Factor (%)	6,5	4,92	1,89

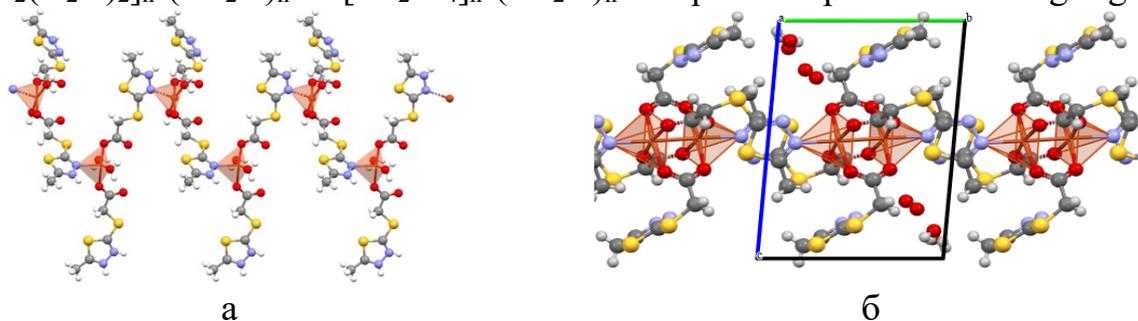
[CoL¹₂(H₂O)₄] kompleksida (7a-rasm) inversiya markazida Co (II) joylashgan bo‘lib, u olti koordinatsiyalangan, oktaedrik atrofi buzilgan. Ikkala karboksilat ligandlar monodentat bo‘lib, bu haqda avvalroq IQ-spektrlar tahlili natijalaridan xulosa qilingan edi. Ligandlarning joylashuvi bitta mustahkam ichki molekulyar vodorod bog‘lanish suv/karboksilat hosil bo‘lishiga imkon beradi. Kristallning o‘shishi molekulararo vodorod bog‘lar hisobiga uch yo‘nalishda amalga oshadi

(7b-rasm). Xirshfeld sirtining tahlili shuni ko'rsatadiki, molekulararo o'zaro ta'sirlarga $H \cdots H$, $N \cdots H$ $O \cdots H$ kontaktlar eng katta hissa qo'shadi (7c-rasm)



7-rasm. $[CoL_2(H_2O)_4]$ ning tuzilishi (a), vodorod bog'lari (b) va qadoqlashda atomlararo o'zaro ta'sirlarning foiz ulushi (c)

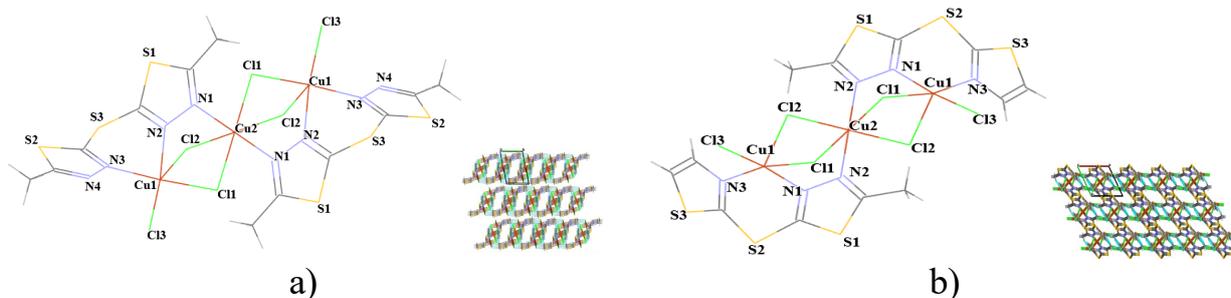
Sintez paytida erituvchining turli konsentratsiyalarining qiymati mis tuzlarining L^1 bilan koordinatsion birikmalarining tuzilishiga sezilarli ta'sir ko'rsatdi, bunda $Cu(II)$ tuzlarining turli anionlari kompleks hosil qilishda ishtirok etmadi va $[CuL_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ va $[Cu_2L_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ komplekslari polimer tuzilishga ega.



8-rasm. $[CuL_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ (a) va $[Cu_2L_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ (b) polimer zanjirlari

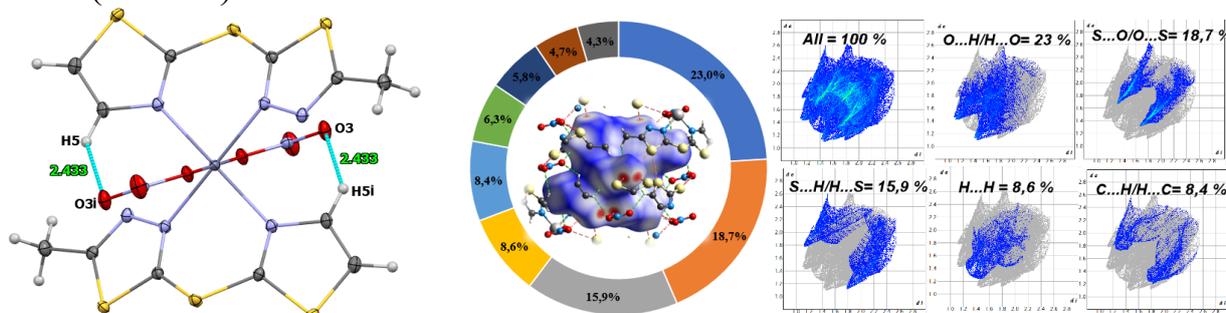
Monomer zvenosida bitta mis ioni bo'lgan kompleks buzilgan kvadrat-piramidal koordinatsion poliedrga ega. Monomer zvenosida ikkita mis atomi bo'lgan kompleks - biyadroli, klaster tipidagi, misning har bir atomi pentakoordinatsiyalangan. Cu-Cu masofalari 2.682 \AA ni tashkil etadi. Ushbu qiymatlar "xitoy fonari" tuzilishiga ega bo'lgan komplekslar uchun xos bo'lib, Cu-Cu bog'ining hosil bo'lishini tasdiqlaydi. Ushbu birikmalar bir xil empirik tarkibda koordinatsion sferaning dimerlanishini ko'rsatib, koordinatsion polimerlanish izomerlari ekanligi aniqlandi. Bundan tashqari, gidrat izomeriyasi ham kuzatiladi.

Suvsiz mis (II) xlorid bilan L^2 va L^3 ligandlar orasidagi sintez natijasida ikkita uch yadroli kompleks olindi (9-rasm). Ikkala struktura ham triklin singoniyali uch yadroli neytral kompleksdir. Misning uchta atomi 180° ga teng bo'lgan Cu1-Cu2-Cu1 burchak bilan bir chiziqda joylashgan. Inversiya markazida buzilgan oktaedral muhitga ega bo'lgan Cu2 mis ioni joylashgan. Markaziy poliedrning barcha ligandlari markaziy va periferik mis atomlari o'rtasida ko'prik vazifasini bajaradi. Misning periferik Cu1 atomlari buzilgan kvadrat piramida ko'rinishidagi poliedrga ega bo'lib, markaziy Cu1 atomi bilan barqaror olti a'zoli xelat sikllari hosil bo'ladi. Markaziy oktaedr va piramidalar umumiy qirralarga ega. Komplekslardagi o'zaro ta'sir energiyalarining qiyosiy tahlili shuni ko'rsatdiki, L^3 ligandli kompleks kristall ichida ko'proq o'zaro ta'sir energiyasiga va kamroq itarilish energiyasiga ega, bu qisqa va kuchli vodorod bog'lanishlari va zich joylashuvi bilan bog'liq.



9-rasm. Komplekslarning tuzilishi va qadoqlanishi: $[\text{Cu}_3\text{L}^2\text{Cl}_6]$ (a) va $[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]$ (b)

$[\text{Zn}(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2]$ kompleksining inversiya markazida olti koordinatsiyalangan rux ioni joylashgan. Ikkala L^3 ligand ham bidentat hisoblanadi. Nitrat anionlari atsidoligand vazifasini bajaradi va monodentat koordinatsiyalanadi. Ligandlarning joylashuvi bitta ichki molekulyar vodorod bog‘ining hosil bo‘lishiga imkon beradi. Kristall tuzilishi vodorod bog‘larining tarmoqlangan 3D tarmog‘i va tiadiazol va tiazol halqalari o‘rtasidagi $\pi \cdots \pi$ -steking o‘zaro ta’sirlari tufayli barqarorlashgan. Molekulalarni qadoqlashda eng katta hissa (23%) $\text{O} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{O}$ kontaktlariga to‘g‘ri keladi (10-rasm).



10-rasm. $[\text{ZnL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$ kristall tuzilishining tafsilotlari

7-jadval

Sintez qilingan kompleks birikmalar ichki sferasining termokimyoviy parametrlari va HOMO va LUMO energiyalari

Kompleks	EE	EE+H	EE+G	S	μ	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	Multiplet- ligi	ΔG reaksiyasi kkal/mol
	Xartri			kal/mol/K	D	eV				
$[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-2951,1	-2950,797	-2950,914	246,966	0,001068	-6,5737	-1,4479	5,13	kvartet	-612,43
$[\text{NiL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-2975,3	-2975,022	-2975,135	237,695	0,577913	-6,6069	-1,54696	5,06	triplet	-623,31
$[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-3002,1	-3001,817	-3001,936	238,017	0,00232	-6,6510	-1,43893	5,21	dublet	-632,05
$[\text{ZnL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	-2871,6	-2871,317	-2871,437	252,689	1,071184	-6,4393	-1,24437	5,19	singlet	-595,05
$[\text{CoL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-3589,5	-3589,225	-3589,336	233,843	0,000324	-12,955	-7,68722	5,27	kvartet	-370,80
$[\text{NiL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-3613,8	-3613,455	-3613,566	233,514	0,000438	-12,802	-7,55578	5,25	triplet	-387,03
$[\text{CuL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-3564,1	-3563,802	-3563,906	219,884	1,670214	-12,978	-7,92504	5,05	dublet	-387,04
$[\text{Cu}_3\text{L}^2\text{Cl}_6]$	-6642	-6641,744	-6641,885	297,995	0,02285	-6,5217	-3,97340	2,55	dublet	-66,97
$[\text{ZnL}^2_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-3510,0	-3509,743	-3509,854	234,433	0,698397	-12,764	-7,52014	5,24	singlet	-356,17
$[\text{CoL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$	-3887,1	-3886,881	-3886,996	242,159	0,005212	-5,9527	-2,06044	3,89	kvartet	-49,74
$[\text{NiL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$	-3911,4	-3911,105	-3911,218	236,87	0,004782	-5,9407	-2,07541	3,87	triplet	-41,19
$[\text{CuL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$	-3938,2	-3937,898	-3938,015	245,179	0,000629	-6,3383	-2,08711	4,25	dublet	-18,04
$[\text{ZnL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$	-3807,5	-3807,238	-3807,332	197,976	0,001049	-5,6961	-2,15704	3,54	singlet	-3,35
$[\text{CoL}^3_2\text{Cl}_2]$	-4246,9	-4246,646	-4246,748	214,499	0,001943	-5,7369	-1,91949	3,82	kvartet	-87,04
$[\text{NiL}^3_2\text{Cl}_2]$	-4271,1	-4270,871	-4270,971	210,493	0,00011	-5,7584	-1,92139	3,84	triplet	-86,81
$[\text{Cu}_3\text{L}^3\text{Cl}_6]$	-6531,3	-6531,077	-6531,208	276,78	0,069571	-6,6053	-4,02483	2,58	dublet	-90,36
$[\text{ZnL}^3_2\text{Cl}_2]$	-4167,4	-4167,159	-4167,263	218,742	0,000219	-5,9699	-1,89581	4,07	singlet	-32,38

Olib borilgan kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalariga ko‘ra (7-jadval) xulosa qilish mumkinki, L^1 va L^2 bilan komplekslarning barqarorligi $Zn < Co < Ni < Cu$ qatorida ortib boradi. L^3 asosidagi komplekslar uchun termodinamik barqarorlikning atsidoligand tabiatiga bog‘liqligi ham aniqlandi - xlor anionlarini o‘z ichiga olgan komplekslar nitrat anionlarini o‘z ichiga olgan komplekslarga qaraganda kichikroq entropiya qiymatlariga va manfiyroq Gibbs erkin energiyasiga ega bo‘lib, bu metall-atsidoligand o‘zaro ta‘sirining kuchliroq ekanligini ko‘rsatadi. Geterotsiklik ligandning tabiatidan qat‘iy nazar, akvakomplekslar atsidokomplekslarga qaraganda kamroq reaksiyon qobiliyatga ega bo‘lib, bu HOMO va LUMO (ΔE) energiyalaridagi farq bilan ifodalanadi. Misning ikkita uch yadroli komplekslari misolida ΔE ning juda kichik qiymati haqida ma‘lumotlar olingan, bu ularning boshqa komplekslarga nisbatan yuqori redoks faolligini ko‘rsatadi va ularni katalitik jarayonlarda istiqbolli qiladi.

