

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

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

XAYRULLAYEV G‘IYOSIDDIN ULUG‘BEK O‘G‘LI

**BA‘ZI 3d-METALLARNING 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOL HOSILALARI
ASOSIDAGI KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI VA
XOSSALARI**

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**

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

Xayrullayev G‘iyosiddin Ulug‘bek o‘g‘li

Ва’зи 3d-metallarning 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari asosidagi kompleks birikmalari sintezi, tuzilishi va xossalari.....3

Хайруллаев Гиёсиддин Улугбек угли

Синтез, строение и свойства комплексных соединений некоторых 3d-металлов на основе производных 3-амино-1,2,4-триазола.....21

Khayrullaev Giyosiddin

Synthesis, structure, and properties of complex compounds of some 3d-metals based on 3-amino-1,2,4-triazole derivatives.....41

E‘lon qilingan nashrlar ro‘yxati

Список опубликованных работ

List of published works.....44

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

O‘ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

XAYRULLAYEV G‘IYOSIDDIN ULUG‘BEK O‘G‘LI

**BA‘ZI 3d-METALLARNING 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOL HOSILALARI
ASOSIDAGI KOMPLEKS BIRIKMALARI SINTEZI, TUZILISHI VA
XOSSALARI**

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 B2022.4.PhD/K551 raqam bilan ro‘yxatga olingan.

Dissertatsiya O‘zbekiston Milliy universitetida bajarilgan.

Dissertatsiya avtoreferati uch tilda (o‘zbek, rus, ingliz (rezyume) Ilmiy kengashning veb-saytida (ik-kimyo.nuu.uz) va “ZiyoNET” Axborot-ta’lim portalida (www.ziynet.uz) joylashtirilgan.

Ilmiy rahbar:

Kadirova Shaxnoza Abduxalilovna
Kimyo fanlari doktori, professor

Rasmiy opponentlar:

Rafikov Adham Salimovich
Kimyo fanlari doktori, professor

Abdullayeva Zubayda Shavkatovna
PhD, dotsent

Yetakchi tashkilot:

Umumiy va noorganik kimyo 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 14⁰⁰ da majlisida bo‘lib o‘tadi. (Manzil: 100174, Toshkent shahri, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (+99871) 246-07-88, (+99871) 227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21, e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz)

Dissertatsiya bilan O‘zbekiston Milliy universitetining Axborot resurs markazida tanishish mumkin (№ 124 raqami bilan ro‘yxatga olingan). Manzil: 100174, Toshkent shahri, Universitet ko‘chasi, 4-uy. Tel.: (+99871) 227-12-24, (+99871)227-12-24, faks: (+99871) 246-53-21.

Dissertatsiya avtoreferati 2025-yil 12-avgust kuni tarqatildi.
(2025-yil 11-avgustdagi 16 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 (falsafa doktori (PhD) dissertatsiyasi annotatsiyasi)

Dissertatsiya mavzusining dolzarbligi va zarurati. Dunyoda bugungi kunda aholi sonining jadal ortishi natijasida insoniyat oldida ko‘plab yangi muammolar yuzaga kelmoqda. Insonlarni oziq-ovqat maxsulotlari bilan uzluksiz taminlash, yangi yuqulmi kasalliklarga qarshi kurashish va ularga samarali davo topish shular jumlasidandir. Bu muammolarni hal etishda o‘simlik zararkunandalariga qarshi ekologik xavfsiz fungitsid va gerbitsidlar, o‘simliklarning o‘shirishini rag‘batlantiruvchi stimulyatorlar, shuningdek, virus va bakteriyalarga qarshi yuqori biofaollikka ega tibbiy preparatlarni yaratish juda muhim hisoblanadi. Ayrim d-metallarning 1,2,4-triazol hosilalari asosida olingan kompleks birikmalaridan foydalanish orqali o‘simliklarning o‘shirishini stimullovchi moddalarning biofaolligi, xavfsizligi va samaradorligini oshirish, shuningdek, samarali antibakterial preparatlarni yaratish imkoniyati mavjud. Bu kabi komplekslar amaliy ahamiyat kasb etadi.

Jahonda yuqori samaradorlikka ega, kompleks ta’sir ko‘rsatadigan biologik faol moddalarni sintez qilish sharoitlarini optimallashtirish yo‘nalishida keng ko‘lamli ilmiy izlanishlar olib borilmoqda. Xususan, geterotsiklik birikmalarning metall komplekslarini sintez qilishda turli o‘rinbosar guruhlarning ta’sirini o‘rganish orqali kam zaharli, ekologik xavfsiz va tabiiy moddalarga funksional alternativ bo‘la oladigan birikmalarni yaratish imkoniyati mavjud. Ayniqsa, oraliq d-metall ionlari ishtirokida geterotsiklik ligandlar asosida kompleks birikmalar sintez usullarini ishlab chiqish, ularning tarkibi va tuzilishini aniqlash, ligandlarning metall ionlari bilan koordinatsiyalanish mexanizmlarini chuqur tahlil qilish, komplekslardagi kimyoviy bog‘larning tabiatini tushuntirish hamda fizik, kimyoviy va biologik xossalarni baholash bo‘yicha tadqiqotlar olib borish katta ilmiy ahamiyatga ega.

Respublikamizda kimyo sanoati sohasini rivojlantirish maqsadida zamonaviy talablarga javob bera oladigan import o‘rnini bosuvchi kimyoviy moddalarni ishlab chiqarishga alohida e’tibor qaratilmoqda. Jumladan import o‘rnini bosuvchi kimyoviy preparatlar yaratish, kimyo sanoatining eksportdagi ulushini oshirish juda muhim hisoblanadi. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2022 yil 28 yanvardagi PF-60-sonli “2022-2026 yillarga mo‘ljallangan Yangi O‘zbekistonning taraqqiyot strategiyasi to‘g‘risida” gi Farmonida Respublika kimyo sanoatining eksport qobiliyatini oshirishga yo‘naltirilgan vazifalar belgilab berilgan.

O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2018 yil 25 oktyabrdagi “O‘zbekiston Respublikasida kimyo sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PQ-3983-sonli, 2019 yil 3 apreldagi “Kimyo sanoatini yanada isloh qilish va uning investitsiyaviy jozibadorligini oshirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi PQ-4265-sonli, 2021 yil 13 fevraldagi “Kimyo sanoati korxonalarini yanada isloh qilish va moliyaviy sog‘lomlashtirish, yuqori qo‘shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishni rivojlantirish chora tadbirlari to‘g‘risida” gi PQ-4992-sonli, 2020 yil 29 noyabrdagi “Ilm-fanni 2030-yilgacha rivojlantirish konsepsiyasini tasdiqlash to‘g‘risida” gi PF-6097-sonli Farmoni hamda mazkur faoliyatga tegishli boshqa me‘yoriy huquqiy hujjatlarda belgilangan vazifalarni amalga oshirishda ushbu dissertatsiya natijalari ma’lum darajada xizmat qiladi.

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

Muammoning o'rganilganlik darajasi. Dunyo miqyosida organik ligandlar va oraliq metall tuzlari ishtirokida metall komplekslarning sintez usullarini ishlab chiqish, ularning tarkibi, kimyoviy va elektron tuzilishi, kimyoviy xossalari, termik barqarorligi, turli xil erituvchilardagi holati, biologik faolliklari va turli xil sohalarda qo'llanilishi bo'yicha Sh. Wu, H. Zhao, M.Z. Milosev, A.A. Dippold, M.O. Matos, R. Gautier, G.A. Van Albada va boshqa taniqli olimlar keng ko'lamli ilmiy tadqiqotlar olib borishgan.

MDH mamlakatlarida koordinatsion birikmalar va ularni amaliy qo'llash N.T.Kuznetsova, Ye.V.Antipova (Rossiya), A.P.Gulya (Moldova), V.I.Pexnko (Ukraina), G.V.Sinsadze (Gruziya) rahbarligidagi olimlarning ilmiy guruhlari va maktablari tomonidan tashkil etilgan. Olimlar tomonidan koordinatsion birikmalarining tuzilish nazariyasi doirasida kompleks birikmalarining tarkibi, tuzilishi, xossalari va biologik faolligini aniqlash bo'yicha bir qator tadqiqotlar olib borilgan.

O'zbekistonda koordinatsion birikmalar kimyosi sohasida akademiklar N.A.Parpiyev, B.T.Ibragimov, professorlar X.T.Sharipov, T.A.Azizov, B.V.Umarov, A.A.Shabilalov, Sh.A.Kadirova, Z.Ch.Kadirova va Sh.Sh.Daminovalar ilmiy maktablari olimlari faoliyat olib bormoqda.

Adabiyotlar tahlilining ko'rsatishicha, geteroatomli ligandlar va oraliq metall ionlari ishtirokidagi kompleks birikmalar haqida keng ko'lamli ma'lumotlar to'plangan bo'lsa ham 1,2,4-triazol hosilalari va 3d-metall ionlarining kompleks birikmalari nisbatan kam o'rganilgan. Shu bois, 3-amino-1,2,4-triazol hosilalarining koordinatsion birikmalarini sintez qilish, fizik-kimyoviy va biologik xossalarini aniqlash alohida ilmiy qiziqish kasb etadi.

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

Tadqiqotning maqsadi: Mn(II), Fe(II), Co(II) va Ni(II) tuzlari bilan 3-amino-1,2,4-triazol hosilalarining metallokompleks birikmalarini sintez qilish hamda ularning tuzilishi va xossalarini tadqiq qilishdan iborat.

Tadqiqotning vazifalari. Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalarni amalga oshirish kerak:

3-amino-1,2,4-triazolning yangi hosilalarini sintez qilish;

Mn(II), Fe(II), Co(II) va Ni(II) tuzlari bilan 3-amino-1,2,4-triazol hosilalarining metallokomplekslarini sintez qilish;

metallokompleks birikmalarining tuzilishi va xossalarini zamonaviy fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilish;

yangi ligandlar va komplekslarning elektron tuzilishi, energetik va geometrik parametrlari hamda reaksiya qobiliyatini zamonaviy kvant-kimyoviy usullar yordamida hisoblash;

yangi olingan kompleks birikmalarning biologik xossalarini baholash.

Tadqiqotning obyekti: 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari va ularning Mn(II), Fe(II), Co(II) va Ni(II) xloridli, bromidli, sulfatli, nitratli, perxloratli tuzlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalari hisoblanadi.

Tadqiqotning predmeti: 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari va ularning 3d-metall tuzlari bilan hosil qilgan komplekslarining tarkibi, tuzilishi va xossalarini o'rganish hisoblanadi.

Tadqiqotning usullari sifatida kvant-kimyoviy hisoblashlar, element, energiya-dispersiya, rentgenfluoresent, differensial-termik (DTA) analizlar, rentgenofazaviy, rentgen strukturaviy (RSA) tahlil, Mass spektrometriya, IQ-spektroskopiyasi va biologik faolliklarni aniqlash usullaridan foydalanilgan.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi quyidagilardan iborat:

ilk bor Mn(II), Fe(II), Co(II) va Ni(II) larni xloridli, bromidli, sulfatli, nitratli, perxloratli tuzlarining 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari bilan 31 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilingan;

kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida ligandlarning elektron tuzilishlari va 3d-metall ionlariga triazol halqasidagi endosiklik azot atomlaridan koordinatsiyalanish ehtimolligi aniqlangan;

zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullari yordamida atsidoligandlarning (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-) tabiati va hajmiga ko'ra molekulararo o'zaro ta'sirga kirishishi hamda atsidoligandlar tabiatiga qarab tashqi sferada (SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-) va ichki sferada (Cl^- , Br^-) joylashishi aniqlangan;

ilk bor 3-amino-1,2,4-triazol asosidagi 3-metil-5-amino-(1*H*-1,2,4-triazol) (L^1) va 3,3'-disulfanidilbis(5-amino-1*H*-1,2,4-triazol) (L^2) larning kristallari olingan va rentgen strukturaviy tahlil yordamida tuzilishi isbotlangan;

ilk bor rentgen strukturaviy tahlil yordamida $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmalarining tetraedr, oktaedr va uchyadroli oktaedr tuzilishga ega bo'lishi isbotlangan.

Tadqiqotning amaliy natijalari quyidagilardan iborat:

Mn(II), Fe(II), Co(II) va Ni(II) kabi 3d-metallarni 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari bilan kompleks birikmalarining sintez usullari ishlab chiqilgan;

$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ tarkibli birikmalarning fazoviy tuzilishi isbotlangan va $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ birikmalari Xalqaro Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritilgan;

$[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tarkibli kompleks birikmalarda bug'doy va bodring

urug'lariga nisbatan yuqori (93,3-99,5%) o'stiruvchilik, yovvoyi o't shuvoqqa nisbatan gerbitsitlik xususiyati aniqlangan;

Tadqiqot natijalarining ishonchligi kvant-kimyoviy hisoblashlar, element, energiya-dispersion, rentgenfluorescent, differensial-termik (DTA) analizlar, rentgenofazaviy, rentgen strukturaviy tahlillar, Mass spektrometriya, IQ-spektroskopiya va biologik faolliklarni aniqlash kabi zamonaviy tadqiqot usullari bilan asoslangan.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati. Mn(II), Fe(II), Co(II) va Ni(II) xloridli, bromidli, sulfatli, nitratli, perxloratli tuzlarining 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari bilan koordinatsiyalanish qonuniyatlarining aniqlanganligi, atsidoligandning tabiati kompleks birikmaning tarkibi va tuzilishiga ta'sir qilganligi hamda komplekslarning tarkibi, tuzilishi va xossalari aniqlashda zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida olingan natijalar koordinatsion birikmalar kimyosini yangi nazariy ma'lumotlar bilan boyitganligi bilan izohlanadi.

Tadqiqot natijalarining amaliy ahamiyati $C_4H_6N_8S_2 \cdot H_2O$, $C_3H_6N_4S \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ birikmalarining kristallografik ma'lumotlari Kembridj Xalqaro ma'lumotlar bazasiga kiritilganligi hamda $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6 \cdot 4H_2O$ tarkibli kompleks birikmaning yuqori samarali gerbitsid ekanligi bilan belgilanadi.