L^3 ligand va uning asosidagi to‘rtta kompleksning antimikrob va zamburug‘larga qarshi faolligini skrining qilish bo‘yicha *in vitro* tadqiqotlar O‘zMU Biologiya fakulteti Mikrobiologiya va biotexnologiya kafedrasida modifikatsiyalangan "agar chuqurchalariga diffuziya" usuli yordamida o‘tkazildi. Natijalar shuni ko‘rsatdiki, metallarning koordinatsion birikmalari ingibirlovchi ta‘sir ko‘rsatmagan erkin ligand L^3 dan farqli o‘laroq, aniq antimikrob faollikka ega. Eng istiqbolli $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ kompleksi bo‘lib, u *S.aureus* va *E.coli* o‘shini samarali ingibirlab, antibiotiklarning nazorat ko‘rsatkichidan yuqori bo‘ldi (8-jadval).

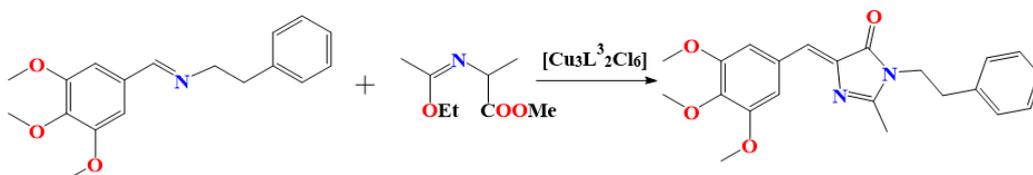
8-jadval

L^3 ligand va uning asosidagi komplekslarning antibakterial va zamburug‘larga qarshi faolligini o‘rganish natijalari

№	Birikma	Ingibirlash zonasi diametri (mm, \pm SD, $P \leq 0.05$)					
		Grammusbat bakteriyalar		Grammanfiy bakteriyalar		Zamburug‘	
		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Agrobac. tumefaciens</i>	<i>Candida albicans</i>	
1	E1	L^3	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	E2	$[CoL^3_2Cl_2]$	6.12 \pm 0.20	11.31\pm0.46	12.24\pm0.51	9.11\pm0.45	6.71 \pm 0.28
3	E3	$[NiL^3_2Cl_2]$	N/A	7.22 \pm 0.26	8.51 \pm 0.32	6.32 \pm 0.21	N/A
4	E4	$[Cu_3L^3_2Cl_6]$	14.20\pm0.61	5.41 \pm 0.23	6.32 \pm 0.31	5.23 \pm 0.21	9.41\pm0.47
5	E5	$[ZnL^3_2(NO_3)_2]$	8.03 \pm 0.32	11.36\pm0.39	16.19\pm0.74	4.36 \pm 0.16	N/A
6	Ampicillin/Sulbac.		12.25 \pm 0.41	10.13 \pm 0.62	N/T	N/T	N/T
7	Gentamicin		N/T	N/T	11.81 \pm 0.64	10.04 \pm 0.57	N/T
8	Fluconazole		N/T	N/T	N/T	N/T	10.1 \pm 0.52

izoh: N/A – faol emas, N/T – tekshirilmagan

Milliy kimyo laboratoriyasining (CSIR-NCL, Pune, Hindiston) fizikaviy kimyo va materiallar kimyosi bo‘limida $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleksining yashil fluoressent oqsil (GFP) sintetik analogiga nisbatan katalitik faolligi o‘rganildi. Kompleks GFP birikmalarini sintezini katalizlash uchun o‘ziga xos xususiyatlar va selektivlikni namoyon qilishi hamda yakuniy mahsulot unumini oshirishi aniqlandi.



11-rasm. $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ katalizatori ishtirokida sintetik GFP sintezi sxemasi

XULOSALAR

1. Ilk bor yangi 5-metil-2-[(1,3-tiazol-2-il) sulfanil]-1,3,4-tiadiazol ligandining sintez qilish usuli tavsiya qilindi, Co(II), Ni(II), Cu(II) va Zn ionlarning xlorid, nitrat va sulfat birikmalari asosida geterotsiklik ligand 5-metil-1,3,4-tiadiazol-2-tiolning merkaptohosilalari bilan 23 ta neytral, kation va polimer turdagi kompleks birikmalari hosil bo'lishi aniqlandi.

2. Zamonaviy kvant va fizik-kimyoviy usullar yordamida L^1 ligand karboksil guruhining kislorod atomi orqali metallarga monodentat koordinatsiyalanishi, L^2 va L^3 ligandlar ko'p hollarda bidentat bo'glanib, tiadiazol (L^2 uchun) hamda tiadiazol va tiazol halqalarining (L^3 uchun) ekzotsiklik oltingugurt atomiga nisbatan β -holatda joylashgan azot atomlari bilan koordinatsiyalanishi va metall bilan barqaror olti a'zoli xelat halqalarini hosil qilishi taklif qilindi.

3. Kompleks birikmalarning kristall va molekulyar tuzilishi hamda markaziy ionning elektron konfiguratsiyasiga bog'liq holda termik va termodinamik barqarorlikka egaligi kvant-kimyoviy hisoblash hamda eksperimental usullari bilan aniqlanib, barqarorlikning $Zn < Co < Ni < Cu$ qatorida ortishi kuzatildi, rux komplekslarida oktaedrik tuzilishli ekanligi va sterik kuchlanish tufayli past barqarorlikka egaligi tavsiya qilindi.

4. Ilk bor rentgen tuzilish tahlili usuli bilan dimerlangan L^1 ($C_5H_6N_2O_2S_2$) $_2 \cdot HCl$ gidroxlorid hosilasi va L^3 $C_6H_5N_3S_3$ tarkibli ligandi, yangi $[CoL^1_2(H_2O)_4]$, $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ tarkibli oktaedrik tuzilishli, polimer tetragonal-piramidal monoyadroli $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ hamda biyadroli $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$, shuningdek, uch yadroli $[Cu_3L^2_2Cl_6]$, $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleks birikmalar hosil qilishi aniqlandi. $C_6H_5N_3S_3$ (2443589), $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ (2408680) $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) va $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) lar Cambridge Crystallographic Data Center xalqaro kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritildi.

5. $[CuL^1_2(H_2O)_4]$, $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ va $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ gidrat va polimerlanish izomerlarining hosil bo'lishi sintez usuliga bog'liqligi aniqlanib, $[Cu_3L^2_2Cl_6]$ va $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ uch yadroli mis komplekslari Cu^{2+} ning d^9 - konfiguratsiyasi va Yan-Teller effekti tufayli hosil bo'lishi, bu esa Cl-Cu ko'prik bog'larining uzayishiga olib kelishi, markaziy mis ioni ligand bilan oktaedral tuzilishli bo'lishi, periferik ionlar esa kuchlanishni minimallashtirish tufayli tetragonal-piramidal geometriyaga ega bo'lishi, metallar ligandlar bilan xelatlar va xlorid ionlari bilan esa ko'prik hosil qilishi orqali elektron almashinuvi sodir bo'lishi komplekslarni yanada barqarorlashtirishi hamda umumiy energiyasini kamaytirishi aniqlandi.

6. $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleksi GFP birikmalari sintezi katalizi uchun o'ziga xos xususiyatlar va selektivlikni namoyon qilishi, shuningdek, yakuniy mahsulot unumini oshirishi aniqlandi. $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ kompleksining *Bacillus subtilis*ga nisbatan, $[CoL^3_2Cl_2]$ va $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ tarkibli komplekslarining *Staphylococcus aureus* va *Escherichia coli*larga nisbatan yuqori antibakterial faolligi aniqlandi.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

КИНЬШАКОВА ЕКАТЕРИНА ВЯЧЕСЛАВОВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С НОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
5-МЕТИЛ-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ-2-ТИОЛА**

02.00.01-Неорганическая химия

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

Ташкент-2025

Тема диссертации доктора философии (PhD) по химическим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Министерстве высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан за номером B2025.2.PhD/K965.

Диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице по адресу: www.ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу: www.ziyonet.uz.

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

Официальные оппоненты: **Кадилова Зухра Чингизовна**
доктор химических наук, профессор
Узакбергенова Замира Досназаровна
кандидат химических наук, доцент

Ведущая организация: **Ташкентский фармацевтический институт**

Защита диссертации состоится "22" августа 2025 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019.K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская 4. Тел.: (99871)246-07-88, (99871)277-12-24; факс: (99871) 246-53-21. e-mail: chem0102@mail.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за № 128 Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (99871)246-67-71.

Автореферат диссертации разослан "12" августа 2025 г.
(протокол рассылки №14 от "11" августа 2025 г.).

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

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

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

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире большое внимание уделяется изучению комплексных соединений, образованных переходными металлами и лигандами, содержащими различные гетероатомы. Такие металлокомплексы широко применяются в медицине в качестве биологически активных веществ, антиоксидантов и противоопухолевых препаратов; в сельском хозяйстве как стимуляторы роста и развития растений; в фотохимии и оптике в роли фотосенсибилизаторов и красителей; в промышленности в виде различных добавок и ингибиторов коррозии. Особую практическую значимость комплексные соединения приобретают благодаря своей каталитической активности.

В мире проводятся масштабные научные исследования по изучению каталитической активности металлокомплексов в различных процессах, в том числе по созданию новых катализаторов для тонкого органического синтеза, полимеризации, окисления и восстановления. В частности, создание эффективных каталитических систем для синтеза биологически важных молекул, таких как синтетические флуоресцентные белки, имеющих большое значение в биохимии и служащих маркерами для визуализации различных процессов в живых организмах, требует детального понимания механизмов катализа и влияния структуры комплекса на его активность. Поэтому синтез комплексных соединений на основе производных триадиазола и 3d-металлов, определение их состава, структуры, физико-химических и биологических свойств имеет большое научное значение.

В нашей Республике, во исполнение Указа Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 “О стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 годы”, ведется работа по синтезу, изучению свойств и применению комплексных соединений в различных областях, от аналитической химии и медицины до промышленности и сельского хозяйства, опираясь на заложенный ранее фундамент и развивая современные направления исследований. В частности, настоящая работа, по созданию биологически активных соединений, направлена на решение задачи, поставленной в Стратегии, об «увеличении объема производства продукции фармацевтической промышленности в три раза и доведение уровня обеспечения внутреннего рынка отечественными лекарственными средствами до 80 процентов».

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных Указом Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года “О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы”, Постановлениями Президента Республики Узбекистан от 25 октября 2018 года №3983 “О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан”, от 3 апреля 2019 г. №4265 “О мерах по дальнейшему реформированию и повышению инвестиционной привлекательности химической промышленности”, от 13 февраля 2021 г. №4992 “О мерах по дальнейшему

реформированию и финансовому оздоровлению предприятий химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью”, а также другими нормативно-правовыми документами, принятыми в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. “Химия, химические технологии и нанотехнологии”.