Tadqiqot natijalarining joriy qilinishi. 3-amino-1,2,4-triazol hosilalarini 3d-metallar bilan yangi metall kompleks birikmalarining sintezi, fizik-kimyoviy va biologik xossalari aniqlash bo'yicha olingan ilmiy natijalar asosida :

$C_4H_6N_8S_2 \cdot H_2O$, $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ tarkibli birikmalarining rentgen strukturaviy tahlil natijalari Xalqaro Kembridj kristallografik ma'lumotlar bazasiga (CCDC raqamlari 2224194, 2344246, 2385440, 2394686) kiritilgan. Natijada, kompleks birikmalarining kristall tuzilishi natijalari, ma'lum tuzilish va xossalarga ega bo'lgan o'xshash birikmalarni olishda foydalanish imkonini bergan;

Co(II) va Ni(II) tuzlarining 3-amino-1,2,4-triazol yangi hosilalari bilan olingan kompleks birikmalari O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Xorazm Ma'mun akademiyasidagi 2021-2024 yillarda bajarilishi ko'zda tutilgan A-FA-2021-266 raqamli "Shumgiyoh (Cistanche) o'simligining tabiiy zahiralardan foydalanishni yo'lga qo'yish va yetishtirishning zamonaviy agrotexnologiyalarini ishlab chiqish" mavzusidagi amaliy loyihada qo'llanilgan (O'zbekiston Respublikasi Oliy ta'lim, fan va innovatsiyalar vazirligining 2020-yil 25-dekabrda 86-06-1185-sonli ma'lumotnomasi).

Tadqiqot natijalarining aprobatsiyasi. Mazkur tadqiqot natijalari 3 ta xalqaro va 8 ta respublika miqyosidagi ilmiy-amaliy anjumanlarida ma'ruzalar qilingan hamda muhokamadan o'tkazilgan.

Tadqiqot natijalarining e'lon qilinganligi. Dissertatsiya mavzusi bo'yicha jami 16 ta ilmiy ish chop etilgan, shulardan O'zbekiston Respublikasi Oliy attestatsiya komissiyasining falsafa doktori (PhD) dissertatsiyalari asosiy ilmiy natijalarini chop etish tavsiya etilgan ilmiy nashrlarda 5 ta ilmiy maqola, jumladan, 3 ta Respublika va 2 ta xorijiy jurnallarda chop etilgan.

Dissertatsiyaning tuzilishi va hajmi. Dissertatsiyaning tarkibi kirish, to‘rtta bob, xulosa, foydalanilgan adabiyotlar va ilovalardan iborat. Dissertatsiyaning hajmi 120 betni tashkil etadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Kirish qismida mavzuning dolzarbligi va ilmiy-ahamiyati asoslab berilgan. Tadqiqotning maqsad va vazifalari O‘zbekiston Respublikasida fan va texnologiyalar rivojlanishining ustuvor yo‘nalishlari bilan uyg‘unlashtirilgan holda bayon etilgan. Tadqiqotning ilmiy yangiligi va amaliy natijalari yoritilgan, ularning ishonchliligi asoslangan, ilmiy va amaliy ahamiyati tahlil qilingan. Amaliyotga tatbiq etish istiqbollari ko‘rib chiqilgan, bajarilgan ishlar, chop etilgan maqolalar hamda dissertatsiyaning tuzilishi haqida ma’lumotlar keltirilgan.

Dissertatsiyaning **“1,2,4-triazol hosilalari hamda ularning oraliq metallar bilan koordinatsion birikmalari sintezi va xossalari”** nomli birinchi bobida 1,2,4-triazol hosilalarining sintezi, fizik-kimyoviy xossalari hamda qo‘llanilish sohalari yoritilgan. Xususan, ushbu birikmalar asosida kompleks birikmalar sintezining usullari, ularning biologik faolligi va amaliy qo‘llanilishi bo‘yicha adabiyotlar tahlil qilingan. 3-amino-1,2,4-triazol hosilalari organik ligand sifatida kompleks hosil qilish xususiyatiga ega ekani, shuningdek, ularning tibbiyot, energetika, qishloq xo‘jaligi va kimyoning boshqa yo‘nalishlarida qo‘llanilish istiqbollari asoslab berilgan.

Dissertatsiyaning **“3-amino-1,2,4-triazol hosilalarining Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) tuzlari bilan kompleks birikmalari sintezi”** nomli ikkinchi bobida tadqiqotda qo‘llanilgan asbob-uskunalar va reaktivlar tavsifi, shuningdek, ligandlar va ularning kompleks birikmalarini sintez qilishga doir yondashuvlar bayon etilgan. Shuningdek, sintez qilingan kompleks birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari, ularni tavsiflash usullari hamda ligandlar va komplekslarning biologik faolligini aniqlash metodikalari keltirilgan.

Kompleks birikmalarni sintez qilishda mahsulotni erituvchidan ajratib olishni talab qilmaydigan, 6H₂O:3MeOH:DMF erituvchilar sistemasida olib boriladigan usul tanlandi. Sintez jarayonida 3d-metallarning xlorid, bromid, sulfat, nitrat va perxlorat tuzlari eritmalari doimiy aralashtirish sharoitida 3-metil-5-amino-(1*H*-1,2,4-triazol) eritmasiga 1:2, hamda 3,3'-disulfanidilbis(5-amino-1*H*-1,2,4-triazol) eritmasiga 1:1 molyar nisbatda qo‘shildi. Hosil bo‘lgan eritma qizdirilib, reaksiya yakunlangach, aralashma issiq holatda filtrlab olindi va kristallanish uchun saqlab qo‘yildi. Bir necha kundan so‘ng kristall modda ajratib olinib, reaksiya unumlari hamda fizik xossalari aniqlandi.

Dissertatsiyaning **“Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) tuzlarining 3-metil-5-amino-(1*H*-1,2,4-triazol) va 3,3'-disulfanidilbis(5-amino-1*H*-1,2,4-triazol) asosida olingan kompleks birikmalarining fizik-kimyoviy tahlil natijalari”** nomli uchinchi bobida ligandlarning Mn(II), Fe(II), Co(II) va Ni(II)ning xlorid, bromid, sulfat, nitrat va perxlorat tuzlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalari tahlil qilingan. Ushbu birikmalar zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqot usullari yordamida o‘rganilib, ularning tarkibi va tuzilishi aniqlangan, shuningdek, kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali molekulyar xususiyatlari yoritib berilgan.

Dissertatsiyaning “**Kompleks birikmalarning biologik xossalari**” nomli to‘rtinchi bobida sintez qilingan yangi ligandlar hamda ular asosida olingan 3d-metall kompleks birikmalarining biologik faolligi o‘rganilgan. Tadqiqotda bu birikmalarning biologik xossalari *in silico* va *in vitro* usullar orqali har tomonlama tahlil qilingan. Xususan, *in silico* yondashuvda molekulyar doking va toksikologik prognozlash metodlari yordamida birikmalarning maqsadli biomolekulalarga nisbatan potensial o‘zaro ta’siri, farmakokinetik xossalari va xavfsizlik darajasi baholangan. *In vitro* sharoitda esa sintez qilingan moddalar turli biologik obyektlarga nisbatan testdan o‘tkazilib, ularning antibakterial faollik darajalari aniqlangan.

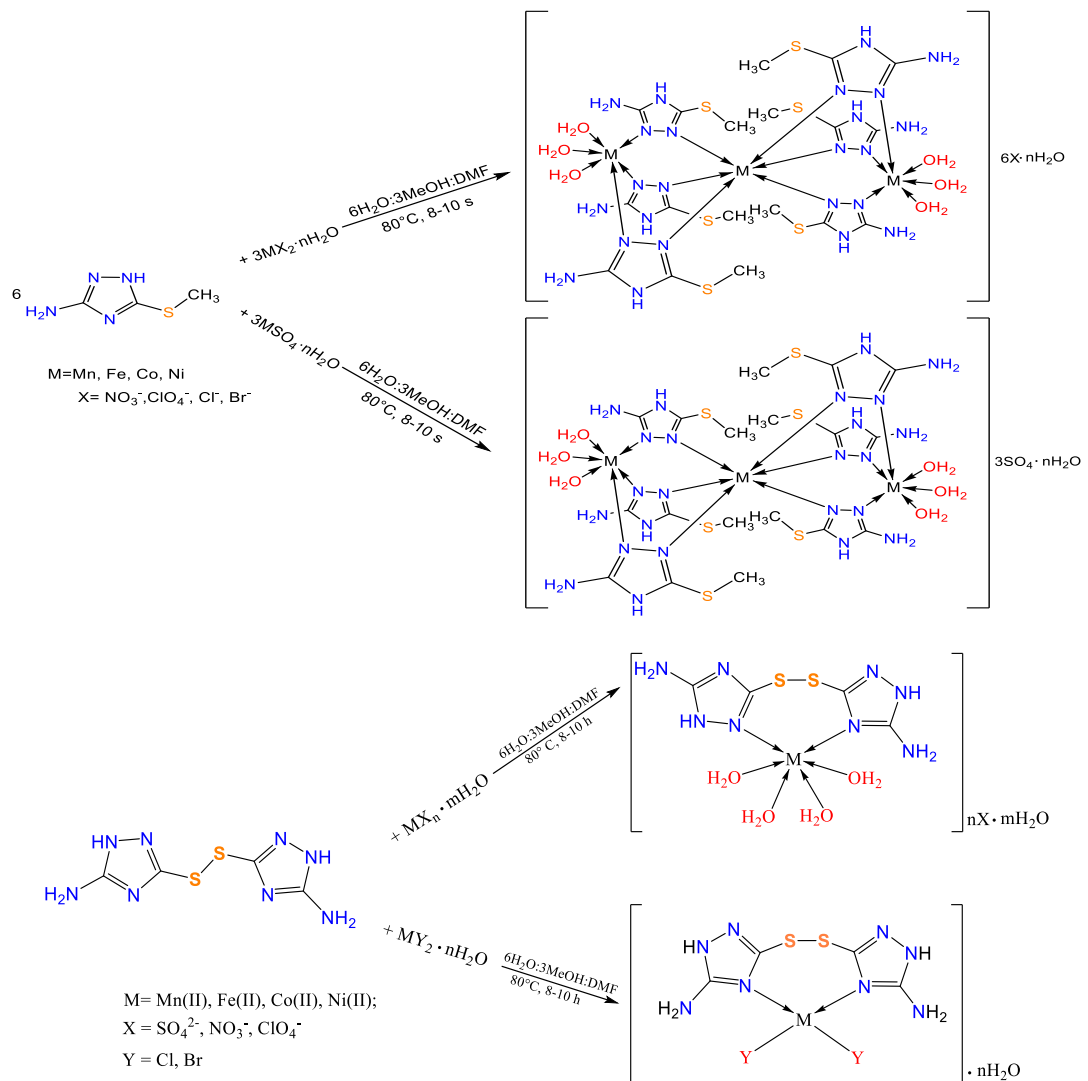
Tadqiqot natijalari sintez qilingan kompleks birikmalarning ayrimlari yuqori biologik faollik namoyon etishini ko‘rsatdi va ularning farmatsevtika, qishloq xo‘jaligi va tibbiyot sohalarida qo‘llanilish istiqbollari borligi isbotladi. Shuningdek, biologik faollikning ligand va markaziy metall ionining tabiati bilan bog‘liqligi ham tahlil qilingan va bu bog‘liqlik natijalari molekulyar tuzilish bilan muvofiqlashtirilgan holda izohlangan.

Ligand molekularidagi elektron zichlikning taqsimoti, donor atomlarning effektiv zaryadlari hamda ularning reaksiya qobiliyatini o‘rganish maqsadida kvant-kimyoviy hisoblashlar olib borildi. Hisoblashlar uchun zichlik funksionallash nazariyasiga (DFT) asoslangan B3LYP funksionali qo‘llanildi. Ushbu yondashuv yordamida molekularlarning elektron tuzilishi, HOMO va LUMO orbitalarining energiyaviy holati, elektrofil va nukleofil markazlar aniqlanib, ligandlarning reaksiya faolliklari haqida chuqur tahliliy ma’lumotlar olindi. Shuningdek, donor atomlar atrofidagi zaryadlarning qiymatlari aniqlanib, ularning metall ionlar bilan koordinatsiyalanish qobiliyati baholandi.

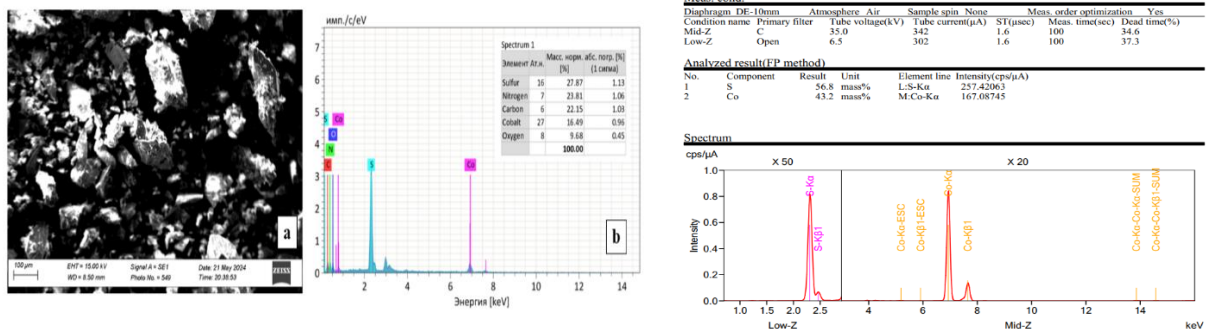
Ligand molekularining geometrik tuzilishi tahliliga ko‘ra, L^1 va L^2 ligandlarda barcha atomlar deyarli bir tekislikda joylashgan. Zaryad taqsimoti natijalari triazol halqasidagi azot atomlarida (N)-zaryad qiymatlari -0,213 dan -0,430 eV gacha bo‘lishligini ko‘rsatgan. Bu endosiklik azot atomlarining metall ionlari bilan koordinatsiyalanishi mumkin bo‘lgan asosiy donor markazlar ekanligini ko‘rsatadi. Hisoblangan elektrostatik potenciallar asosida, manfiy zaryadlar asosan azot atomlari atrofida, musbat zaryadlar esa vodorod atomlari atrofida to‘plangan aniqlangan. Kompleks hosil bo‘lganda manfiy potenciallar kamayishi va musbat potenciallar ortishi kuzatilgan bo‘lib, bu donor atomlar elektron zichligining kompleks markazi ya’ni metall ioni tomon yo‘nalganligini tasdiqlaydi.