Степень изученности проблемы. Синтез комплексов на основе производных тиадиазола и ионов переходных металлов, их состав, структура, термическая стабильность, реакционная и биологическая активность, а также применение были отражены в исследованиях мировых ученых - Л.Г. Лавреновой, В.А.Неверова, В.Н.Бюшкина, Singh R.K., Bharty M.K., Wang L., Chen Y.Y. Slyvka Y.I. и др.

В нашей республике научные школы под руководством академиков Н.А. Парпиева и Б.Т. Ибрагимова, а также профессора Х.Т. Шарипов, Б.В. Умаров, А.А. Шабилолов, Т.А. Азизов, О.Ф. Ходжаев, Х.Х. Хакимов, Х.Х. Тураев, Ш.А. Кадирова, З.Ч. Кадирова, Ш.Ш. Даминова и их ученики, внесли большой вклад в синтез ряда биологически активных комплексных соединений, применяемых в медицине, сельском хозяйстве и различных отраслях промышленности.

Вместе с тем анализ литературы показывает, что, несмотря на наличие результатов широкомасштабных экспериментов по анализу комплексов солей переходных металлов с гетероциклическими лигандами, комплексы 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 5-метил- 1,3,4-тиадиазол-2-тиола.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ высшего учебного заведения. 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 является синтез, определение строения и свойств комплексных соединений солей Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с производными 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола.

Задачи исследования:

синтез производных 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола, подтверждение их структуры и изучение реакционной способности квантово-химическими и физико-химическими методами;

синтез комплексных соединений солей Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с синтезированными лигандами;

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

установление электронной структуры, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности синтезированных комплексов современными квантово-химическими методами;

оценка биологической активности и возможности применения синтезированных комплексных соединений.

Объектом исследования являются [(5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)сульфанил]уксусная кислота (L^1), 2,2'-сульфанедиилбис(5-метил-1,3,4-тиадиазол) (L^2), 5-метил-2-[(1,3-тиазол-2-ил)сульфанил]-1,3,4-тиадиазол (L^3), их комплексные соединения с солями кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка.

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

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным рентгеновским анализом SEM-EDX, элементный анализ, кондуктометрия, термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГ/ДТА), рентгеноструктурный анализ (РСА), ИК-, Раман- и ЯМР-спектроскопия, электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), современные квантово-химические вычисления, методы определения биологической активности.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезирован новый гетероциклический лиганд 5-метил-2-[(1,3-тиазол-2-ил)сульфанил]-1,3,4-тиадиазол, а также на основе солей Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с производными 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола синтезировано 23 новых координационных соединения, включающих 13 нейтральных, 8 катионных и 2 полимерных комплекса с соотношениями металл:лиганд 1:2 и 3:2;

впервые установлено, что координационное поведение лигандов обусловлено селективным перераспределением электронной плотности: для L^1 характерно монодентатное координирование через карбоксильный кислород, а для L^2 и L^3 – бидентатное хелатирование с образованием устойчивых шестичленных хелатных циклов с металлом через атомы азота гетероциклов, находящиеся в β -положении к экзоциклическому атому серы;

впервые методом РСА установлены структуры гидрохлоридного производного димеризованного лиганда L^1 и лиганда L^3 , октаэдрических комплексов $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ и $[\text{ZnL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$, моноядерного $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot (2\text{H}_2\text{O})_n$ и биядерного $[\text{Cu}_2\text{L}^1_4]_n \cdot (6\text{H}_2\text{O})_n$ полимерных комплексов с тетрагонально-пирамидальной геометрией, а также трёхядерных комплексов $[\text{Cu}_3\text{L}^2_2\text{Cl}_6]$ и $[\text{Cu}_3\text{L}^3_2\text{Cl}_6]$;

установлена зависимость термической и термодинамической устойчивости комплексов от их структурных особенностей и электронной

конфигурации центрального иона, что проявляется в четкой закономерности увеличения стабильности в ряду $Zn < Co < Ni < Cu$, при этом пониженная устойчивость комплексов цинка объясняется нулевым вкладом энергии стабилизации кристаллическим полем и стерическим напряжением;

установлена зависимость образования гидратных и полимеризационных изомеров $[CuL^1_2(H_2O)_4]$, $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ и $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ от методики синтеза;

впервые установлена высокая каталитическая активность, специфичность и селективность трехъядерного комплекса $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ в синтезе аналога зеленого флуоресцентного белка (GFP), являющиеся прямым следствием его уникальной мостиковой архитектуры, организация которой, основанная на комплексном влиянии эффекта Яна-Теллера, электронно-обменных взаимодействий и гибкости органического лиганда, позволяет комплексу действовать как кооперативная кислота Льюиса и обеспечивать синергетическую активацию реагентов, что приводит к повышенному выходу продукта и принципиально отличает данную систему от классических одноцентровых катализаторов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны новые методики синтеза лигандов L^2 и L^3 , а также определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений ионов $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и Zn с лигандами L^{1-3} ;

доказаны пространственные строения и все кристаллографические показатели полученных соединений – $(C_5H_6N_2O_2S_2)_2 \cdot HCl$, L^2 , L^3 , $[CoL^1_2(H_2O)_4]$, $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$, $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$, $[Cu_3L^2_2Cl_6]$, $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ и $[Cu_3L^3_2Cl_6]$, из которых структуры L^3 (2443589), $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ (2408680), $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) и $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) включены в международную кристаллографическую базу данных Cambridge Crystallographic Data Center;

установлены закономерности влияния особенностей строения и состава синтезированных новых комплексных соединений, а именно, типа соединения, природы центрального иона, а также характера координации аква-, ацидо- и гетероциклических лигандов, на их биологическую и каталитическую активность;

проведенными исследованиями в лаборатории CSIR-NCL (Индия) установлено, что комплекс $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ проявляет специфические свойства и селективность для катализа синтеза соединений GFP, а также увеличивает выход конечного продукта;

установлена высокая антибактериальная активность (выше контрольных антибиотиков) комплекса $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ в отношении *Bacillus subtilis*, а также комплексов $[CoL^3_2Cl_2]$ и $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Достоверность полученных результатов доказана такими современными исследовательскими методами как элементный, SEM-EDX, кондуктометрический, ТГ/ДТА, РСА, ЯМР-, ИК-, Раман- и ЭДО-спектроскопией, а также квантово-химическими расчетами и исследованиями

in vitro по скринингу антимикробной активности с использованием модифицированного метода «диффузии в агаровые лунки». Все выводы сделаны на основе экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость состоит в выявлении закономерностей координации хлоридных, нитратных и сульфатных солей Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с меркаптопроизводными 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола, в изучении конкурентоспособности донорных атомов гетероциклических лигандов и влияния природы металлов, аква- и ацидолигандов на состав и структуру комплексных соединений посредством современных физико-химических методов исследования.

Практическая значимость результатов исследования заключается во включении кристаллографических данных соединений L^3 (2443589), $[CoL^3_2(H_2O)_4]$ (2408680), $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) и $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) в Кембриджскую международную базу данных, создании специфического и селективного катализатора синтеза соединений GFP и комплексов с высокой антибактериальной активностью в отношении *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу и определению физико-химических, антибактериальных и каталитических свойств новых металлокомплексных соединений 3d-металлов с меркаптопроизводными 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола:

результаты рентгеноструктурного анализа соединений состава $C_6H_5N_3S_3$ (L^3) (2443589), $[CoL^3_2(H_2O)_4]$ (2408680), $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) и $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (Cambridge Structural Database, doi.org/10.1107/S2056989024011939, doi.org/10.1107/S2056989025004980), что позволяет синтезировать и описывать структуру новых химических соединений, аналогичных синтезированным соединениям;

комплексное соединение $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ было испытано в качестве катализатора для синтеза соединений GFP в лаборатории CSIR-NCL (Письмо от 26 декабря 2024 года от проф. Dr. Rajesh G. Gonnade, CSIR-Национальная химическая лаборатория, Пуна, Индия). Установлено, что комплекс обладает специфическими свойствами, высокой селективностью и увеличивает выход конечного продукта.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 10 научно-практических конференциях, в том числе на 5 международных и 5 Республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 2 в Республиканских и 3 в международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, выявлены объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность экспериментальных данных, раскрыта теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сделаны выводы о перспективах внедрения в практику результатов исследования, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием «Получение и свойства производных 1,3,4-тиадиазола и комплексных соединений на их основе» рассматриваются синтез, свойства и области применения производных 1,3,4-тиадиазола. В частности, изучена и проанализирована литература по методам синтеза, физико-химическим свойствам, биологической активности и областям применения комплексных соединений на основе производных 1,3,4-тиадиазола. Показано, что 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиол и его производные проявляют комплексообразующие свойства в качестве органических лигандов и являются перспективными в медицине, материаловедении, сельском хозяйстве и других областях химии.

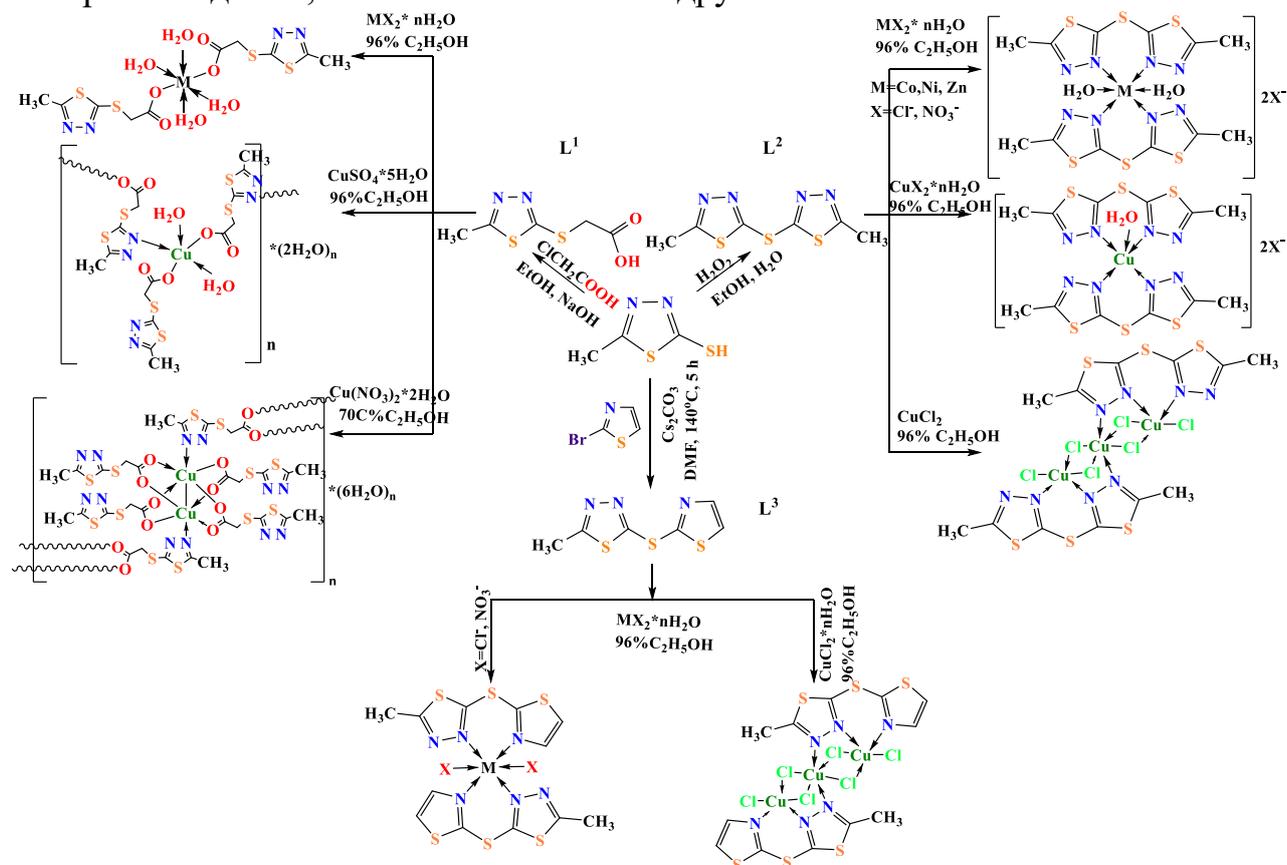


Схема. Синтез лигандов и комплексных соединений

Во второй главе диссертации «Синтез меркаптопроизводных лигандов 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола и комплексных соединений с солями 3d-металлов на их основе» описаны методы синтеза новых

меркаптопроизводных лигандов на основе 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола (L^1 - [(5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил) сульфанил]уксусная кислота, L^2 - 2,2'-сульфанедиилбис(5-метил-1,3,4-тиадиазол) и L^3 - 5-метил-2-[(1,3-тиазол-2-ил)сульфанил]-1,3,4-тиадиазол) и их комплексных соединений с солями 3d-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}). Описаны использованные исходные вещества и физико-химические методы исследования, а также приведены параметры программного обеспечения для квантово-химических расчетов и изучения биологической активности. На схеме приведены реакции и условия синтеза лигандов и комплексов, некоторые физико-химические свойства которых отражены в таблице 1.