Rentgenostruktural tahlil va kvant-kimyoviy hisoblashlar asosida olingan geometrik parametrlar taqqoslanganda, eksperimental va hisoblangan natijalar o‘zaro yaxshi mos kelishi aniqlangan. Bu esa qo‘llanilgan hisoblash metodikasining ishonchliligini tasdiqlaydi hamda ularni kompleks hosil qilish reaksiyalarida ehtimoliy donor markazlarni oldindan prognozlashda samarali qo‘llash mumkinligini ko‘rsatadi.

L^1 va L^2 ligandlar asosida kompleks birikmalarning sintez reaksiyalari quyidagi sxemalar bo‘yicha olib borildi.



Sintez qilingan kompleks birikmalarning miqdoriy tarkibi element, rentgenfluoussent tahlil hamda skanerlovchi elektron mikroskop (SEM)ga ulangan energo-dispersiyali rentgen spektroskopiyasi (EDS) yordamida aniqlangan (1-rasmlar, 1-jadval). Rentgenfluoussent tahlil natijalari kompleks birikmalar tarkibida metall (Co) va oltingugurt (S) atomlarining mavjudligini tasdiqladi. Xususan, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tarkibli kompleksda kobalt va oltingugurt elementlarining miqdoriy nisbati 1:2 molyarlikka teng ekani aniqlangan bo'lib, bu metall ionlari va ligandlar orasida 1:2 nisbatda koordinatsiyalanish sodir bo'lganini isbotlaydi.



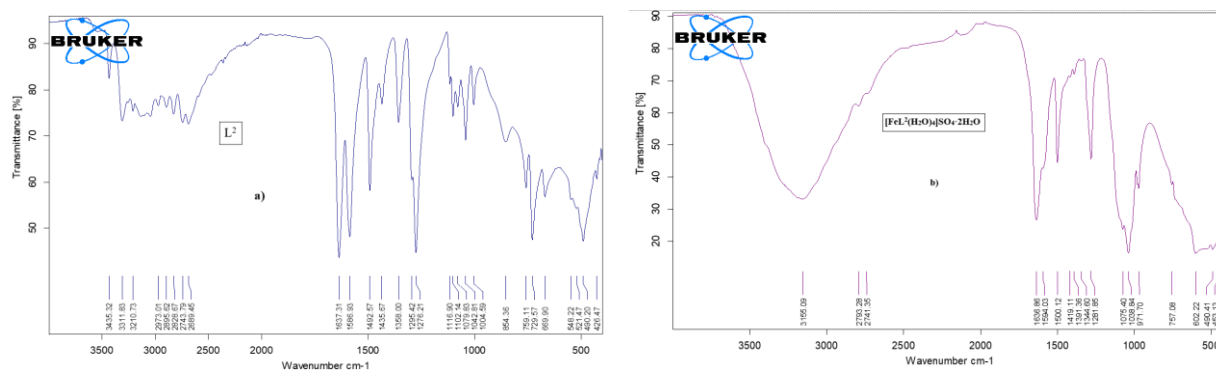
1-rasm. $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksining mikrotuzilishi va EDA ma'lumotlari (a), rentgenfluoussent tahlili (b)

L² asosida sintez qilingan kompleks birikmalarning xarakteristikasi

№	Birikma	η %	T _s , C	Topildi, %				Hisoblandi %				
				C%	N%	S%	M%	C%	N%	S%	M%	
1	L ²		182	20,85	48,63	27,86		20,86	48,67	27,85	-	
2	[CoL ² (H ₂ O) ₄]SO ₄ ·2H ₂ O		88	280	9,23	22,86	19,42	12,23	9,74	22,72	19,5	11,94
3	[CoL ² (H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O		83	278	8,18	18,42	10,94	10,29	8,06	18,80	10,76	9,89
4	[CoL ² (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₂ ·H ₂ O		78	279	9,89	27,34	13,23	12,13	9,54	27,84	12,74	11,71
5	[CoL ² Cl ₂]		80	164	13,23	31,09	17,68	16,43	13,34	31,12	17,8	16,37
6	[CoL ² Br ₂]·2H ₂ O		84	167	10,22	23,36	13,48	11,98	9,91	23,1	13,22	12,15
7	[NiL ² (H ₂ O) ₄]SO ₄ ·H ₂ O		80	301	10,34	23,62	20,48	11,89	10,11	23,59	20,24	12,35
8	[NiL ² (H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O		73	300	8,43	20,12	11,36	10,14	8,31	19,39	11,10	10,16
9	[NiL ² (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₂ ·H ₂ O		75	298	10,23	22,32	12,23	11,48	9,47	22,12	12,65	11,58
10	[NiL ² Cl ₂]		90	171	13,42	31,28	17,68	16,45	13,35	31,14	17,82	16,32
11	[MnL ² (H ₂ O) ₄]SO ₄ ·H ₂ O		63	221	10,63	23,54	20,23	11,55	10,21	23,78	20,48	11,65
12	[MnL ² (H ₂ O) ₄](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O		79	225	8,23	18,81	10,78	9,56	8,11	18,93	10,83	9,28
13	[MnL ² (H ₂ O) ₄](NO ₃) ₂ ·H ₂ O		82	230	9,54	28,25	12,68	11,12	9,62	28,08	12,84	11
14	[MnL ² Cl ₂]		85	160	13,33	31,57	18,25	15,2	13,49	31,47	18,01	15,43
15	[FeL ² (H ₂ O) ₄]SO ₄ ·2H ₂ O		92	224	10	22,63	20,14	11,5	9,8	22,85	19,63	11,39
16	[FeL ² Cl ₂]		80	164	13,62	31,48	17,78	15,56	13,44	31,37	17,93	15,68

Sintez qilingan ligandlarning infraqizil (IR) spektrlari ularning tuzilmasida mavjud funksional guruhlarni aniqlashda asosiy tahlil usullaridan biri sifatida xizmat qildi. IR spektrlarda yuqori chastotali sohalarda –NH₂ va –CH₃ guruhlariga tegishli valent tebranishlar qayd etildi. NH₂ guruhining deformatsion tebranishlariga mos signal 1637–1633 cm⁻¹ oralig‘ida aniqlangan. Triazol halqasidagi C=N bog‘ining assimetrik valent tebranishi 1591–1586 cm⁻¹ simmetrik valent tebranishi esa 1435–1428 cm⁻¹ da qayd etildi. C–N valent tebranishiga mos signal 1358–1363 cm⁻¹ sohalarda kuzatildi. Shuningdek, past chastotali sohalarda N–N va C–S bog‘lariga tegishli valent tebranishlar mos ravishda 1002–1004 cm⁻¹ va 758–759 cm⁻¹ da kuzatildi. L¹ ligand spektrida –CH₃ guruhiga xos yutilish chiziqlari 2995 cm⁻¹ (ν_{as}CH₃), 2847 cm⁻¹ (ν_sCH₃), 1503 cm⁻¹ (δ_{as}CH₃) va 1380 cm⁻¹ (δ_sCH₃) sohalarda qayd etilgan. L² ligand spektrida esa 490 cm⁻¹ da S–S bog‘iga tegishli valent tebranish signalining mavjudligi aniqlangan (2a- rasm).

Mazkur IQ spektr ma‘lumotlari sintez qilingan ligandlarning tuzilishi va funksional guruhlarga mos kelib, ularning tuzilishini tasdiqlovchi ishonchli dalillar sifatida xizmat qiladi.



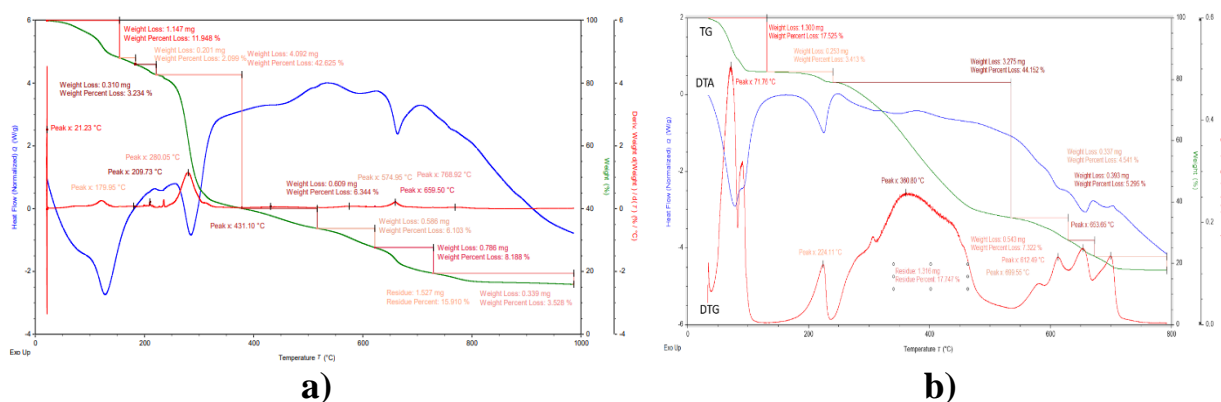
2-rasm. L² (a) va uning FeSO₄ kompleksining (b) IQ-spektrlari

Ligandlar va ularning metall xlorid, bromid, sulfat, nitrat hamda perxloratlari bilan hosil qilgan kompleks birikmalarning infraqizil spektrlari taqqoslab tahlil qilindi. Komplekslar spektrlari asosida aniqlanishicha, C=N bog‘ining simmetrik valent tebranishlariga mos yutilish chiziqlari ligand spektri bilan solishtirganda 11–26 cm^{-1} ga, C–N valent tebranishlari esa 5–50 cm^{-1} ga past chastotali sohalarga siljigan. Bu hodisa metall ionlari bilan koordinatsiya jarayonida triazol halqasining endosiklik 2- va 4-holatdagi azot atomlari orqali koordinatsion bog‘lar hosil bo‘layotganini ko‘rsatadi. Bundan tashqari, L^2 ning sulfat, nitrat va perxlorat tuzlari bilan olingan komplekslarining IQ spektrlari 3147–3168 cm^{-1} oralig‘ida keng yutilish chiziqlariga ega bo‘lib, ular koordinatsiyalangan suv molekularining valent tebranishlariga mos keladi. Ushbu chiziqlar yuqori chastotali $-\text{NH}_2$ va $-\text{CH}_3$ guruhlariga tegishli yutilish chiziqlarini qisman to‘sib turadi. Kompleks birikmalarning spektrlari 433–453 cm^{-1} oralig‘ida M–N valent tebranishlariga, 602–656 cm^{-1} oralig‘ida esa M–O valent tebranishlariga mos yangi yutilish chiziqlari bilan farqlanadi. Bu signallar ligandlar spektrida kuzatilmaydi va komplekslar tarkibida metall–ligand koordinatsion bog‘larining shakllanganligini tasdiqlaydi (2b-rasm).

Tahlil natijalari, shuningdek, atsido-ligandlarning tabiati komplekslarning tuzilishiga bevosita ta‘sir qilganini ko‘rsatadi. Xlorid va bromid anionlari bilan hosil bo‘lgan komplekslarda anionlar ichki sferada joylashib neytral molekular hosil qilgan bo‘lsa, sulfat, nitrat va perxlorat anionlari bilan olingan komplekslarda anionlar tashqi sferada joylashib, kationli komplekslar hosil qilgan.

Kompleks birikmalarni termik analiz usulida o‘rganish-ularning termik xossalari, barqarorligi va tarkibini aniqlashda muhim rol o‘ynaydi. Bu usul moddalarni harorat ta‘sirida qanday o‘zgarishini aniq bosqichlar bilan kuzatish imkonini beradi.

Kompleks birikmalarning derivatogrammalari tahlili shuni ko‘rsatadiki, 250–650 $^{\circ}\text{C}$ harorat oralig‘ida birikmalar tarkibidagi organik komponentlarning termik parchalanishi yuz beradi. DTA egri chiziqlarida bu jarayonlar kimyoviy bog‘larning uzilishi va yangi bog‘larning hosil bo‘lishi bilan bog‘liq bo‘lib, ular mos ravishda endotermik va ekzotermik effektlar shaklida aks etadi.



3-rasm. $[\text{Co}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) va $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) kompleks birikmalarining termogrammasi

$[\text{Co}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasining termogravimetrik tahlili natijalari birikmaning uch bosqichli parchalanish xarakteriga ega ekanligini

ko'rsatdi (4a-rasm). Birinchi bosqich 179–210 °C oralig'ida kuzatilib, ichki va tashqi sferadagi suv molekulasi bosqichma-bosqich ajralib chiqishi sodir bo'ladi. Bu jarayonda umumiy massa yo'qotilishi 17,281 % ni tashkil etdi. Ikkinchi bosqich 280–575 °C oralig'ida kompleks tarkibidagi olti molekula ligandning termik parchalanishiga to'g'ri kelib, eng katta massa yo'qotilishi (48,969 %) qayd etildi. Uchinchi bosqich 450–660 °C oralig'ida amalga oshib, ekzotermik effektlar bilan kuzatilgan. Bu bosqich SO_4^{2-} guruhining termik parchalanishi (SO_2 va O_2 ajralishi)ga mos keladi. Termik parchalanish jarayoni 768 °C da yakunlanadi, bunda qattiq qoldiq sifatida CoO oksidi hosil bo'ladi. Tahlil natijalari kompleks birikmaning bosqichma-bosqich parchalanish mexanizmini, komponentlarning termik barqarorligi va strukturaviy mosligini tasdiqlaydi (3a-rasm).

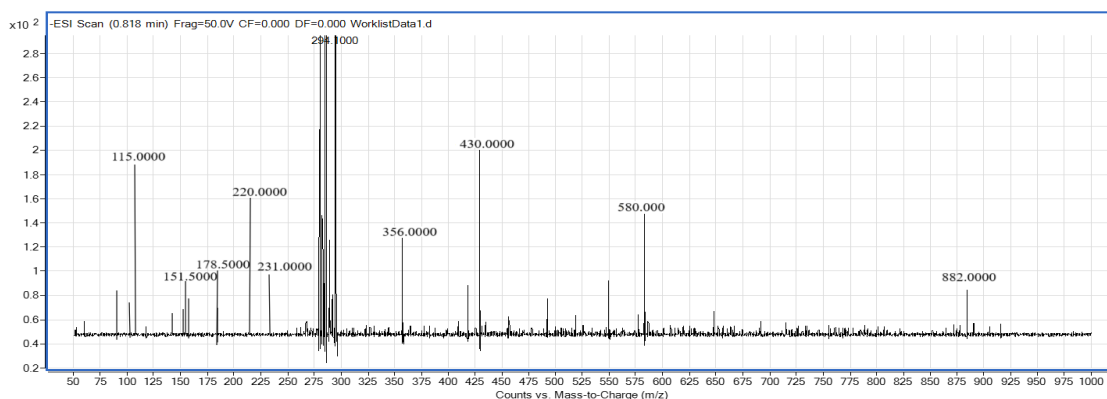
$[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasining termogravimetrik tahlili birinchi bosqichida 72–224 °C oralig'ida tashqi va ichki sferadagi suv molekulari ajralib chiqdi. Bu jarayon endotermik xarakterga ega bo'lib, umumiy 21% massa yo'qotilishi bilan kechdi (nazariy hisob – 22%). Ikkinchi bosqich 240–540 °C oralig'ida kuzatildi va kompleks tarkibidagi organik ligandlarning parchalanishi natijasida 44% massaning kamayishi qayd etildi. Uchinchi bosqich 540–710 °C da FeSO_4 ning Fe_2O_3 oksidiga aylanishi bilan yakunlanib, qoldiq massa 17,747% ni tashkil etdi (nazariy hisob – 16,3%) (3b-rasm).

Har ikkala ligand asosidagi komplekslarning termik barqarorligi markaziy metall ionining kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lib, u $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$ tartibida ortib borishi bilan xarakterlanadi. Termik barqarorlik nuqtai nazaridan tahlil qilinganda, L^2 ning metall sulfati, nitrati va perxloratlari bilan hosil bo'lgan komplekslari xloridlariga nisbatan yuqoriroq barqarorlikka ega ekani, shuningdek, L^1 asosidagi komplekslar umumiy jihatdan L^2 asosidagi kompleks birikmalariga nisbatan yuqori termik barqarorlikni namoyon qilishi aniqlangan.

Mass-spektrometriya kompleks birikmalarning tuzilishi, molekulyar massasi, barqarorligi va parchalanish mexanizmlarini aniqlashda eng ishonchli usullardan biridir.

$[\text{MnL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleks birikmasining mass-spektr tahlili uning fragmentlanish xususiyati va strukturaviy mosligini aniqlash imkonini berdi (4-rasm). Spekrda 178,5 m/z da kuzatilgan $[\text{MnL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ signal asosiy molekulyar ion bo'lib, kompleksning formulasi bilan mos kelishini tasdiqlaydi. Shuningdek, 169,5 m/z $[\text{MnL}^2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, 160,5 m/z $[\text{MnL}^2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ va 151,5 m/z $[\text{MnL}^2]^{2+}$ dagi signallar bosqichma-bosqich suv molekularining ajralib chiqishini ko'rsatadi. 231 m/z da $[\text{L}^2\text{H}]^+$ signali ligandning to'liq ajralgan ionini ifodalaydi, 115 m/z da esa disulfid bog'ining uzilishi natijasida hosil bo'lgan $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{S}^+$ fragmenti qayd etilgan. 56 m/z da kuzatilgan Mn^{2+} signali markaziy metall ionining parchalanishdan so'nggi holatini aks ettiradi.

Mass-spektrda 178,5 m/z da qayd etilgan asosiy ionning mavjudligi kompleksning $[\text{MnL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formulasiga muvofiq kelishini isbotlaydi. Komplekslarning past intensivlikdagi molekulyar ionlari ularning termik parchalanishga moyilligini ham ko'rsatadi.

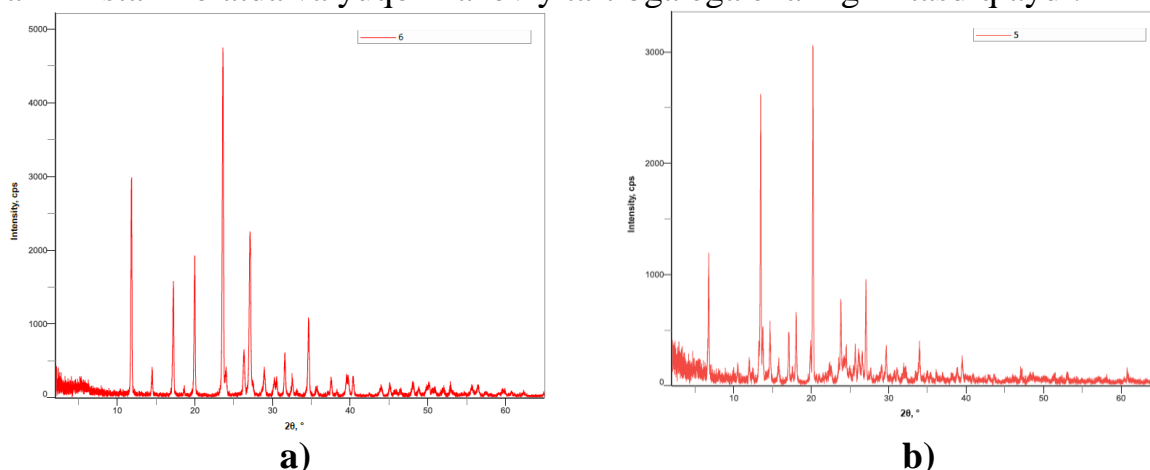


4-rasm. $[\text{MnL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksining elektr maydonida sachratib ionlantirish sharoitida olingan mass-spektri, erituvchi – metanol

Rentgenfazaviy analiz (RFA) kompleks birikmalarning tarkibi, kristall tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalarini aniqlashda asosiy usullardan biri hisoblanadi.

3,3'-disulfanidilbis(5-amino-1*H*-1,2,4-triazol) (L^2) va uning $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksining rentgenfazaviy tahlil natijalari ularning yuqori kristallanish darajasiga ega modda ekanligini ko'rsatdi. L^2 ligandi uchun rentgenogrammada aniqlangan asosiy intensiv pik $2\theta = 23.57^\circ$ da qayd etilib, moddaning kristall panjarasiga mos keluvchi xususiy belgi sifatida namoyon bo'ladi. Kichik burchaklardagi piklar ($2\theta=11.83^\circ$ va 17.20°) esa yirik kristall yacheykalar yoki gidratlangan shakllarga ishora qiladi. Kristallarning o'lchami 100-3000 Å diapazonida bo'lib, bu yuqori darajadagi strukturaviy tartiblanganlikni bildiradi (5-rasm).

Kompleks hosil bo'lganidan so'ng kuzatilgan rentgenogrammadagi piklarning siljishi va intensivligidagi farqlar ligand molekulasining koordinatsiyalanish jarayonida tuzilmasida yuz bergan o'zgarishlarni ko'rsatadi. Umuman, RFA natijalari L^2 ning ham, uning $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksining ham kristall holatda va yuqori fazoviy tartibga ega ekanligini tasdiqlaydi.



5-rasm. a) L^2 rentgenogrammasi va b) $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksining rentgenogrammasi

Ligandlar va komplekslarning molekulyar va kristall tuzilishini chuqurroq taxlil qilish uchun rentgen strukturaviy analiz o'tkazilib, natijalari Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritildi.

$[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hamda $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslari monoklinik

singoniyada kristallangan. Dastlabki uch kompleksda markaziy Fe^{2+} yoki Co^{2+} ionlari oktaedrik geometriyada bo‘lib, ichki sferada bidentat ligand va to‘rtta suv molekulasi bilan koordinatsiyalangan. Tashqi sferada SO_4^{2-} yoki ClO_4^- anionlari hamda kristallizatsion suv molekulari joylashgan. $[\text{CoL}^2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksida esa Co^{2+} ionining koordinatsion soni to‘rtga teng bo‘lib, u tetraedrik geometriyada neytral kompleks hosil qilgan (7-rasm, 2-jadval).

$[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksi monoklinik, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ esa ortorombik singoniyada kristallangan. Bu kristallik farqi tashqi sferada joylashgan atsedoligandlarning geometrik tuzilishi bilan bog‘liq bo‘lib, SO_4^{2-} va NO_3^- ionlarining molekulyar shakli va fazodagi joylashuvi kompleks panjarasiga turlicha ta‘sir ko‘rsatgan. Har ikkala kompleksning ichki sferasi bir xil bo‘lib, uch yadroli oktaedrik geometriyaga ega. Markaziy Co^{2+} ioni oltita L^1 molekulasidagi endosiklik N2 azot atomlari bilan koordinatsiyalangan. Ikkala chekka Co^{2+} ionlari esa har biri uchta L^1 molekulasidagi eksosiklik N1 azot atomlari va uchta suv molekulasining kislorod atomlari bilan koordinatsiyalangan bo‘lib, butun kompleks birikmada aniq fazoviy muvozanat va simmetriya kuzatilgan (7-rasm, 3-jadval).

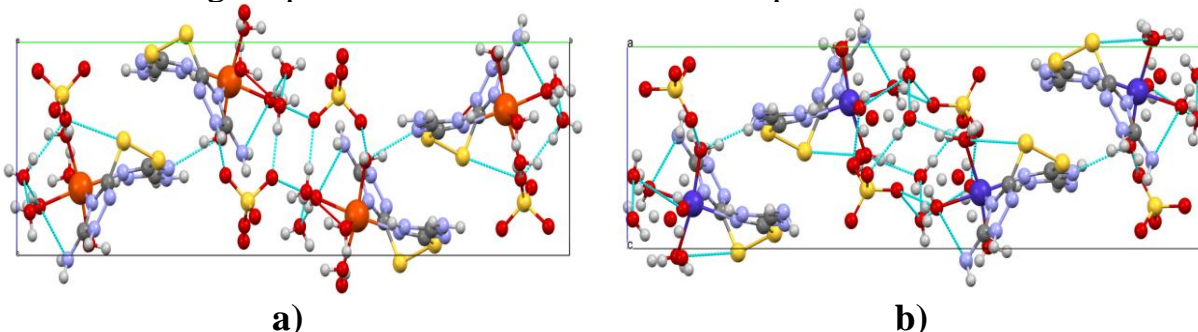
2-jadval

L^2 asosidagi komplekslar tuzilishining asosiy kristallografik ma‘lumotlari

Birikma	$[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r g/mol ⁻¹	490	493
Singoniya	Monoklinik	Monoklinik
F. Guruh	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	4	4
$a, \text{Å}$	8.8775 (1)	9.0129 (3)
$b, \text{Å}$	26.8080 (3)	26.2092 (7)
$c, \text{Å}$	7.8067 (1)	7.4656 (2)
α (°)	90	90
β (°)	99.8120	98.471 (3)
γ (°)	90	90
$V, \text{Å}^3$	1830,72	1744.29 (9)
$\rho, \text{g/sm}^3$	1,779 g/cm ³	1.879 g/cm ³
Birikma	$[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CoL}^2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r g/mol ⁻¹	596	485
Singoniya	Monoklinik	Monoklinik
F. Guruh	$P2_1/c$	$C2/c$
Z	4	8
$a, \text{Å}$	14.9214 (3)	20.2087 (11)
$b, \text{Å}$	26.2129 (4)	13.8663 (6)
$c, \text{Å}$	18.4708 (4)	23.7798 (16)
α (°)	90	90
β (°)	105.062 (2)	113.221 (7)
γ (°)	90	90
$V, \text{Å}^3$	6976.3 (2)	6123.8 (7)
$\rho, \text{g/sm}^3$	1.892 g/cm ³	1.792 g/cm ³

$[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksida Fe^{2+} ioni oktaedrik geometriyada joylashgan bo‘lib, ligandning triazol halqasidagi endosiklik N3 va N5 atomlari orqali xelat kompleks hosil qilgan, oktaedrik poliedrning qolgan uchlari to‘rtta suv molekularining kislorod atomlari bilan to‘ldirilgan. Tashqi sfera bitta sulfat anioni va ikkita kristallizatsion suv molekulasidan tashkil topgan (6a-rasm).

Kompleksda Fe²⁺ ionining N3 (2.15 Å) va N5 (2.218 Å) atomlari bilan hosil qilgan Fe–N bog‘ uzunliklari orasidagi farq ligandning sterik ta’siri bilan bog‘liq. Fe–O (2.116–2.151 Å) bog‘lari esa adabiyotdagi standart qiymatlarga mos keladi. N3–Fe–N5 burchagi 94.66° bo‘lib, geometriyadagi kichik og‘ishni, O3–Fe–O4 burchagi 172.05° bo‘lib, aksial siqilishni ifodalaydi. Bu og‘ishlar suv molekularining ko‘plab IMVB va MAVB lar hosil qilishi bilan izohlanadi.



6-rasm. [FeL²(H₂O)₄]SO₄·2H₂O (a) va [CoL²(H₂O)₄]SO₄·2H₂O (b) kristall tuzilishining molekulyar taxlami

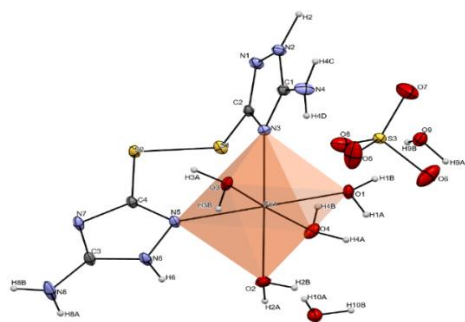
[CoL²(H₂O)₄]SO₄·2H₂O kompleksida ichki sfera temir (II) sulfatning kompleksi bilan bir xil tuzilishga ega. Strukturaviy parametrlar asosida kompleks ideal oktaedrik geometriyadan biroz og‘gan bo‘lib, qiyshiq oktaedrik shaklga yaqinlashadi. Bu holat ligandning bidentat koordinatsiyasi, vodorod bog‘lanishlar, tashqi sferadagi SO₄²⁻ anioni va suv molekulari o‘rtasidagi sterik ta’sirlar bilan izohlanadi. N₂–Co–N₆ burchagining 96.4° ga kengaygani ligandning egilgan konformatsiyasi natijasida yuzaga kelgan deformatsiyani bildiradi. Vodorod bog‘lanishlar va tashqi sferadagi sulfat anionining mavjudligi esa kristall panjaraning barqarorligini ta’minlovchi muhim omillar hisoblanadi (6b-rasm).