Таблица 1

Состав и физико-химические свойства синтезированных лигандов и комплексов

Анион соли	Соединение	Цвет	Выход	Т.пл	Растворимость					λ_m
			%	°C	Вода	Метанол	Этанол	Хлороформ	ДМФ	
-	L^1		76	231	Р	М	М	Н	Р	
Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	$[CoL^1_2(H_2O)_4]$		82	110	Н	Н	Н	Н	Р	17,1
	$[NiL^1_2(H_2O)_4]$		77	112	Н	Н	Н	Н	Р	12
	$[CuL^1_2(H_2O)_4]$		84	135	Н	Н	Н	Н	Р	15,8
	$[ZnL^1_2(H_2O)_4]$		78	108	М	Н	Н	Н	Р	24,2
SO_4^{2-}	$[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$		77	-	М	М	М	Н	Р	27,4
NO_3^-	$[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$		81	-	М	М	М	Н	Р	26,8
	L^2		84	116	Н	Р	Р	М	Р	
Cl^- , NO_3^-	$[CoL^2_2(H_2O)_2]Cl_2$		78	127	Р	Р	Р	М	Р	119,6
	$[CoL^2_2(H_2O)_2](NO_3)_2$		76	101	Р	Р	Р	М	Р	115,3
	$[NiL^2_2(H_2O)_2]Cl_2$		82	131	Р	Р	Р	М	Р	108,7
	$[NiL^2_2(H_2O)_2](NO_3)_2$		78	127	Р	Р	Р	М	Р	104,4
	$[CuL^2_2(H_2O)_2]Cl_2$		81	137	Р	Р	Р	М	Р	94,7
	$[Cu_2L^2_4]Cl_6$		63	140	М	М	М	Н	Р	41,3
	$[CuL^2_2(H_2O)_2](NO_3)_2$		84	138	Р	Р	Р	М	Р	112,3
	$[ZnL^2_2(H_2O)_2]Cl_2$		79	128	Р	Р	Р	М	Р	107,6
	$[ZnL^2_2(H_2O)_2](NO_3)_2$		81	120	Р	Р	Р	М	Р	103,8
	L^3		60	54	Н	Р	Р	Р	Р	
Cl^- , NO_3^-	$[CoL^3_2Cl_2]$		89	174	Н	Р	Р	М	Р	7,3
	$[CoL^3_2(NO_3)_2]$		91	158	Н	Р	Р	М	Р	6,4
	$[NiL^3_2Cl_2]$		92	187	Н	Р	Р	М	Р	6,1
	$[NiL^3_2(NO_3)_2]$		87	177	Н	Р	Р	Н	Р	5,3
	$[Cu_2L^3_4]Cl_6$		75	199	М	Р	Р	Н	Р	35,3
	$[CuL^3_2(NO_3)_2]$		83	189	Н	Р	Р	Н	Р	9,1
	$[ZnL^3_2Cl_2]$		88	171	Н	Р	Р	Н	Р	5,2
	$[ZnL^3_2(NO_3)_2]$		79	153	Н	Р	Р	М	Р	3,7

Впервые разработана методика и синтезирован новый лиганд L^3 , а также разработана новая методика синтеза лиганда L^2 , неописанная ранее в литературе. Синтезированные лиганды были использованы для получения 23 координационных соединений $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и Zn . На основе результатов элементного анализа, данных SEM-EDX (рис. 1), а также растворимости и молярной электропроводности, подтверждён состав и предполагаемая структура полученных соединений. Исходное соотношение металла и лиганда 1:2 позволило получить комплексы различного состава (1:2 и 3:2) и строения. Установлен тип комплексных соединений: нейтральный с L^1 и L^3 , катионный с L^2 .

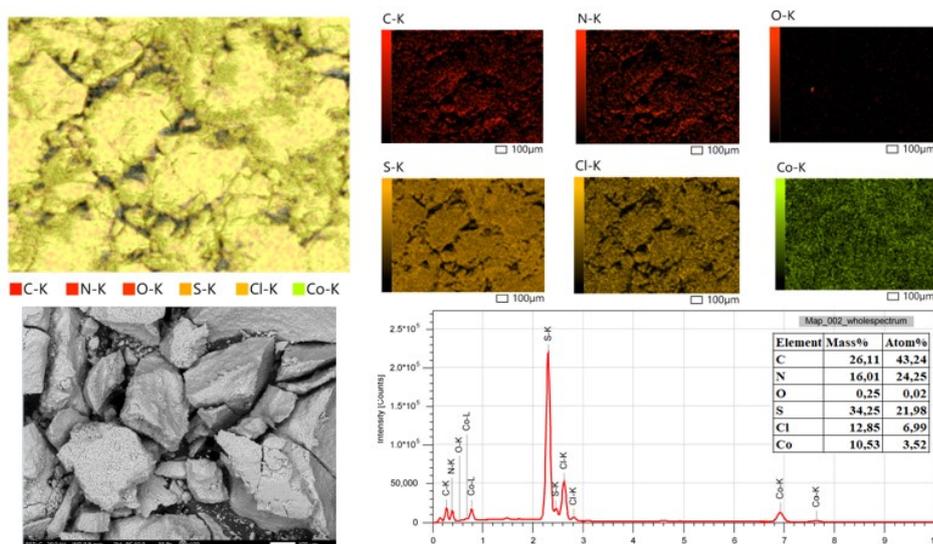


Рис. 1. Микроструктура, качественный и количественный состав комплекса $[\text{CoL}^3_2\text{Cl}_2]$ по результатам SEM-EDX

В третьей главе «Физико-химические исследования и анализ биологической активности синтезированных лигандов и комплексных соединений на их основе с солями 3d-металлов» представлен анализ состава и структуры лигандов и их комплексных соединений с 3d-металлами с использованием современных методов исследования, результаты квантово-химических расчетов, биологическая активность и возможности практического применения.

Для определения структуры синтезированных лигандов использовались методы ИК-и ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурный анализ.

В ИК-спектре L^1 зафиксированы новые полосы поглощения при 1721 и 1239 см^{-1} отнесенные к валентным ассиметричным и симметричным колебаниям связей в карбоксильной группе соответственно, а также в длинноволновой области при 3376 см^{-1} обнаружена полоса поглощения колебания связи гидроксогруппы. Для ИК-спектров L^2 отличительной особенностью стало отсутствие характеристической полосы поглощения малой интенсивности в области 2589 см^{-1} , соответствующей колебанию связи $-\text{SH}$ в исходном соединении, а также наблюдаются изменения в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$, вследствие образования связи C-S-C .

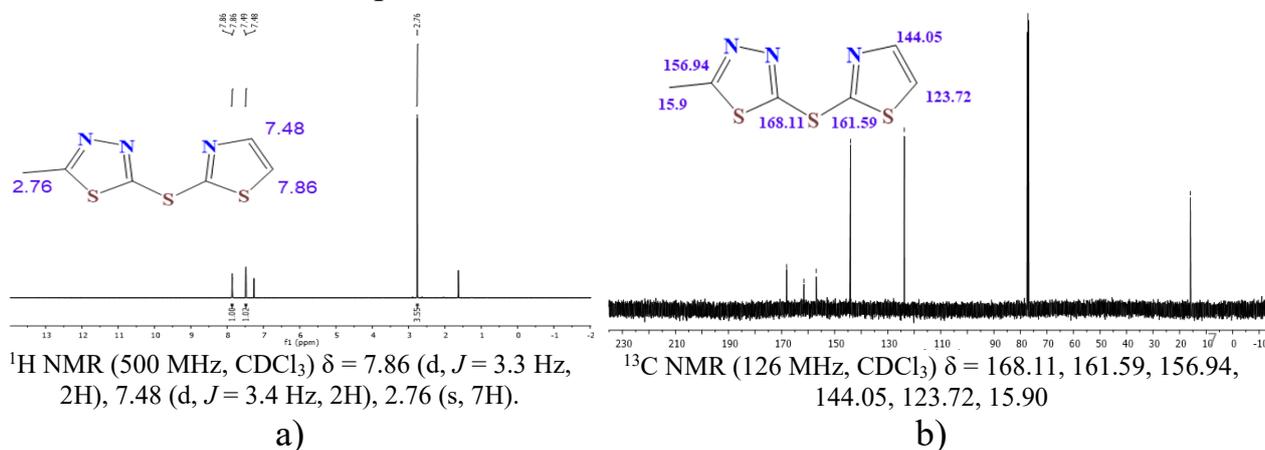


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) для L^3

В ЯМР ^1H спектре лиганда L^3 (рис. 2) зафиксированы дублеты, соответствующие химическим сдвигам протонов при $\delta=7.86$ и 7.48 ppm, отнесенные к экранированию ядра атомов водорода в тиазольной части молекулы, а также при 2.76 ppm идентифицирован синглет протонов метильной группы. В спектре ЯМР ^{13}C химический сдвиг при $15,9$ отнесен к углероду метильной группы, углероды метиновых групп имеют различные значения сигналов и определены в зависимости от влияния заместителей.

РСА показал, что при первичном синтезе лиганда L^1 было получено его димеризованное гидрохлоридное производное, что побудило нас скорректировать методику синтеза L^1 , pH реакционной среды был отрегулирован до значения 9.

Установлено, что три производных 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола кристаллизуются в моноклинной сингонии, но в различных пространственных группах (табл. 2)

Таблица 2

Параметры, уточняющие кристаллографические данные и структуры монокристаллов лигандов L^{1-3}

Параметр	Производное L^1	L^2	L^3
Хим. формула	$(\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)\cdot$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{S}_3$
Сингония, пр.гр.	Monoclinic, $P2_1/n$	Monoclinic, $P2_1/m$	Monoclinic, $P2_1/c$
a, b, c (Å)	5.32309 (5), 14.97559 (13),	5.6713 (5), 6.6579 (9),	10.6463 (2), 7.7151 (2),
β (°)	95.5754 (9)	102.625 (9)	103.272 (1)
V (Å ³)	1575.43 (3)	441.78 (8)	893.56 (4)
R-Factor (%)	4.98	6.15	3.35

В кристаллической структуре производного L^1 наблюдаются два типа сильных межмолекулярных водородных связей: $\text{O} - \text{H} \cdots \text{Cl} = 2,66$ (9) Å и $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O} = 1,73$ (9) Å. Структура второго лиганда стабилизирована за счет укороченных $\text{C}-\text{H} \cdots \text{S}$ контактов, а третий лиганд - за счет межмолекулярных водородных связей $\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$, образующих шестичленное кольцо между соседними молекулами, кроме того определены $\pi \cdots \pi$ -стекинговые взаимодействия. Геометрические параметры, такие как длины связей и углы, близки к стандартным значениям и значениям характерным для аналогичных структур (рис. 3).