3-jadval

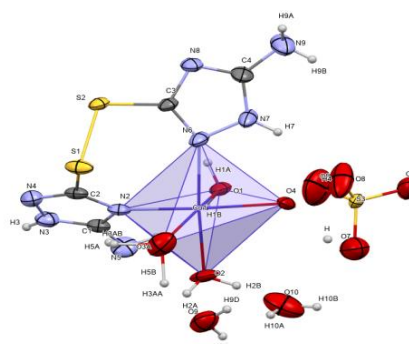
L¹ komplekslarining tuzilishining asosiy kristallografik ma’lumotlari

Birikma	[Co ₃ L ¹ ₆ (H ₂ O) ₆](SO ₄) ₃ ·4H ₂ O	[Co ₃ L ¹ ₆ (H ₂ O) ₆](NO ₃) ₆ ·18H ₂ O
M _r g/mol ⁻¹	1333	1497
Singoniya	Monoklinik	Ortorombik
F. Guruh	C2/c	Pnnn
Z	4	8
a, Å	18.9624 (4)	12.3933 (7)
b, Å	14.2184 (3)	20.1135 (14)
c, Å	23.8489 (5)	25.5458 (7)
α (°)	90	90
β (°)	99.0034 (19)	90
γ (°)	90	90
V, Å ³	6350.8 (2)	6367.9 (6)
ρ, g/sm ³	1.892 g/cm ³	1.456 g/cm ³

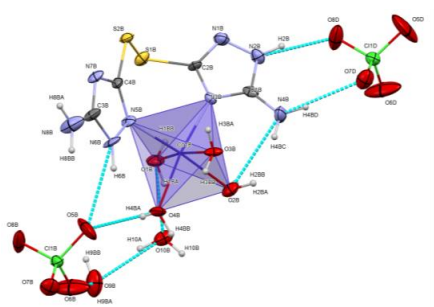
Kompleks birikmalardagi molekulararo o‘zaro ta’sirlarni vizualizatsiya qilish, kontaktlarning miqdoriy bahosini aniqlash va kristall panjaradagi yo‘nalishli ta’sirlarni baholash maqsadida sintez qilingan komplekslarning Hirshfeld sirt tahlili amalga oshirildi. [FeL²(H₂O)₄]SO₄·2H₂O kompleksining Hirshfeld sirt tahlili molekulararo o‘zaro ta’sirlarni aniqlash imkonini berdi. Eng katta hissani O··H/H··O (38.2%) kontaktlari qo‘shgan bo‘lib, de + di ≈ 2.0 Å dagi cho‘qqilar orqali O–H··O vodorod bog‘lari mavjudligi tasdiqlandi.



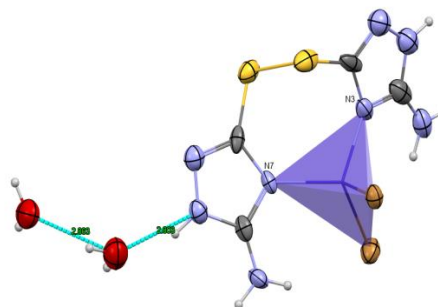
a



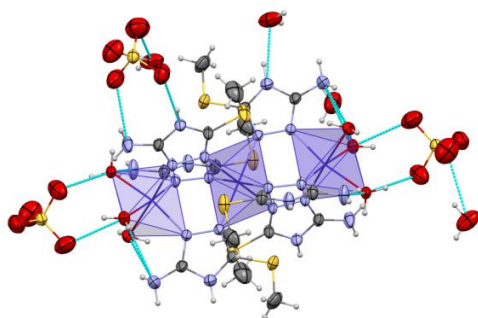
b



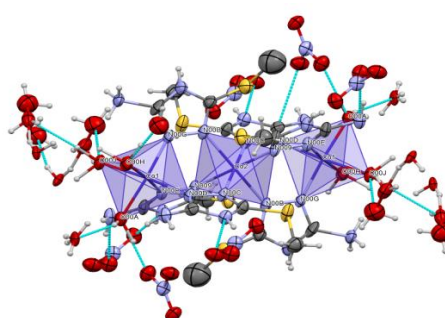
c



d



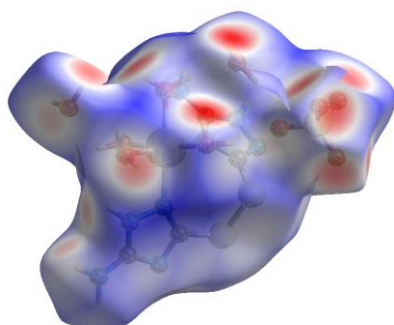
e



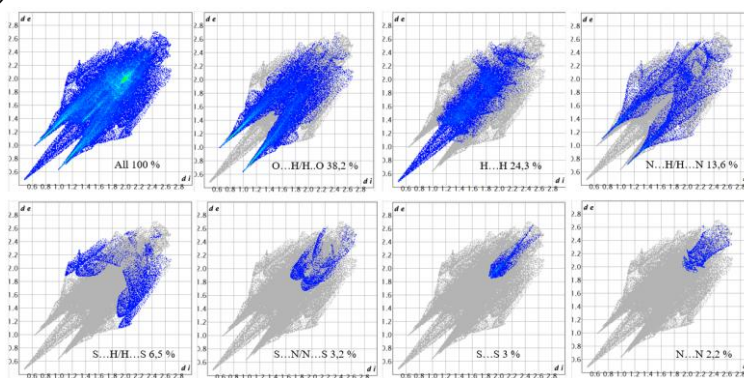
f

7-rasm. Kristall tuzilishlar a- $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 b- $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c- $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, d- $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 e- $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, f- $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

$\text{H} \cdots \text{H}$ kontaktlari (24.3%) 1.2 Å da joylashib, zich barmoq izi grafisini hosil qilgan. Shuningdek, $\text{N} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{N}$ (13.6%), $\text{S} \cdots \text{H}/\text{H} \cdots \text{S}$ (6.5%), $\text{S} \cdots \text{N}/\text{N} \cdots \text{S}$ (3.2%), $\text{N} \cdots \text{N}$ (2.2%) va $\text{C} \cdots \text{C}$ (1.6%) kabi kamroq hissali kontaktlar ham kuzatilgan. $\text{C} \cdots \text{C}$ kontaktlari ($d_e + d_i \approx 3.6$ Å) molekulararo kuchsiz $\pi-\pi$ steking mavjudligini ko'rsatadi (8-rasm).



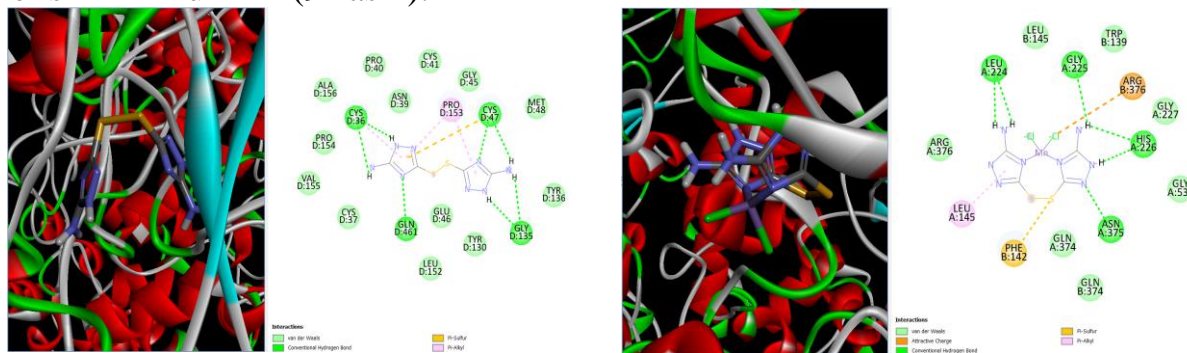
a



b

8-rasm. $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksining d_{norm} bo'yicha Hirshfeld yuzasi (a), Hirshfeld sirt tahlilidan olingan tanlangan barmoq izi grafigi (b)

Tadqiqotda ayrim kompleks birikmalarning biologik xossalari in siliko va in vitro usullarida o'rganildi. L^2 va $[MnL^2Cl_2]$ kompleksining yallig'lanishga qarshi xususiyati Cox-2 (1cx2 PDB ID) fermentiga nisbatan CB-DOCK2 serverida amalga oshirildi. L^2 molekulasida COX-2 fermenti bilan umumiy bog'lanish energiyasi -6.7 kkal/mol ga, $[MnL^2Cl_2]$ molekulasining bog'lanish energiyasi esa -7,9 kkal/mol ga teng. Bu natijalardan $[MnL^2Cl_2]$ kompleksi L^2 ga nisbatan COX-2 fermenti bilan kuchli tasirlashadi va uning faoliyatini ancha yaxshi ingibirlaydi degan xulosaga kelishimiz mumkin (9-rasm).



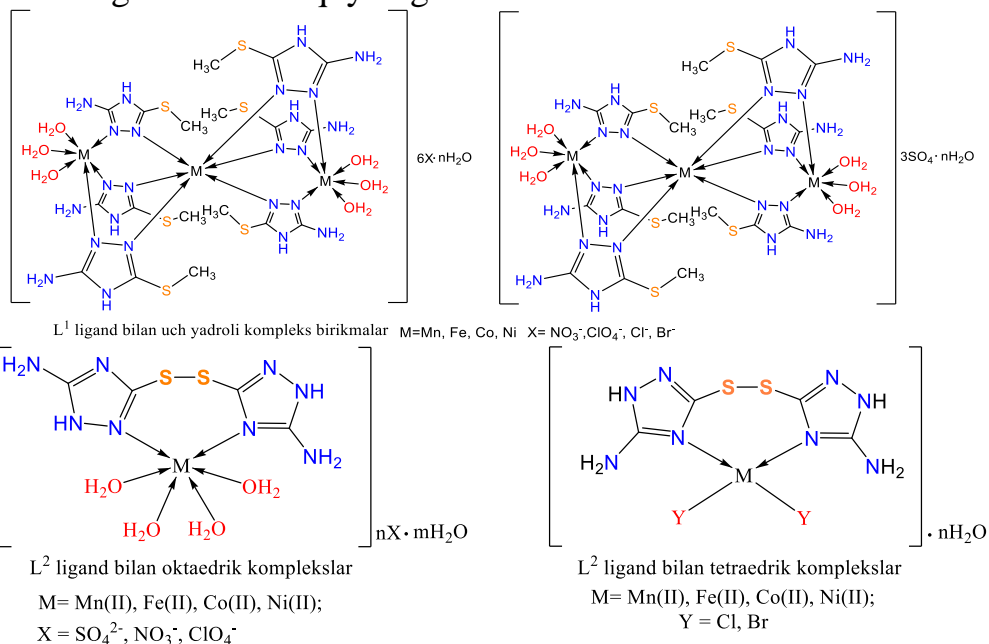
9-rasm. a) L^2 va b) $[MnL^2Cl_2]$ molekularining COX-2 fermenti molekulasida joylashishi va aminokislotalar bilan tasirlashuvi.

Sintez qilingan $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3$, $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6$, $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4$ kompleks birikmalarining bir pallali va ikki pallali o'simlik urug'lari va begona o't shuvoqqa (*Artemisia annua*) nisbatan ingibitorlik faolligi o'rganildi. Birikmalarning 0.01% dozada shuvoqqa qarshi kurashda qo'llanilganda uning selektiv gerbisid ta'siriga ega ekanligi aniqlandi. $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6$ birikmasi ta'sirida begona o't urug'larini unuvchanligi 13-15% tashkil etib, gerbisid *Sinkor ultraga* nisbatan 32-35% yuqori ingibirlashi kuzatildi. Bu birikmani qo'llash me'yori ortgan sari ularning ta'sir doirasini kengayishi ma'lum bo'ldi. $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4$ va $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3$ birikmalarni bug'doy va bodring o'simliklarini o'sishini deyarli kam darajada ingibirlashi kuzatildi (2-jadval). Ushbu birikmalarning gerbisidlik ta'siri bug'doyga nisbatan - 24,0% va bodringga nisbatan 36,6% natijani ko'rsatdi.

$[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3$, $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6$, $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4$ kompleks birikmalarining antibakterial faolligi o'rganildi. Tadqiqot uchun standart antibiotiklar sifatida ampicillin 1g, seftriakson 1g, flukonazol 2mg/ml preparatlaridan foydalanildi.

Mikroblarga qarshi eng yuqori faollikni $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4$ birikmasi *Staphylococcus aureus* shtammiga nisbatan namoyon qildi. Ushbu birikmaning ta'sirida o'sish zonasi 42.15 ± 0.30 mm tashkil etdi. Ampicillin ta'sirida bu ko'rsatgich kamroq (32.0 ± 0.25 mm) kuzatildi. *Bacillus subtilis* va *Bacillus pumilius* gram-musbat bakteriyalar o'sish zonasini ingibirlashi mos ravishda 13.34 ± 0.30 mm- 11.15 ± 0.20 mm ni tashkil etdi. O'tkazilgan tadqiqotlarimiz natijasida $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4$ birikmasi *Candida albicans* zamburug'iga qarshi faollikka ega emasligi laboratoriya tajribalarida tasdiqlandi. Gram-manfiy bakteriyalarga nisbatan $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3$, $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6$, $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4$ kompleks birikmalarining faolliklari kuzatilmadi.

Zamonaviy fizik-kimyoviy tadqiqotlar asosida ligandlar ishtirokida metall komplekslarining tuzilishlari quyidagicha ifodalanadi.



XULOSA

- Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} va Ni^{2+} tuzlari bilan L^1 va L^2 ligandlarining jami 31 ta yangi kompleks birikmalari sintez qilinib, natijada L^2 ning metall sulfat, nitrat va perxlorat tuzlari bilan 1:1 nisbatda oktaedrik, bromid va xlorid tuzlari bilan tetraedrik, L^1 esa barcha tuzlar bilan uch yadroli oktaedrik komplekslar hosil qilishi aniqlandi.
- DFT usuli yordamida olib borilgan kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida ligandlarning elektron va geometrik tuzilishlari, energetik parametrlari hamda nazariy koordinatsion markazlari aniqlanib, metall ionlari bilan koordinatsiyalanish jarayoni endosiklik 1-, 2- va 3-holatdagi azot atomlari orqali amalga oshishi aniqlandi.
- Ilk bor rentgen struktur tahlili orqali $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$ va $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ birikmalarning oktaedrik xelat, $[CoL^2Br_2] \cdot 2H_2O$ birikmasining tetraedrik xelat, shuningdek, $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ va $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](NO_3)_6 \cdot 18H_2O$ birikmalarining uch yadroli oktaedrik tuzilishlarga ega ekanligi aniqlandi hamda $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$ (CCDC 2385440) va $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (CCDC 2394686) komplekslarining kristallografik ma'lumotlari Xalqaro Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga kiritildi.
- DFT usuli yordamida kompleks birikmalarning elektron va geometrik tuzilishlari, shuningdek HOMO–LUMO energiyalari farqi o'rganilganda ularning barqarorligi $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+}$ tartibida ortib borishi aniqlandi, bu qator termik analiz natijalari asosida amaliy jihatdan ham tasdiqlandi.
- $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6$ va $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ komplekslarning *in vitro* biologik tadqiqotlari natijasida $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ va $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$ stimulyator, $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6$ esa gerbitsid xususiyatga ega ekani, shuningdek, eng yuqori antibakterial faollikni $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$ *Staphylococcus aureus* shtammiga nisbatan namoyon qilgani aniqlandi.

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА

ХАЙРУЛЛАЕВ ГИЁСИДДИН УЛУГБЕК УГЛИ

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ
ПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛА**

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 B2022.4.PhD/K551.

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: **Рафиков Адхам Салимович**
доктор химических наук, профессор

Абдуллаева Зубайда Шавкатовна
PhD, доцент

Ведущая организация: **Институт общей и неорганической химии**

Защита диссертации состоится 22 август 2025 г. в 14⁰⁰ 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: ilmiy_kengash@nuu.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Национального университета Узбекистана за №124. Адрес: 100174, Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (+99871)246-07-88; (+99871) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21.

Автореферат диссертации разослан 12 август 2025 г.

(протокол рассылки № 16 от 11 август 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 сегодня, вследствие стремительного роста численности населения, человечество сталкивается со множеством новых проблем. К ним относятся бесперебойное обеспечение людей продуктами питания, борьба с новыми инфекционными заболеваниями и поиск эффективных методов их лечения. В решении этих проблем крайне важно создание экологически безопасных фунгицидов и гербицидов против вредителей растений, стимуляторов роста растений, а также медицинских препаратов с высокой биологической активностью против вирусов и бактерий. Использование комплексных соединений некоторых d-металлов на основе производных 1,2,4-триазола позволяет повысить биоактивность, безопасность и эффективность веществ, стимулирующих рост растений, а также создать эффективные антибактериальные препараты. Такие комплексы имеют большое практическое значение.

В мире проводятся широкомасштабные научные исследования по оптимизации условий синтеза высокоэффективных биологически активных веществ комплексного действия. В частности, изучение влияния различных заместителей при синтезе металлокомплексов гетероциклических соединений позволяет создавать соединения, которые являются малотоксичными, экологически безопасными и могут служить функциональной альтернативой природным веществам. Особенно большое научное значение имеет разработка методов синтеза комплексных соединений на основе гетероциклических лигандов с участием ионов переходных d-металлов, определение их состава и структуры, глубокий анализ механизмов координации лигандов с ионами металлов, объяснение природы химических связей в комплексах, а также проведение исследований по оценке их физических, химических и биологических свойств.

В нашей Республике, в целях развития химической промышленности, особое внимание уделяется производству импортозамещающих химических веществ, отвечающих современным требованиям. В частности, создание импортозамещающих химических препаратов и увеличение доли химической промышленности в экспорте считается крайне важным. В Указе Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года № УП-60 "О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы" определены задачи, направленные на повышение экспортного потенциала химической промышленности республики.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указах Президента Республики Узбекистан № ПП-3983 от 25 октября 2018 года "О мерах по ускоренному развитию химической промышленности в Республике Узбекистан," № ПП-4265 от 3 апреля 2019 года "О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности," № ПП-4992 от 13 февраля 2021 года "О мерах по дальнейшему реформированию и финансовому оздоровлению предприятий

химической промышленности, развитию производства химической продукции с высокой добавленной стоимостью,” № УП-6097 от 29 ноября 2020 года “Об утверждении Концепции развития науки до 2030 года,” а также в других нормативно-правовых актах, относящихся к данной сфере деятельности.

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. На международном уровне обширные научные исследования по разработке методов синтеза металлокомплексов с участием органических лигандов и солей переходных металлов, изучение их состава и электронной структуры, химических свойств, термической стабильности, состояния в различных растворителях, биологической активности и применения в различных областях ведутся такими учеными как Sh. Wu, H. Zhao, M.Z. Milosev, A.A. Dippold, M.O. Matos, R. Gautier, G.A. Van Albada и другими известными исследователями.

В странах СНГ исследования координационных соединений и их практического применения проводились научными группами и школами под руководством Н.Т. Кузнецовой и Е.В. Антиповой (Россия), А.П. Гули (Молдова), В.И. Пехнко (Украина), Г.В. Синсадзе (Грузия). В рамках теории строения координационных соединений учеными был проведен ряд исследований по определению состава, структуры, свойств и биологической активности комплексных соединений.

В Узбекистане в области химии координационных соединений действуют научные школы академиков Н.А. Парпиева, Б.Т. Ибрагимова, профессоров Х.Т. Шарипова, Т.А. Азизова, Б.В. Умарова, А.А. Шабилалова, Ш.А. Кадировой, З.Ч. Кадировой и Ш.Ш. Даминовой.

Анализ литературы показывает, что, несмотря на накопление обширных данных о комплексных соединениях с участием гетероатомных лигандов и ионов переходных металлов, комплексные соединения ионов 3d-металлов с производными 1,2,4-триазола остаются относительно малоизученными. В связи с этим, синтез координационных соединений производных 3-амино-1,2,4-триазола, а также определение их физико-химических и биологических свойств представляют особый научный интерес.

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 металлокомплексных соединений производных 3-амино-1,2,4-триазола с солями Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), а также изучение их структуры и свойств.

Задачи исследования:

синтез новых производных 3-амино-1,2,4-триазола;

синтез комплексных соединений производных 3-амино-1,2,4-триазола с солями Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II);

анализ структуры и свойств металлокомплексных соединений с помощью современных физико-химических методов;

исследование электронной структуры, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности новых лигандов и комплексов с использованием современных квантово-химических методов расчета;

оценка биологических свойств синтезированных новых комплексных соединений.

Объектом исследования являются производные 3-амино-1,2,4-триазола и их комплексные соединения с хлоридами, бромидами, сульфатами, нитратами и перхлоратами Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II).

Предметом исследования является изучение состава, строения и свойств производных 3-амино-1,2,4-триазола и их комплексов с солями 3d-металлов.

Методы исследования. В качестве методов исследования использовались квантово-химические расчеты, элементный, энергодисперсионный и рентгенофлуоресцентный анализы, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ (ДТА), масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ (РСА), а также методы определения биологической активности.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые на основе хлоридов, бромидов, сульфатов, нитратов и перхлоратов Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) и производных 3-амино-1,2,4-триазола синтезировано 31 новое комплексное соединение;

в результате квантово-химических расчетов установлены электронные структуры лигандов и координация ионов 3d-металлов с эндоциклическими атомами азота в триазольном кольце;

с помощью современных физико-химических методов анализа установлено, что ацидолиганды (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-), в зависимости от своей природы и размера, участвуют во внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействиях, и располагаются во внешней сфере (SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-), либо во внутренней сфере (Cl^- , Br^-) комплекса.

впервые на основе 3-амино-1,2,4-триазола синтезированы 3,3'-дисульфанидилбис(5-амино-1H-1,2,4-триазол) и 3-метилтио-5-амино-(1H-1,2,4-триазол), их кристаллическая структура доказана с помощью рентгеноструктурного анализа;

впервые методом рентгеноструктурного анализа доказано, что комплексные соединения $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ имеют тетраэдрическую, октаэдрическую и трехъядерную октаэдрическую структуру;

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработаны методы синтеза комплексных соединений 3d-металлов, таких как Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II), с производными 3-амино-1,2,4-триазола;

доказана пространственная структура соединений состава $C_4H_6N_8S_2 \cdot H_2O$, $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2Br_2] \cdot 2H_2O$, $[Co_3L^2_6(H_2O)_6](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, $[Co_3L^2_6(H_2O)_6](NO_3)_6 \cdot 18H_2O$, из них соединения $C_4H_6N_8S_2 \cdot H_2O$, $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ внесены в Международную Кембриджскую кристаллографическую базу данных;

установлено, что комплексные соединения состава $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$, $[Ni_3L^1_6(H_2O)_6]Cl_6 \cdot 4H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$ обладают высокими (93,3-99,5%) ростостимулирующими свойствами по отношению к семенам пшеницы и огурца, а также гербицидными свойствами по отношению к дикорастущей полыни.

Достоверность полученных результатов доказана современными методами исследования, такими как квантово-химические расчеты, элементный анализ, энергодисперсионный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия, дифференциально-термический анализ (ДТА), масс-спектрометрия, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ и определение биологической активности.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость состоит в установлении закономерностей координации хлоридных, бромидных, сульфатных, нитратных и перхлоратных солей Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II) с производными 3-амино-1,2,4-триазола, влияния природы ацидолиганда на состав и структуру комплексного соединения, кроме того, результаты, полученные с использованием современных физико-химических методов исследования при определении состава, структуры и свойств комплексов, обогащают химию координационных соединений новыми теоретическими данными.

Практическая значимость результатов исследования обусловлена тем, что кристаллографические данные соединений $C_4H_6N_8S_2 \cdot H_2O$, $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$ и $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ включены в Международную кристаллографическую Кембриджскую базу данных, а комплексное соединение $[Ni_3L^2_6(H_2O)_6]Cl_6 \cdot 4H_2O$ показало высокоэффективные гербицидные свойства.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по синтезу новых комплексных соединений производных 3-амино-1,2,4-триазола с 3d-металлами, определению их физико-химических и биологических свойств:

результаты рентгеноструктурного анализа соединений состава $C_4H_6N_8S_2 \cdot H_2O$, $2C_3H_6N_4S \cdot H_2O$, $[FeL^2(H_2O)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$, $[CoL^2(H_2O)_4](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$ внесены в Международную Кембриджскую базу кристаллографических данных (номера CCDC 2224194, 2344246, 2385440, 2394686). Данные о кристаллической структуре комплексных соединений позволяют использовать их для получения аналогичных соединений с определенной структурой и свойствами;

комплексные соединения солей Co(II) и Ni(II) с новыми производными 3-амино-1,2,4-триазола были применены на практике в проекте Хорезмской академии Маъмуна Академии наук Республики Узбекистан № А-FA-2021-266

"Организация использования природных ресурсов и разработка современных агротехнологий выращивания растения рода *Cistanche*" запланированном на 2021-2024 годы (Справка Министерства высшего образования, науки и инноваций Республики Узбекистан № 86-06-1185 от 25 декабря 2020 г.).

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были доложены и обсуждены на 3 международных и 8 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 16 научных работ, из них 5 научных статей опубликованы в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора философии (PhD), в том числе 3 статьи в республиканских и 2 в зарубежных журналах.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объём диссертации составляет 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и научная значимость темы. Цели и задачи исследования изложены в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий в Республике Узбекистан. Освещены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована их достоверность, проанализирована научная и практическая значимость. Рассмотрены перспективы внедрения в практику, приведены сведения о выполненных работах, опубликованных статьях и структуре диссертации.

В первой главе диссертации под названием **“Синтез и свойства производных 1,2,4-триазола и их координационных соединений с переходными металлами”** рассматриваются синтез, физико-химические свойства и области применения производных 1,2,4-триазола. В частности, проанализирована литература по методам синтеза комплексных соединений на основе этих веществ, их биологической активности и практическому применению. Обосновано, что производные 3-амино-1,2,4-триазола обладают способностью к комплексообразованию в качестве органических лигандов. Также освещены перспективы их применения в медицине, энергетике, сельском хозяйстве и других направлениях химии.

Во второй главе диссертации под названием **“Синтез комплексных соединений производных 3-амино-1,2,4-триазола с солями Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)”** представлено описание оборудования и реактивов, использованных в исследовании, а также изложены подходы к синтезу лигандов и их комплексных соединений. Кроме того, приведены физико-химические свойства синтезированных комплексных соединений, их характеристики, а также методики определения биологической активности лигандов и комплексов.

При синтезе комплексных соединений был выбран метод, проводимый в системе растворителей $6\text{H}_2\text{O}:3\text{MeOH}:\text{DMF}$, не требующий отделения продукта от растворителя. В процессе синтеза растворы хлоридных, бромидных, сульфатных, нитратных и перхлоратных солей 3d-металлов при постоянном перемешивании добавляли к раствору 3-метилтио-5-амино-(1*H*-1,2,4-триазола) в молярном соотношении 1:2, а также к раствору 3,3'-дисульфанидилбис (5-амино-1*H*-1,2,4-триазола) в молярном соотношении 1:1. Полученные растворы нагревали, после завершения реакции смесь фильтровали в горячем состоянии и оставляли для кристаллизации. Через несколько дней кристаллические осадки отделяли, определяли выходы продуктов реакций и физические свойства синтезированных комплексов.

В третьей главе диссертации под названием **“Результаты физико-химических анализов комплексных соединений, полученных на основе 3-метилтио-5-амино-(1*H*-1,2,4-триазола) и 3,3'-дисульфанидилбис (5-амино-1*H*-1,2,4-триазола) с солями Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II)”** проанализированы комплексные соединения, образованные лигандами и хлоридами, бромидами, сульфатами, нитратами и перхлоратами Mn(II), Fe(II), Co(II) и Ni(II). Данные соединения были изучены с помощью современных физико-химических методов исследования, определены их состав и структура, а также освещены их молекулярные свойства с применением квантово-химических расчетов.

В четвертой главе диссертации под названием **“Биологические свойства комплексных соединений”** исследована биологическая активность синтезированных новых лигандов и, полученных на их основе, комплексных соединений 3d-металлов. В ходе исследования биологические свойства этих соединений были всесторонне проанализированы методами *in silico* и *in vitro*. В частности, с помощью методов молекулярного докинга и токсикологического прогнозирования *in silico* были оценены потенциальные взаимодействия соединений с целевыми биомолекулами, их фармакокинетические свойства и уровень безопасности. В условиях *in vitro* синтезированные вещества были протестированы на различных биологических объектах, и определены уровни их антибактериальной активности.

Результаты исследований показали, что некоторые из синтезированных комплексных соединений проявляют высокую биологическую активность, что подтверждает перспективы их применения в фармацевтике, сельском хозяйстве и медицине. Также был проанализирован характер зависимости биологической активности от природы лиганда и центрального иона металла, результаты такой взаимосвязи интерпретированы в соответствии с молекулярной структурой соединений.