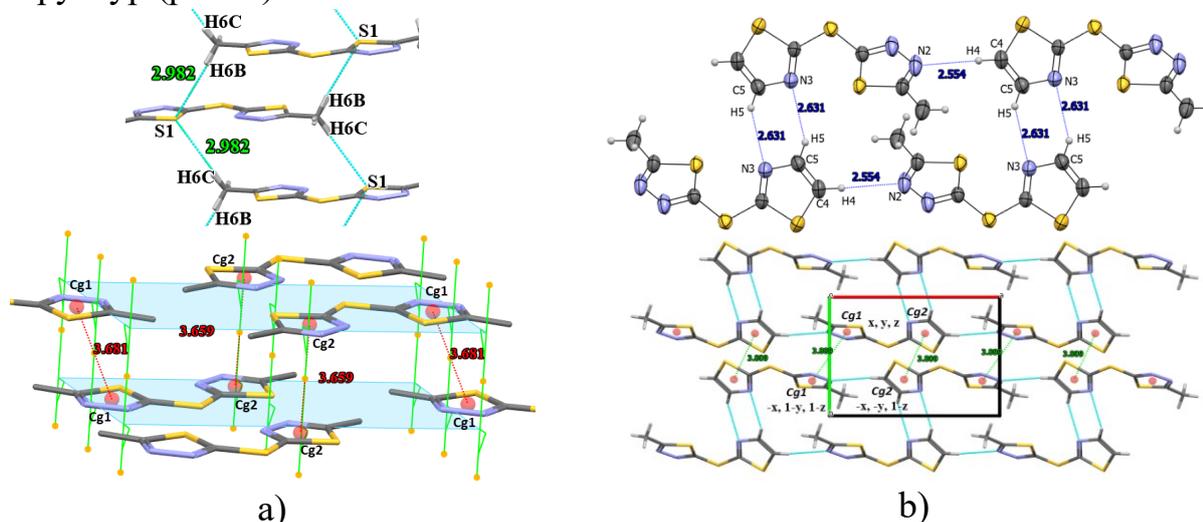


Рис. 3. Межмолекулярные взаимодействия в L^2 (a) и L^3 (b)

Исследование электронных энергий и геометрических параметров лигандов и комплексных соединений проводилось с использованием квантово-химических расчетов методом DFT B3LYP 6-311G (d,p)/LanL2dz. Распределение молекулярного электростатического потенциала и зарядов Малликена на донорных атомах лигандов показано на рисунке 4.

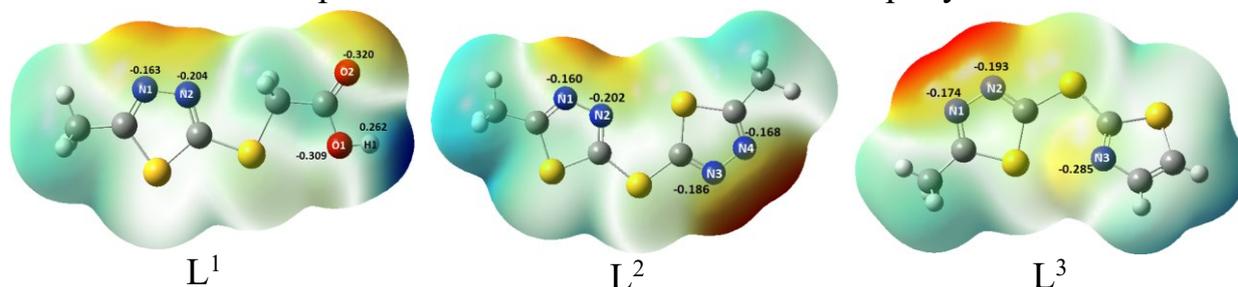


Рис. 4. МЭП лигандов L¹⁻³

Из рассчитанных параметров реакционной способности сделан вывод, что все три соединения обладают средней жёсткостью, что делает их перспективными лигандами для комплексообразования с двухвалентными катионами 3d-металлов. Низкие индексы электрофильности свидетельствуют о том, что эти молекулы не имеют тенденции принимать электроны извне и являются исключительно донирующими лигандами.

Таблица 3

Дескрипторы реакционной способности лигандов

Дескриптор	E _{НОМО}	E _{ЛУМО}	ΔE	I	A	χ	η	μ	S	ω
L ¹	-6.772	-1.554	5.218	6.772	1.554	4.163	2.609	-4.163	0.19	3.32
L ²	-6.881	-1.928	4.953	6.881	1.928	4.404	2.476	-4.404	0.2	3.92
L ³	-6.446	-1.422	5.024	6.446	1.422	3.934	2.512	-3.934	0.2	3.08

Из термохимических данных, полученных квантово-химическими методами, по закону Гесса были рассчитаны энтальпия образования и энергия Гиббса реакций (табл. 4) Было обнаружено, что лиганды термодинамически стабильны, а все реакции синтеза протекают самопроизвольно.

Таблица 4

Термодинамические параметры L¹⁻³

Parametr	L ¹	L ²	L ³
EE+ внутренняя энергия (H)	-1250,504	-1645,636	-1590,475
EE + энтальпия (H)	-1250,503	-1645,635	-1590,474
EE + энергия Гиббса (H)	-1250,553	-1645,692	-1590,524
Теплоемкость (Cal/Mol-Kelvin)	37,910	46,043	38,941
Энтропия (Cal/Mol-Kelvin)	105,610	120,185	104,586
Дипольный момент (Debye)	3,010	4,223	4,715
Поляризуемость (α) (a.u.)	109,853	148,276	137,828
Δ H реакции (ккал/моль)	-86,579	-34,588	-62,369
ΔG реакции (ккал/моль)	-82,231	-27,705	-68,177
ΔS реакции (ккал/моль/К)	0,015	0,023	0,019

Для определения функциональных групп с донорными атомами, координирующими лиганды к центральным атомам, были получены и проанализированы ИК-спектры синтезированных комплексных соединений Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} , а также проведен сравнительный анализ с ИК-спектрами исходных органических лигандов L^{1-3} .

Сделан вывод о монодентатной координации лиганда L^1 к металлам через карбоксильную группу, так как отмечено снижение значений частот поглощения асимметричных валентных колебаний и увеличение значений частот поглощения симметричных валентных колебаний связей карбоксильной группы, при этом разница в значениях составляет более 200 см^{-1} . Широкие полосы поглощения в длинноволновой области указывают на наличие молекул воды в составе комплексов (табл. 5).

Таблица 5

Основные частоты полос поглощения в ИК спектрах лиганда L^1 и его комплексов (см^{-1})

Соединение	$\nu \text{ O-H}$	$\nu_s \text{ CH}_2$	$\nu_{as} \text{ COO}^-$	$\nu_s \text{ COO}^-$	Δ	$\nu \text{ C-S-C}$	$\nu \text{ M-O}$
L^1	3376	2930	1721	1239	482	684	-
$[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	3381	2908	1590	1374	216	666	583
$[\text{NiL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	3354	2911	1595	1313	282	688	587
$[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	3358	2952	1614	1380	234	680	584
$[\text{ZnL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	3397	2985	1690	1381	309	675	556

Для уточнения связей металлов с донорными атомами лиганда L^2 были получены и проанализированы Раман-спектры. Удалось установить, что координация лиганда к металлу осуществляется через донорный атом азота, что подтверждается наличием новых полос рассеивания в области около $\sim 450 \text{ см}^{-1}$, аналогичных полос в спектре свободного лиганда L^2 не зафиксировано. Также в спектрах комплексов присутствуют полосы на частоте около $\sim 545 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям связи М-О, осуществляемой между комплексообразователем и молекулами координированной воды.

Проведенный синхронный термический анализ, при сочетании термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГ/ДТА), позволил получить информацию о термической стабильности комплексов, наличии и расположении молекул воды, фазовых переходах и потерях массы, происходящих в молекулах при повышении температуры.

Разложение комплекса никеля с первым лигандом проходит в три ступени (рис. 5а). Первая потеря массы сопровождаемая эндоэффектом соответствует удалению 4 молекул координированной воды из комплекса. Далее следует деструкция органической части молекулы и образование промежуточных продуктов термолиза. На третьем этапе происходит горение органических фрагментов, конечный продукт – оксид никеля(II).

Разложение комплекса меди со вторым лигандом происходит в два этапа (рис. 5b), на первом этапе зафиксировано несколько тепловых эффектов: первый – эндотермический, соответствующий отщеплению одной

координированной молекулы воды, далее следует экзотермический эффект, предположительно связанный с образованием летучего HCl из хлорида, что подтверждается процентом потери массы комплекса, и последовательными эндотермическими эффектами, связанными с разложением органического лиганда, в целом до 400 градусов комплекс теряет 74,5%, от общей массы, а конечным продуктом определен оксид меди (II).

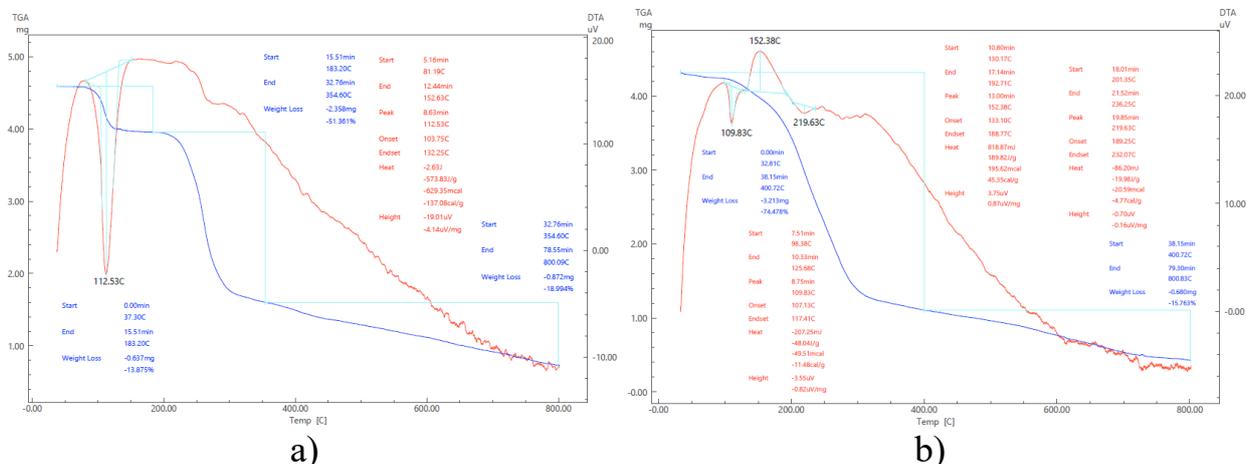


Рис. 5. Дериватограммы [NiL₂(H₂O)₄] (a) и [CuL₂H₂O]·Cl₂ (b)

При изучении дериватограмм комплексов хлоридов 3d-металлов с третьим лигандом установлено, что тепловые эффекты на первом этапе разложения комплексов связаны с началом деструкции органической части лиганда. Установлен ряд увеличения термической устойчивости Co < Ni < Cu, а также отсутствие кристаллизационной и координационной воды в составе комплексов.

Анализ спектров ЭСДО комплексов хлоридов металлов с L³ показал (рис. 6), что комплекс с кобальтом имеет искаженное октаэдрическое строение, так как зафиксированы электронные переходы ⁴T_{1g}(F) → ⁴T_{1g}(P) (~23256), ⁴T_{1g}(F) → ⁴A_{2g}(F) (~16950), а также слабый переход (~15385), обусловленный влиянием симметрии координационного окружения. Комплекс с никелем также имеет октаэдрическое строение, так как имеет следующие электронные переходы: ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(P) (~25641), ³A_{2g}(F) → ³T_{1g}(F) (~19608), ³A_{2g}(F) → ³T_{2g}(F) (~13889). Трехъядерный комплекс меди имеет расщепленный переход ²E_g → ²T_{2g} и искаженное октаэдрическое окружение центрального иона меди из-за эффекта Яна-Теллера.

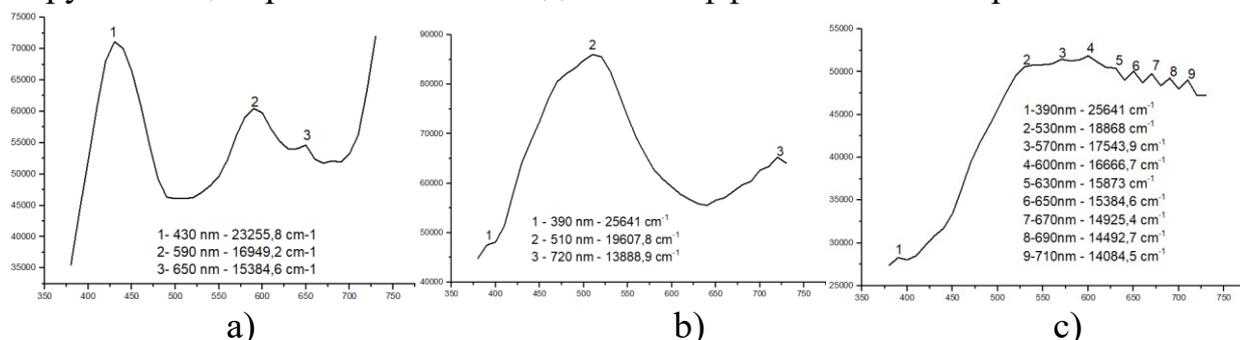


Рис. 6. ЭСДО комплексов: [CoL₃Cl₂] (a), [NiL₃Cl₂] (b) и [Cu₃L₃Cl₆] (c)

Методом РСА установлено строение 6 комплексных соединений, определены их кристаллографические (табл. 6) и геометрические параметры.

В комплексе $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (рис. 7а) в центре инверсии находится $\text{Co}(\text{II})$, который является шестикоординированным, с искаженным октаэдрическим окружением. Оба карбоксилатных лиганда являются монодентатными, о чем был ранее сделан вывод из результатов анализа ИК-спектров. Положения лигандов допускают образование одной прочной внутримолекулярной водородной связи вода/карбоксилат. Рост кристалла осуществляется по трем направлениям за счет межмолекулярных водородных связей (рис. 7б). Анализ поверхности Хиршфельда показывает, что наибольший вклад в межмолекулярные взаимодействия внесен контактами $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{N}\cdots\text{H}$ $\text{O}\cdots\text{H}$ (рис. 7с)

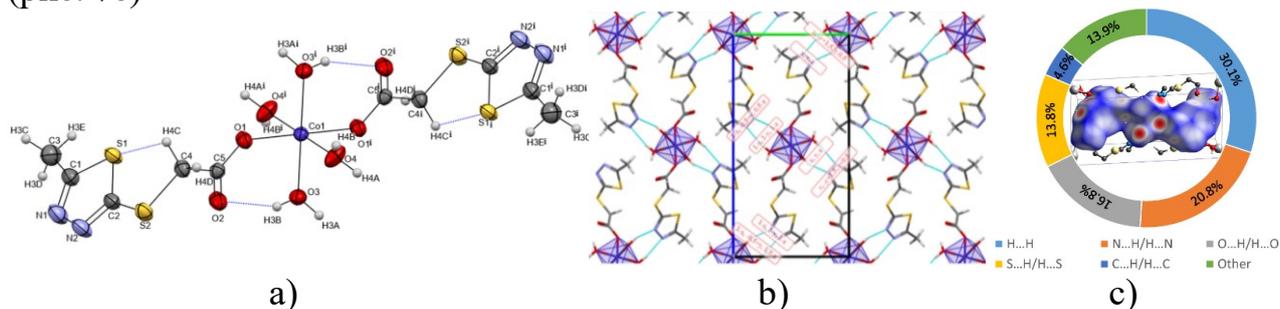


Рис. 7. Структура $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (а), водородные связи (б) и процентные вклады межатомных взаимодействий при упаковке (с)

Таблица 6

Основные кристаллографические данные о структуре комплексов

Параметр	$[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	$[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot (2\text{H}_2\text{O})$	$[\text{Cu}_2\text{L}^1_4]_n \cdot (6\text{H}_2\text{O})_n$
Хим. формула	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{CoN}_4\text{O}_8\text{S}_4$	$(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{CuN}_4\text{O}_8\text{S}_4)_n$	$(\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{14}\text{S}_8)$
CCDC	2408680	-	-
M_r	509	$(513,5)_n$	$(991)_n$
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P-1$
a, b, c (Å)	5.1950 (2), 10.0347	12.4497 (2), 14.6898	7.7963 (4), 9.4321
α, β, γ (°)	β 91.892 (3)	β 90.2899 (14)	92.380 (4), 104.680
V (Å ³)	985.19 (6)	3925.92 (10)	963.86 (9)
Z	4	4	4
R-Factor (%)	3.52	12,6	6,21
Параметр	$[\text{Cu}_3\text{L}^2_2\text{Cl}_6]$	$[\text{Cu}_3\text{L}^3_2\text{Cl}_6]$	$[\text{ZnL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$
Хим. формула	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{Cu}_3\text{N}_8\text{S}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_6\text{Cu}_3\text{N}_6\text{S}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_8\text{O}_6\text{S}_6\text{Zn}_1$
CCDC	-	2434442	2434439
M_r	864	834	620
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P-1$	$P-1$	$P-1$
a, b, c (Å)	7.7535(17),	8.062 (3), 8.076 (3),	8.2054 (2), 8.2601
α, β, γ (°)	76.58 (2), 78.51 (2),	85.989 (13), 70.483	64.673 (1), 71.193
V (Å ³)	685.9 (3)	631.0 (4)	524.26 (3)
Z	3	1	2
R-Factor (%)	6,5	4,92	1,89

Значения различных концентраций растворителя при синтезе оказали существенное влияние на структуру координационных соединений солей меди с L^1 , при этом различные анионы солей $Cu(II)$ не участвовали в комплексообразовании, а комплексы $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ и $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ имеют полимерную структуру (рис. 8).

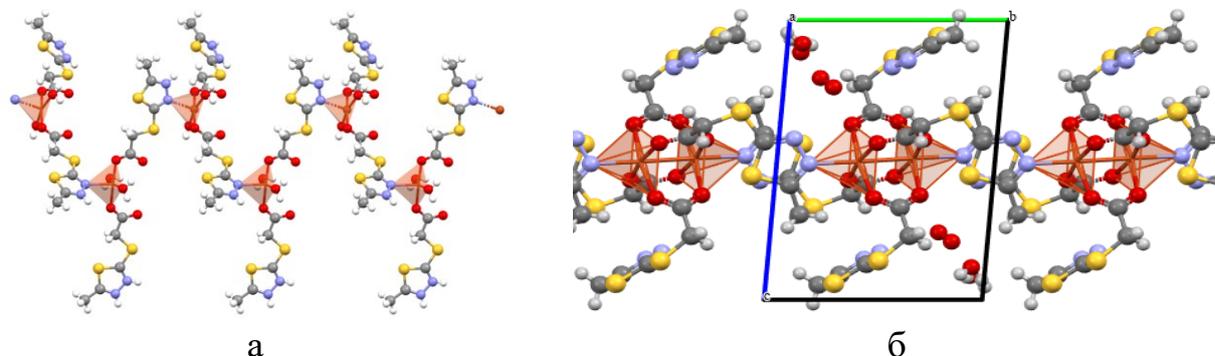


Рис. 8. Полимерная структура комплексов $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ (а) и $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ (б)

Комплекс с одним ионом меди в мономерном звене имеет искаженный квадратно-пирамидальный координационный полиэдр. Комплекс с двумя атомами меди в мономерном звене - биядерный, кластерного типа, каждый атом меди пентакоординирован. Расстояние $Cu-Cu$ составляет 2.682 \AA . Эти значения характерны для комплексов со структурой "китайского фанарика", что подтверждает образование связи $Cu-Cu$. Установлено, что эти соединения являются координационно-полимеризационными изомерами, демонстрируя димеризацию координационной сферы при одинаковом эмпирическом составе, кроме того, в них наблюдается гидратная изомерия.

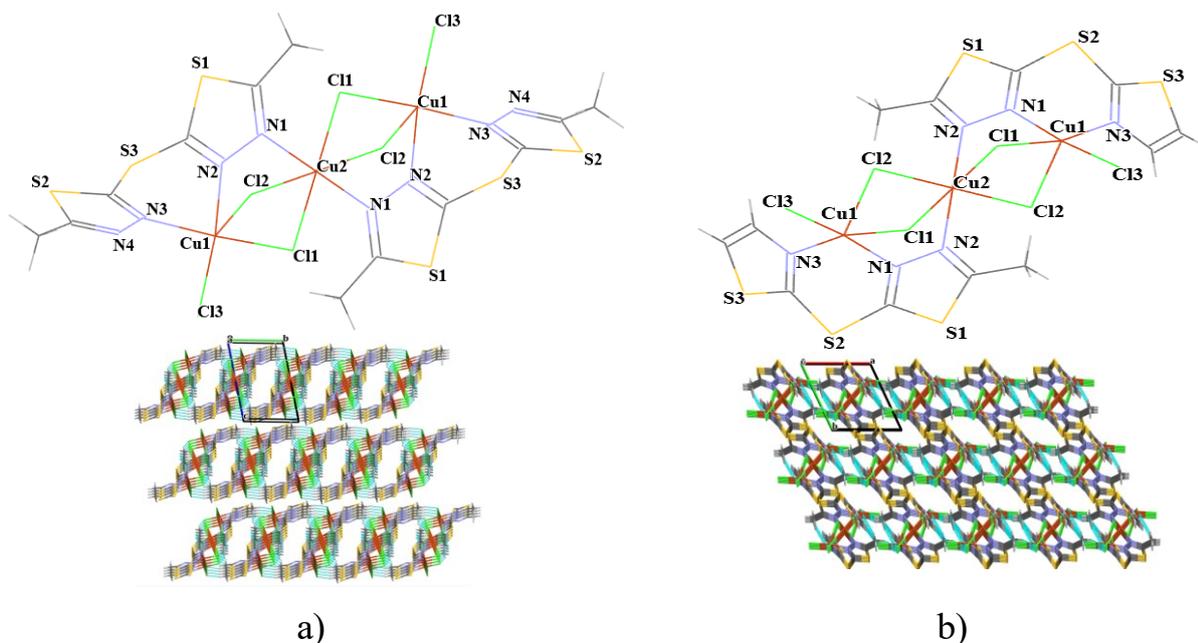


Рис. 9. Структура и упаковка комплексов $[Cu_2L^2_2Cl_6]$ (а) и $[Cu_3L^3_3Cl_6]$ (б)

В результате синтеза между безводным хлоридом меди (II) и лигандами L^2 и L^3 были получены два трехъядерных комплекса триклинной сингонии

(рис. 9). Три атома меди находятся на одной линии с углом равным 180° . В центре инверсии находится ион меди, имеющий искаженное октаэдрическое окружение. Все лиганды центрального полиэдра являются мостиковыми между центральным и периферийными атомами меди. Периферийные атомы меди имеют полиэдр вида искаженной квадратной пирамиды, при этом образуются устойчивые шестичленные хелатные циклы с лигандом. Центральный октаэдр и пирамиды имеют общие ребра. Сравнительный анализ энергий взаимодействия в комплексах показал, что комплекс с лигандом L^3 обладает большей энергией взаимодействия и меньшей энергией отталкивания внутри кристалла, что связано с более короткими и сильными водородными связями и плотной упаковкой.