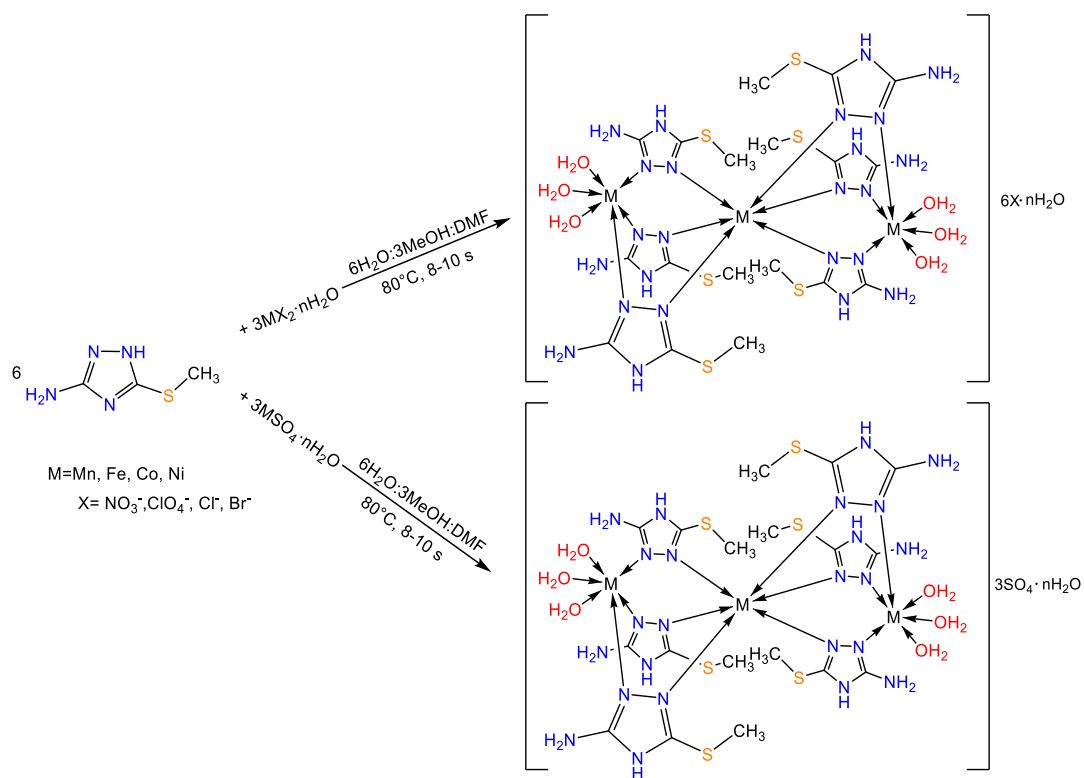
Для изучения распределения электронной плотности в молекулах лигандов, эффективных зарядов донорных атомов и их реакционной способности были проведены квантово-химические расчеты. Для вычислений использовался функционал B3LYP, основанный на теории функционала плотности (DFT). С помощью данного подхода были определены электронная структура молекул, энергетические состояния орбиталей HOMO и LUMO,

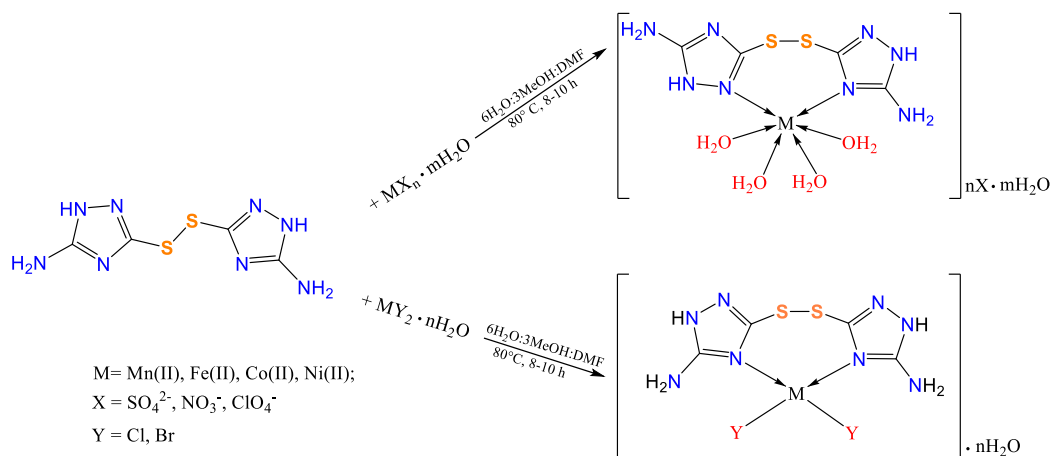
электрофильные и нуклеофильные центры, а также получены подробные аналитические данные о химической реакционной способности лигандов. Кроме того, были определены значения зарядов вокруг донорных атомов и оценена их координационная способность к ионам металлов.

Согласно анализу геометрического строения молекул лигандов L^1 и L^2 установлено, что все атомы расположены практически в одной плоскости. Результаты распределения заряда показали, что значения заряда на атомах азота (N) в триазольном кольце находятся в диапазоне от -0,213 до -0,430 эВ. Это указывает на то, что эндоциклические атомы азота являются основными донорными центрами, способными координироваться к ионам металлов. На основе рассчитанных электростатических потенциалов установлено, что отрицательные заряды в основном сконцентрированы вокруг атомов азота, а положительные - вокруг атомов водорода. При образовании комплекса наблюдается уменьшение отрицательных и увеличение положительных потенциалов, что подтверждает направленность электронной плотности донорных атомов к центру комплекса, то есть к ионам металлов.

При сравнении геометрических параметров, полученных на основе рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов, было установлено, что экспериментальные и расчетные результаты согласуются. Это подтверждает достоверность использованного метода расчета и показывает его эффективность использования для прогнозирования потенциальных донорных центров в реакциях комплексообразования.

Реакции синтеза комплексных соединений на основе лигандов L^1 и L^2 проводили по следующим схемам:





Количественный состав синтезированных комплексных соединений определяли с помощью элементного и рентгенофлуоресцентного анализа, а также энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1, табл. 1) Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтвердили наличие атомов металла (Co) и серы (S) в составе комплексных соединений. В частности, в комплексе состава $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ количественное соотношение элементов кобальта и серы составляет 1:2, что доказывает координацию между ионами металлов и лигандами в соотношении 1:2.

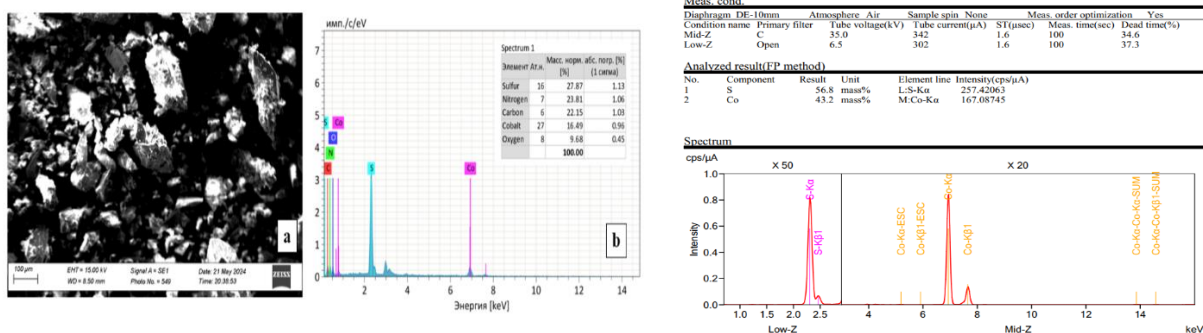


Рис. 1. Микроструктура комплекса $[Co_3L^1_6(H_2O)_6](SO_4)_3 \cdot 4H_2O$ и данные ЭДА (а), рентгенофлуоресцентный анализ (б)

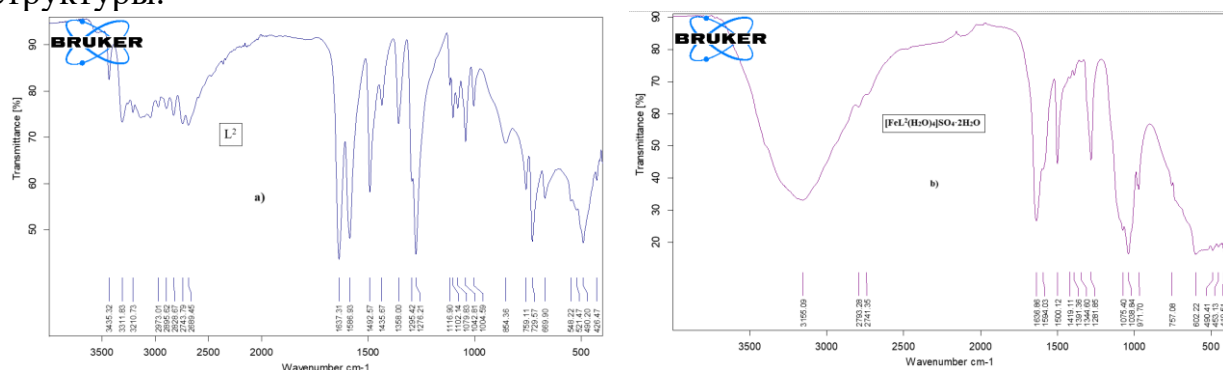
Инфракрасные (ИК) спектры синтезированных лигандов служили одним из основных методов анализа для определения функциональных групп, присутствующих в их структуре. В ИК-спектрах в высокочастотной области регистрируются валентные колебания, относящиеся к группам $-NH_2$ и $-CH_3$. Сигнал, соответствующий деформационным колебаниям NH_2 группы, обнаружен в диапазоне $1637-1633 \text{ cm}^{-1}$. Асимметричные валентные колебания связи $C=N$ в триазольном кольце были зарегистрированы при $1591-1586 \text{ cm}^{-1}$, а симметричные валентные колебания при $1435-1428 \text{ cm}^{-1}$. Сигнал, соответствующий валентному колебанию $C-N$, наблюдался в областях $1358-1363 \text{ cm}^{-1}$. Также валентные колебания связей $N-N$ и $C-S$ наблюдались в низкочастотных областях соответственно при $1002-1004 \text{ cm}^{-1}$ и $758-759 \text{ cm}^{-1}$. В спектре лиганда L^1 полосы поглощения, характерные для группы $-CH_3$, идентифицированы в областях 2995 cm^{-1} ($\nu_{as}CH_3$), 2847 cm^{-1} (ν_sCH_3), 1503 cm^{-1} ($\delta_{as}CH_3$) и 1380 cm^{-1} (δ_sCH_3). В спектре лиганда L^2 обнаружен сигнал валентных колебаний связи $S-S$ при 490 cm^{-1} (рис. 2а).

Таблица 1

Характеристика комплексных соединений, синтезированных на основе L^2

№	Соединение	η %	T_s , С	Найдено, %				Вычислено%			
				С%	N%	S%	M%	С%	N%	S%	M%
1	L^2		182	20,85	48,63	27,86		20,86	48,67	27,85	-
2	$CoL^2(H_2O)_4SO_4 \cdot 2H_2O$	88	280	9,23	22,86	19,42	12,23	9,74	22,72	19,5	11,94
3	$CoL^2(H_2O)_4(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	83	278	8,18	18,42	10,94	10,29	8,06	18,80	10,76	9,89
4	$CoL^2(H_2O)_4(NO_3)_2 \cdot H_2O$	78	279	9,89	27,34	13,23	12,13	9,54	27,84	12,74	11,71
5	CoL^2Cl_2	80	164	13,23	31,09	17,68	16,43	13,34	31,12	17,8	16,37
6	$CoL^2Br_2 \cdot 2H_2O$	84	167	10,22	23,36	13,48	11,98	9,91	23,1	13,22	12,15
7	$NiL^2(H_2O)_4SO_4 \cdot H_2O$	80	301	10,34	23,62	20,48	11,89	10,11	23,59	20,24	12,35
8	$NiL^2(H_2O)_4(ClO_4)_2 \cdot H_2O$	73	300	8,43	20,12	11,36	10,14	8,31	19,39	11,10	10,16
9	$NiL^2(H_2O)_4(NO_3)_2 \cdot H_2O$	75	298	10,23	22,32	12,23	11,48	9,47	22,12	12,65	11,58
10	NiL^2Cl_2	90	171	13,42	31,28	17,68	16,45	13,35	31,14	17,82	16,32
11	$MnL^2(H_2O)_4SO_4 \cdot H_2O$	63	221	10,63	23,54	20,23	11,55	10,21	23,78	20,48	11,65
12	$MnL^2(H_2O)_4(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$	79	225	8,23	18,81	10,78	9,56	8,11	18,93	10,83	9,28
13	$MnL^2(H_2O)_4(NO_3)_2 \cdot H_2O$	82	230	9,54	28,25	12,68	11,12	9,62	28,08	12,84	11
14	MnL^2Cl_2	85	160	13,33	31,57	18,25	15,2	13,49	31,47	18,01	15,43
15	$FeL^2(H_2O)_4SO_4 \cdot 2H_2O$	92	224	10	22,63	20,14	11,5	9,8	22,85	19,63	11,39
16	FeL^2Cl_2	80	164	13,62	31,48	17,78	15,56	13,44	31,37	17,93	15,68

Данные ИК-спектроскопии соответствуют структуре и функциональным группам синтезированных лигандов и служат надежным доказательством их структуры.

Рис. 2. ИК-спектры L^2 (а) и его комплекса с $FeSO_4$ (б)

Проведен сравнительный анализ инфракрасных спектров лигандов и их комплексных соединений с хлоридами, бромиды, сульфатами, нитратами и перхлоратами металлов. На основе анализа спектров комплексов установлено, что полосы поглощения, соответствующие симметричным валентным колебаниям связи $C=N$, смещены в низкочастотные области на $11-26 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром лиганда, а валентные колебания $C-N$ - на $5-50 \text{ см}^{-1}$. Это показывает, что в процессе координации с ионами металлов образуются координационные связи с эндоциклическими атомами азота в положениях 2 и 4 триазольного кольца. Кроме того, ИК-спектры комплексов L^2 с сульфатными, нитратными и перхлоратными солями имеют широкие полосы поглощения в диапазоне $3147-3168 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям координированных молекул воды. Эти полосы частично перекрывают полосы поглощения $-NH_2$ и $-CH_3$ групп. В спектрах комплексных соединений в диапазоне $433-453 \text{ см}^{-1}$ присутствуют новые полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи $M-N$, а в

диапазоне $602\text{-}656\text{ см}^{-1}$ - валентным колебаниям связи М-О. Эти сигналы не наблюдаются в спектре лигандов и подтверждают формирование координационных связей металл-лиганд в составе комплексов (рис. 2б).