В центре инверсии комплекса $[Zn(L^3)_2(NO_3)_2]$ находится шестикординированный ион цинка (рис. 10). Оба лиганда L^3 бидентатные, а нитрат анионы являются ацидолигандами. Положения лигандов допускают образование одной внутримолекулярной водородной связи. Структура кристалла стабилизирована за счет разветвленной 3D сети водородных связей и за счет $\pi \cdots \pi$ -стэкинговых взаимодействий между тиадиазольными и тиазольными кольцами. Наибольший вклад (23%) при упаковке молекул приходится на контакты $O \cdots H/H \cdots O$.

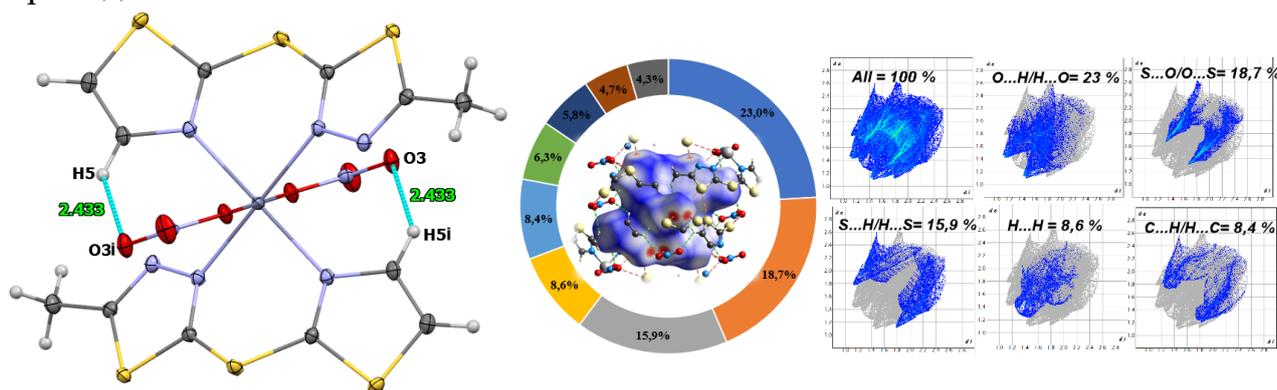


Рис. 10. Детали кристаллической структуры $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$

По результатам проведенных квантово-химических расчетов (табл.7) можно сделать вывод, что устойчивость комплексов с L^1 и L^2 возрастает в ряду $Zn < Co < Ni < Cu$. Также установлена зависимость термодинамической устойчивости комплексов на основе L^3 от природы ацидолиганда - комплексы, содержащие анионы хлора, имеют меньшие значения энтропии и более отрицательную свободную энергию Гиббса, чем комплексы, содержащие нитрат-анионы, что указывает на более сильное взаимодействие металл-ацидолиганд. Независимо от природы гетероциклического лиганда, аквакомплексы обладают меньшей реакционной способностью, чем ацидокомплексы, что выражается разницей в энергиях ВЗМО и НСМО (ΔE). В случае двух трехъядерных комплексов меди получены данные о очень малых значениях ΔE , что указывает на их более высокую редокс-активность по сравнению с другими комплексами и делает их перспективными в каталитических процессах.

Таблица 7.

Термохимические параметры внутренней сферы комплексных соединений и энергии орбиталей ВЗМО и НСМО

Комплекс	ЕЕ	ЕЕ+Н	ЕЕ+G	S	μ	ЕвзМО	ЕнсМО	ΔЕ	Мультиплетность	Δ G реакции ккал/моль
	Хартри			кал/моль/К	D	эВ				
[CoL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	-2951,1	-2950,797	-2950,914	246,966	0,001068	-6,5737	-1,4479	5,13	квартет	-612,43
[NiL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	-2975,3	-2975,022	-2975,135	237,695	0,577913	-6,6069	-1,54696	5,06	триплет	-623,31
[CuL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	-3002,1	-3001,817	-3001,936	238,017	0,00232	-6,6510	-1,43893	5,21	дублет	-632,05
[ZnL ¹ ₂ (H ₂ O) ₄]	-2871,6	-2871,317	-2871,437	252,689	1,071184	-6,4393	-1,24437	5,19	синглет	-595,05
[CoL ² ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-3589,5	-3589,225	-3589,336	233,843	0,000324	-12,955	-7,68722	5,27	квартет	-370,80
[NiL ² ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-3613,8	-3613,455	-3613,566	233,514	0,000438	-12,802	-7,55578	5,25	триплет	-387,03
[CuL ² ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-3564,1	-3563,802	-3563,906	219,884	1,670214	-12,978	-7,92504	5,05	дублет	-387,04
[Cu ₃ L ² ₂ Cl ₆]	-6642	-6641,744	-6641,885	297,995	0,02285	-6,5217	-3,97340	2,55	дублет	-66,97
[ZnL ² ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	-3510,0	-3509,743	-3509,854	234,433	0,698397	-12,764	-7,52014	5,24	синглет	-356,17
[CoL ³ ₂ (NO ₃) ₂]	-3887,1	-3886,881	-3886,996	242,159	0,005212	-5,9527	-2,06044	3,89	квартет	-49,74
[NiL ³ ₂ (NO ₃) ₂]	-3911,4	-3911,105	-3911,218	236,87	0,004782	-5,9407	-2,07541	3,87	триплет	-41,19
[CuL ³ ₂ (NO ₃) ₂]	-3938,2	-3937,898	-3938,015	245,179	0,000629	-6,3383	-2,08711	4,25	дублет	-18,04
[ZnL ³ ₂ (NO ₃) ₂]	-3807,5	-3807,238	-3807,332	197,976	0,001049	-5,6961	-2,15704	3,54	синглет	-3,35
[CoL ³ ₂ Cl ₂]	-4246,9	-4246,646	-4246,748	214,499	0,001943	-5,7369	-1,91949	3,82	квартет	-87,04
[NiL ³ ₂ Cl ₂]	-4271,1	-4270,871	-4270,971	210,493	0,00011	-5,7584	-1,92139	3,84	триплет	-86,81
[Cu ₃ L ³ ₂ Cl ₆]	-6531,3	-6531,077	-6531,208	276,78	0,069571	-6,6053	-4,02483	2,58	дублет	-90,36
[ZnL ³ ₂ Cl ₂]	-4167,4	-4167,159	-4167,263	218,742	0,000219	-5,9699	-1,89581	4,07	синглет	-32,38

Исследования *in vitro* по скринингу антимикробной и противогрибковой активности лиганда L³ и четырех комплексов на его основе проводились на кафедре Микробиологии и биотехнологии биологического факультета НУУз с использованием модифицированного метода «диффузии в агаровые лунки» в соответствии с международными стандартами.

Таблица 8

Результаты исследования антибактериальной и противогрибковой активности лиганда L³ и комплексов на его основе

№	Соединение	Диаметр зоны ингибирования (mm, ± SD, P≤0.05)					
		Грамположительные бактерии		Грамотрицательные бактерии		Грибы	
		<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Agrobacterium tumefaciens</i>		
1	E1	L ³	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
2	E2	[CoL ³ ₂ Cl ₂]	6.12±0.20	11.31±0.46	12.24±0.51	9.11±0.45	6.71±0.28
3	E3	[NiL ³ ₂ Cl ₂]	N/A	7.22±0.26	8.51±0.32	6.32±0.21	N/A
4	E4	[Cu ₃ L ³ ₂ Cl ₆]	14.20±0.61	5.41±0.23	6.32±0.31	5.23±0.21	9.41±0.47
5	E5	[ZnL ³ ₂ (NO ₃) ₂]	8.03±0.32	11.36±0.39	16.19±0.74	4.36±0.16	N/A
6	Ampicillin/Sulbac.		12.25±0.41	10.13±0.62	N/T	N/T	N/T
7	Gentamicin		N/T	N/T	11.81±0.64	10.04±0.57	N/T
8	Fluconazole		N/T	N/T	N/T	N/T	10.1±0.52

прим.: N/A – не активен, N/T – не исследовался

Результаты показали, что координационные соединения металлов обладают выраженной антимикробной активностью, в отличие от свободного лиганда L³, который не продемонстрировал ингибирующего действия (табл. 8). Наиболее перспективным оказался комплекс [ZnL³₂(NO₃)₂], проявивший

высокую активность против *E. coli*, что значительно превышает зону ингибирования стандартного антибиотика гентамицина. Также данный комплекс эффективно ингибировал рост *S. aureus*, превосходя контрольное значение для ампициллина/сульбактама

В отделе физической химии и химии материалов Национальной химической лаборатории (CSIR-NCL, Индия) проведены исследования каталитической активности комплекса $[\text{Cu}_3\text{L}^3_2\text{Cl}_6]$ в отношении синтетического аналога зеленого флуоресцентного белка (GFP). Установлено, что комплекс проявляет специфические свойства и селективность для катализа синтеза соединений GFP, а также увеличивает выход конечного продукта (рис. 11)

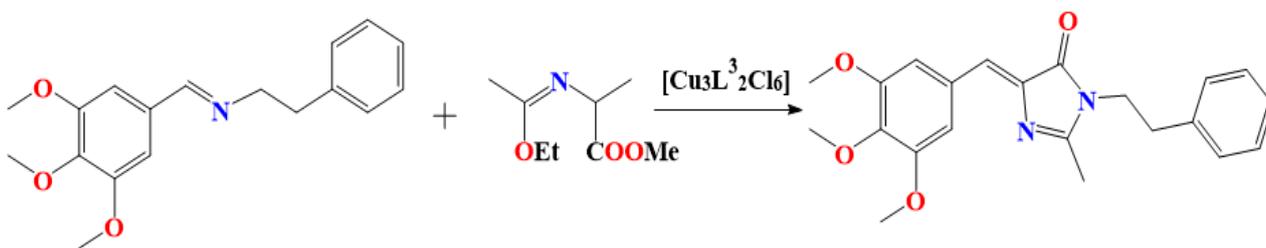


Рис. 11. Схема синтеза синтетического GFP с катализатором $[\text{Cu}_3\text{L}^3_2\text{Cl}_6]$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработан метод синтеза нового лиганда 5-метил-2-[(1,3-тиазол-2-ил)сульфанил]-1,3,4-тиадиазола, а также на основе хлоридов, нитратов и сульфатов $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ и Zn с меркаптопроизводными гетероциклического лиганда 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола, синтезированы 23 новых комплексных соединения нейтрального, катионного и полимерного строения.

2. Современными квантово- и физико-химическими методами установлено, что, преимущественно, лиганд L^1 проявляет себя как монодентатный и координируется к металлам посредством атома кислорода карбоксильной группы, а атом водорода этой группы способен к замещению, лиганды L^2 и L^3 в большинстве случаев комплексообразования бидентатны и координируются атомами азота тиадиазольных (для L^2), а также тиадиазольного и тиазольного колец (для L^3), находящимися в β -положении относительно экзоциклического атома серы, с образованием устойчивых шестичленных хелатных циклов с металлом.

3. Определены экспериментально термическая устойчивость и квантово-химическими методами расчета термодинамическая устойчивость, которые зависят от кристаллической и молекулярной структуры комплексных соединений и электронной конфигурации центрального иона, увеличение устойчивости наблюдается в ряду $\text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$, наименьшая устойчивость для комплексов цинка вероятно обусловлена отсутствием выигрыша в энергии при октаэдрическом окружении и стерическим напряжением.

4. Впервые методом рентгеноструктурного анализа установлены структуры новых гидрохлоридного производного димеризованного лиганда L^1 $(C_5H_6N_2O_2S_2)_2 \cdot HCl$ и лиганда L^3 $C_6H_5N_3S_3$, новых комплексных соединений октаэдрического $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ и $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ строения, полимерных тетрагонально-пирамидальных моноядерного $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ и биядерного $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$, а также двух трехъядерных $[Cu_3L^2_2Cl_6]$ и $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ комплексов. Соединения $C_6H_5N_3S_3$ (2443589), $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ (2408680) $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) и $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) включены в международную кристаллографическую базу данных Cambridge Crystallographic Data Center.

5. Установлена зависимость образования гидратных и полимеризационных изомеров $[CuL^1_2(H_2O)_4]$, $[CuL^1_2(H_2O)_2]_n \cdot (2H_2O)_n$ и $[Cu_2L^1_4]_n \cdot (6H_2O)_n$ от методики синтеза. Установлено, что трехъядерные медные комплексы $[Cu_3L^2_2Cl_6]$ и $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ формируются благодаря d^9 - конфигурации Cu^{2+} и эффекту Яна-Теллера, который приводит к удлинению мостиковых связей Cl-Cu, центральный ион меди сохраняет октаэдрическое окружение, тогда как периферийные ионы принимают тетрагонально-пирамидальную геометрию для минимизации напряжения, хелатные циклы с лигандами и электронно-обменные взаимодействия через мостиковые хлорид-ионы дополнительно стабилизируют комплексы, снижая их общую энергию.

6. Установлено, что комплекс $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ проявляет специфические свойства и селективность для катализа синтеза соединений GFP, а также увеличивает выход конечного продукта. Установлена высокая антибактериальная активность комплекса $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ в отношении *Bacillus subtilis*, а также комплексов $[CoL^3_2Cl_2]$ и $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

**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

KINSHAKOVA EKATERINA VYACHESLAVOVNA

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPLEX COMPOUNDS OF SOME
3d-METALS WITH NEW DERIVATIVES OF 5-METHYL-1,3,4-
THIADIAZOL-2-THIOL**

02.00.01 – Inorganic chemistry

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

Tashkent – 2025

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 B2025.2.PhD/K965.

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

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available on the website at www.ik-kimyo.nuu.uz and on the website of «ZiyoNET» information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific supervisor: **Kadirova Shahnoza,**
Doctor of Chemical Science, Docent

Official opponents: **Kadirova Zuhra,**
Doctor of Chemical Science, Professor

Uzakbergenova Zamira,
Candidate of Chemical Sciences, Assistant professor

Leading organization: **Tashkent Pharmaceutical Institute**

The defense of the dissertation will take place on «22» August 2025 at «10⁰⁰» o'clock at a meeting of Scientific council DSc. 03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Tel.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-02-24; e-mail: chem0102@mail.ru).

The dissertation can be reviewed at the Informational Resource Centre of the National University of Uzbekistan (registration number 128) (Address: 100174, Tashkent, University str., 4. Ph.: (99871)227-12-24; fax: (99871)246-02-24).

The abstract of the dissertation has been distributed on «12» August 2025

Protocol at the register № 14 dated «11» August 2025

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

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

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

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

The aim of the research work is the synthesis, determination of structure, and investigation of properties of complex compounds formed by Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} salts with derivatives of 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol.

The objects of the research work are [(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)sulfanyl]acetic acid (L^1), 2,2'-sulfanediybis(5-methyl-1,3,4-thiadiazole) (L^2), 5-methyl-2-[(1,3-thiazol-2-yl)sulfanyl]-1,3,4-thiadiazole (L^3), and their complex compounds with cobalt (II), nickel (II), copper (II), and zinc salts.

The scientific novelty of the research work is as follows:

for the first time, a new heterocyclic ligand 5-methyl-2-[(1,3-thiazol-2-yl)sulfanyl]-1,3,4-thiadiazole was synthesized, and based on Co(II) , Ni(II) , Cu(II) and Zn(II) salts with 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol derivatives, 23 new coordination compounds were synthesized, including 13 neutral, 8 cationic, and 2 polymeric complexes with metal:ligand ratios of 1:2 and 3:2;

for the first time, it was established that the coordination behavior of ligands is determined by the selective redistribution of electron density: monodentate coordination through carboxyl oxygen is characteristic for L^1 , while for L^2 and L^3 - bidentate chelation with the formation of stable six-membered chelate cycles with metal through nitrogen atoms of heterocycles located in the β -position to the exocyclic sulfur atom;

for the first time, the structures of the hydrochloride derivative of the dimerized ligand L^1 and ligand L^3 , the octahedral complexes $[\text{CoL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\text{ZnL}^3_2(\text{NO}_3)_2]$, the mononuclear mononuclear $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot (2\text{H}_2\text{O})_n$ and binuclear $[\text{Cu}_2\text{L}^1_4]_n \cdot (6\text{H}_2\text{O})_n$ polymeric complexes with square pyramidal geometry, as well as the trinuclear complexes $[\text{Cu}_3\text{L}^2_2\text{Cl}_6]$ and $[\text{Cu}_3\text{L}^3_2\text{Cl}_6]$ were determined by X-ray diffraction analysis;

it has been established that the thermal and thermodynamic stability of complexes depends on their structural features and the electronic configuration of the central ion, which is manifested in a clear pattern of increasing stability in the series $\text{Zn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu}$, while the reduced stability of zinc complexes is explained by the zero contribution of crystal field stabilization energy and steric strain;

it has been established that the formation of hydrate and polymerization isomers $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot (2\text{H}_2\text{O})_n$ and $[\text{Cu}_2\text{L}^1_4]_n \cdot (6\text{H}_2\text{O})_n$ depends on the synthesis method;

for the first time, the high catalytic activity, specificity, and selectivity of the trinuclear complex $[\text{Cu}_3\text{L}^3_2\text{Cl}_6]$ in the synthesis of a green fluorescent protein (GFP) analog were established, which is a direct consequence of its unique bridging architecture. The organization of this architecture, based on the complex influence of the Jahn-Teller effect, electron-exchange interactions, and the flexibility of the organic ligand, allows the complex to act as a cooperative Lewis acid and ensure the synergistic activation of reagents, leading to an increased product yield and fundamentally distinguishing this system from classical single-center catalysts.

Implementation of research results. Based on scientific results concerning the synthesis and determination of physicochemical, antibacterial, and catalytic properties of new metal complex compounds of 3d-metals with mercapto derivatives of 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol:

the results of X-ray structural analysis for compounds with the composition $C_6H_5N_3S_3$ (2443589), $[CoL^1_2(H_2O)_4]$ (2408680), $[ZnL^3_2(NO_3)_2]$ (2434439) and $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ (2434442) have been included in the Cambridge Crystallographic Database (Cambridge Structural Database, doi.org/10.1107/S2056989024011939, doi.org/10.1107/S2056989025004980), which enables the synthesis and structural description of new chemical compounds analogous to the synthesized compounds;

the complex compound $[Cu_3L^3_2Cl_6]$ was tested as a catalyst for the synthesis of GFP compounds in the CSIR NCL laboratory (Confirmation letter dated December 24, 2024 from Dr. Rajesh G. Gonnade, CSIR-National Chemical Laboratory, Pune, India). It has been established that the complex possesses specific properties, high selectivity, and increases the yield of the final product.

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

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАРИ РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part 1)

1. Kinshakova E., Torambetov B., Kaur S., Ashurov J., Kadirova Sh. Synthesis, crystal structure, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations of the coordination compound tetraaquabis {2-[(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)sulfanyl]acetato-κO}cobalt (II) // Acta Crystallographica Section E. – 2025. – V. 81. – С. 63-68. (Scopus: CiteScore-1,9).

2. Kinshakova E., Atashov A., Torambetov B., Kadirova Sh. Synthesis and study of new complex compounds of copper(II) and (5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-ylsulfanyl)-acetic acid // Chemistry and chemical engineering. -2025. – Is. 1. – P. 22-29. (02.00.00. №3).

3. Киньшакова Е.В., Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А. Трехъядерный комплекс меди (II) с 2,2'-сульфанедиилбис(5-метил-1,3,4-тиадиазолом) // Universum: химия и биология. – 2025. – Т. 2. – №. 4 (130). – С. 34-40. (02.00.00. №2).

4. Киньшакова Е.В., Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А. Синтез и исследование координационных соединений хлоридов кобальта(II) и никеля(II) с 5-метил-2-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазолом // Вестник НУУз. – 2025. – № 3/1/1. – С. 337-340. (02.00.00. №12).

5. Kinshakova E., Torambetov B., Bharty M.K., Atashov A., Rasulov A., Kadirova Sh., Gonnade R.G. Synthesis, structure and Hirschfeld surface analysis of 5-methyl-2-[(1,3-thiazol-2-yl)sulfanyl]-1,3,4-thiadiazole // Acta Crystallographica Section E. – 2025. – V. E81. Open Access (Scopus: CiteScore-1,9).

II бўлим (II часть; part II)

6. Киньшакова Е.В., Аташов А.А., Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А. Синтез нового производного 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола / Республиканская научно-практическая конференция «Современные тенденции развития химии и химических технологий в регионах Приаралья». – Нукус, 2023. 13 марта. – С. 69-70.

7. Киньшакова Е.В., Аташов А.А., Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А. Квантово-химическое исследование структуры комплекса меди и производного меркаптотиадиазола / XXXII научно-техническая конференция молодых ученых «Умидли кимёгарлар-2023». –Ташкент, 2023. 25-26 апреля. – С. 54-55.

8. Киньшакова Е.В., Аташов А.А., Торамбетов Б.С., Кадирова Ш.А. Квантово-химическое исследование нового комплексного соединения Cu(II) и 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-сульфанил уксусной кислоты / Республиканская научно-практическая конференция «Химия и технология

редких и редкоземельных металлов: современное состояние, проблемы и перспективы». – Термез, 2023. 28-29 апреля. – С. 148-149.

9. Киньшакова Е.В., Зиятов Д.А., Торамбетов Б.С., Кадилова Ш.А. Оценка реакционной способности 2-метил-5-(1,3-тиазол-2-илсульфанил)-1,3,4-тиадиазола методом DFT / Республиканская научно-практическая конференция с международным участием «Интеграция современных физико-химических методов исследования в области науки и производства». – Ташкент, 2023. 22-23 сентября. – С. 122.

10. Киньшакова Е.В., Торамбетов Б.С., Кадилова Ш.А. Новое производное 5-метил -1,3,4-тиадиазол-2-тиола / Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минерально-сырьевых ресурсов Узбекистана». – Ташкент, 2023. 16-17 ноября. – С. 424-426.

11. Киньшакова Е.В., Торамбетов Б.С., Кадилова Ш.А. Синтез 2-аллилсульфанил-5-метил-1,3,4-тиадиазола / Uzbekistan-Japan International Conference «Energy- Earth-Environment-Engineering». – Tashkent, 2023. December 5. – С. 72.

12. Kinshakova E., Torambetov B., Kadirova Sh. Hirschfeld surface analysis of a new Co(II) complex with [(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl)thio]acetic acid / The 4th Uzbekistan-Japan International Conference «Energy- Earth-Environment-Engineering». – Tashkent, 2024. December 12. – С.83.

13. Киньшакова Е.В., Кадилова Ш.А. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений (5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-илтио)уксусной кислоты с ионами 3d-металлов / Международная научно-техническая конференция «Коллоидная химия: инновации и решения для химической технологии, экологии и промышленности». – Термез, 2025. 7-8 февраля. – С. 2682-2685.

14. Киньшакова Е.В., Торамбетов Б.С., Кадилова Ш.А. Биологическая активность новых комплексных соединений 3d-металлов с 5-метил-2-[(1,3-тиазол-2-ил)сульфанил]-1,3,4-тиадиазолом / Международная научно-практическая конференция «Проблемы химической науки, ее применение в промышленности и зеленые технологии» – Наманган, 2025. 18-19 апреля. – С. 822-824.

15. Киньшакова Е.В. Синтез комплексных соединений на основе нового меркаптопроизводного 5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-тиола / Научно-практическая конференция на тему «Мы стремимся в будущее с химией», посвященная 95-летию со дня образования химического факультета Национального университета Узбекистана. – Ташкент, 2025. 22-23 мая. – С. 106.