Результаты анализа показывают, что природа ацидолигандов влияет на структуру комплексов. В комплексах с хлоридными и бромидными кислотными остатками анионы располагаются во внутренней сфере, образуя нейтральные молекулы, в то время как сульфаты, нитраты и перхлораты располагаются во внешней сфере, образуя катионные комплексы.

Изучение комплексных соединений методом термического анализа играет важную роль в определении их стабильности и состава. Этот метод позволяет наблюдать, как вещества изменяются под воздействием температуры с четкими этапами.

Анализ дериватограмм комплексных соединений показывает, что в интервале температур $250\text{-}650^\circ\text{C}$ происходит термическое разложение органических компонентов в составе соединений. На кривых ДТА эти процессы связаны с разрывом химических связей и образованием новых связей, которые отражаются в виде эндотермических и экзотермических эффектов, соответственно.

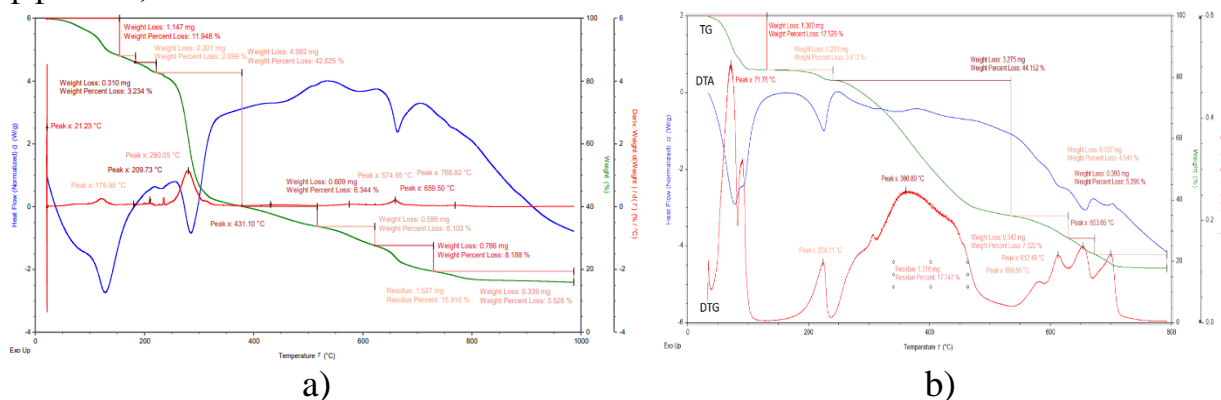


Рис. 3. Термограммы комплексных соединений $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a) и $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

Результаты термогравиметрического анализа комплексного соединения $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ показали, что разложение осуществляется в три стадии (рис. 3а). На первой стадии в интервале $179\text{-}210^\circ\text{C}$ происходит удаление молекул воды во внутренней и внешней сферах. Общая потеря массы на этом этапе составила $17,281\%$. Вторая стадия в диапазоне $280\text{-}575^\circ\text{C}$ соответствует термическому разложению шести молекул лиганда в комплексе, при этом наблюдается наибольшая потеря массы ($48,969\%$). Третья стадия осуществлялась в диапазоне $450\text{-}660^\circ\text{C}$ с экзотермическими эффектами. Эта стадия соответствует термическому разложению группы SO_4^{2-} (выделение SO_2 и O_2). Процесс термического разложения завершается при 768°C , конечным продуктом определен оксид CoO . Результаты анализа подтверждают механизм поэтапного разложения комплексного соединения, термическую устойчивость и структурную совместимость компонентов (рис. 3а).

На первом этапе термогравиметрического анализа комплексного соединения $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале $72\text{-}224^\circ\text{C}$ происходит удаление

молекулы воды из внешней и внутренней сфер. Процесс имеет эндотермический характер и сопровождается общей потерей массы 21% (теоретический расчет - 22%). Вторая стадия наблюдается в диапазоне 240-540 °С, и в результате разложения органических лигандов в комплексе было отмечено уменьшение массы на 44%. Третья стадия завершается разложением FeSO₄ до оксида Fe₂O₃ при 540-710 °С, остаточная масса составляет 17,747% (теоретический расчет - 16,3%) (рис. 3б).

Термическая стабильность комплексов на основе обоих лигандов зависит от химической природы центрального иона металла и возрастает в следующем порядке: Mn²⁺<Fe²⁺<Co²⁺<Ni²⁺. Анализ показал, что комплексы L² с сульфатными, нитратными и перхлоратными лигандами обладают более высокой термостабильностью по сравнению с их хлоридными аналогами. Кроме того, в целом комплексы на основе L¹ демонстрируют более высокую термическую стабильность, чем аналоги на основе L².

Масс-спектрометрия является одним из наиболее надежных методов определения структуры, молекулярной массы, стабильности и механизмов разложения комплексных соединений.

Анализ масс-спектра комплекса [MnL²(H₂O)₄]SO₄·H₂O позволил выявить его особенности фрагментации и подтвердить соответствие структуры (рис. 4). В спектре сигнал m/z = 178,5, соответствующий молекулярному иону [MnL²(H₂O)₄]²⁺, подтверждает формулу комплекса. Последовательные сигналы m/z = 169,5 ([MnL²(H₂O)₃]²⁺), 160,5 ([MnL²(H₂O)₂]²⁺) и 151,5 ([MnL²]²⁺) свидетельствуют поэтапному отщеплению молекул воды. Сигнал m/z = 231,0 соответствует иону [L²H]⁺ — полностью отделённого лиганда, а m/z = 115,0 — фрагменту C₃H₃N₄S⁺, образованному в результате разрыва дисульфидной связи. Сигнал m/z = 56,0 характерен для иона Mn²⁺, отражает состояние центрального иона металла после фрагментации.

Присутствие сигнала основного иона при 178,5 m/z в масс-спектре подтверждает, что комплекс имеет формулу [MnL²(H₂O)₄]SO₄·H₂O. Низкая интенсивность сигналов молекулярных ионов комплексов также указывает на их восприимчивость к термическому разложению.

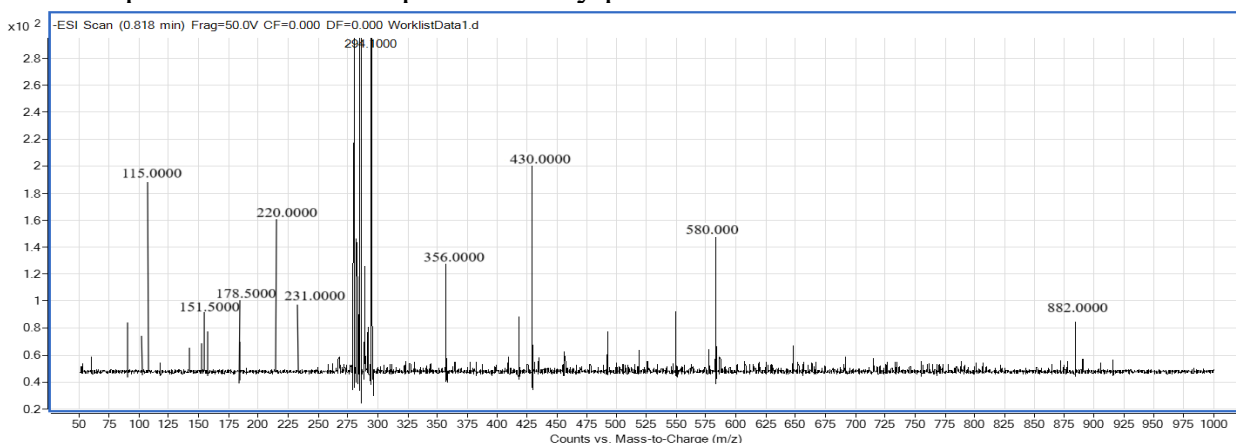


Рис. 4. Масс-спектр [MnL²(H₂O)₄]SO₄·H₂O, полученный в условиях распыленной ионизации в электрическом поле, растворитель - метанол.

Рентгенофазовый анализ (РФА) является одним из основных методов определения состава, кристаллической структуры и физико-химических свойств комплексных соединений.

Результаты рентгенофазового анализа 3,3'-дисульфанидилбиса (5-амино-1*H*-1,2,4-триазола) (L^2) и его комплекса $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показали, что они обладают высокой степенью кристаллическости. На рентгенограмме лиганда L^2 основной интенсивный пик зарегистрирован при $2\theta = 23,57^\circ$, что служит характерным признаком, соответствующим его кристаллической решётке. Пики при меньших углах ($2\theta = 11,83^\circ$ и $17,20^\circ$) указывают на крупные кристаллические ячейки или гидратированные формы. Размер кристаллитов находится в диапазоне 100-3000 Å, что указывает на высокую степень структурной упорядоченности (рис. 5).

Смещение и изменение интенсивности пиков на рентгенограмме после образования комплекса указывают на структурные изменения, произошедшие в молекуле лиганда в процессе координации. В целом, данные РФА подтверждают, что как L^2 , так и его комплекс $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ находятся в кристаллическом состоянии и характеризуются высокой степенью фазового упорядочения.

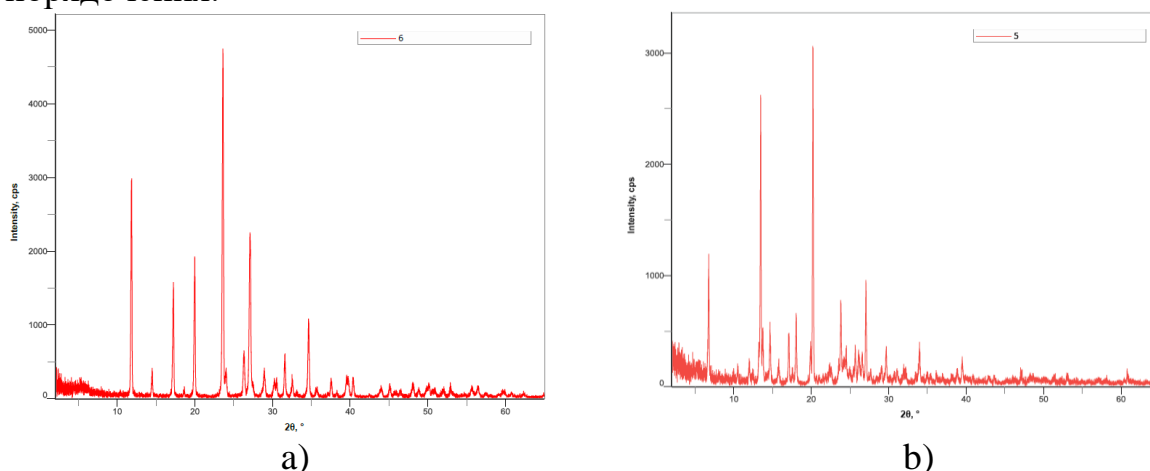


Рис. 5. Рентгенограммы L^2 (a) и комплекса $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

Для более глубокого анализа молекулярной и кристаллической структуры лигандов и комплексов был проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого были внесены в Кембриджскую базу кристаллографических данных.

Комплексы $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуются в моноклинной сингонии. В первых трех комплексах центральные ионы Fe^{2+} или Co^{2+} имеют октаэдрическую геометрию и координированы с бидентатным лигандом и четырьмя молекулами воды во внутренней сфере. Во внешней сфере расположены анионы SO_4^{2-} или ClO_4^- и молекулы кристаллизационной воды. В комплексе $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ координационное число иона Co^{2+} равно четырем, комплекс относится к нейтральному типу тетраэдрической геометрии (рис. 7, табл. 2).

Комплекс $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в моноклинной, а $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - в орторомбической сингонии. Эта разница в кристалличности связана с геометрической структурой ацидолигандов во внешней сфере, поскольку форма и пространственное расположение ионов SO_4^{2-} и NO_3^- по-разному влияют на кристаллическую решётку. Внутренняя сфера обоих комплексов одинакова и представляет собой трехъядерную октаэдрическую геометрию: центральный ион Co^{2+} координируется шестью эндоциклическими атомами азота N2 молекул L^1 , а два периферийных иона Co^{2+} связаны с тремя экзоциклическими атомами азота N1 из L^1 и тремя атомами кислорода из молекул воды, что обеспечивает пространственный баланс и симметрию всего комплекса (рис. 7 и табл. 3).

Таблица 2

Основные кристаллографические данные структур комплексов с L^2

Соединение	$[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r , g/mol ⁻¹	490	493
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр.группа	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	4	4
a , Å	8.8775 (1)	9.0129 (3)
b , Å	26.8080 (3)	26.2092 (7)
c , Å	7.8067 (1)	7.4656 (2)
α (°)	90	90
β (°)	99.8120	98.471 (3)
γ (°)	90	90
V , Å ³	1830,72	1744.29 (9)
ρ , g/cm ³	1,779 g/cm ³	1.879 g/cm ³
Соединение	$[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
M_r , g/mol ⁻¹	596	485
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пр.группа	$P2_1/c$	$C2/c$
Z	4	8
a , Å	14.9214 (3)	20.2087 (11)
b , Å	26.2129 (4)	13.8663 (6)
c , Å	18.4708 (4)	23.7798 (16)
α (°)	90	90
β (°)	105.062 (2)	113.221 (7)
γ (°)	90	90
V , Å ³	6976.3 (2)	6123.8 (7)
ρ , g/cm ³	1.892 g/cm ³	1.792 g/cm ³

В комплексе $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ион Fe^{2+} имеет октаэдрическое окружение, образуя хелатный комплекс через эндоциклические атомы N3 и N5 в триазольном кольце лиганда, остальные положения октаэдрического полиэдра заняты атомами кислорода четырех молекул воды. Сульфат анион и две молекулы кристаллизационной воды располагаются во внешней (рис. 6а).

Разница в длине связи Fe-N, образованной ионом Fe^{2+} с атомами N3 (2.15 Å) и N5 (2.218 Å) в комплексе, обусловлена стерическим фактором лиганда.

Связи Fe-O (2.116-2.151 Å) соответствуют стандартным значениям в литературе. Угол N3-Fe-N5 составляет 94.66°, что свидетельствует на небольшое искажение геометрии, а угол O3-Fe-O4, равный 172.05°, указывает на аксиальное сжатие. Эти отклонения объясняются образованием многочисленных внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей с молекулами воды.

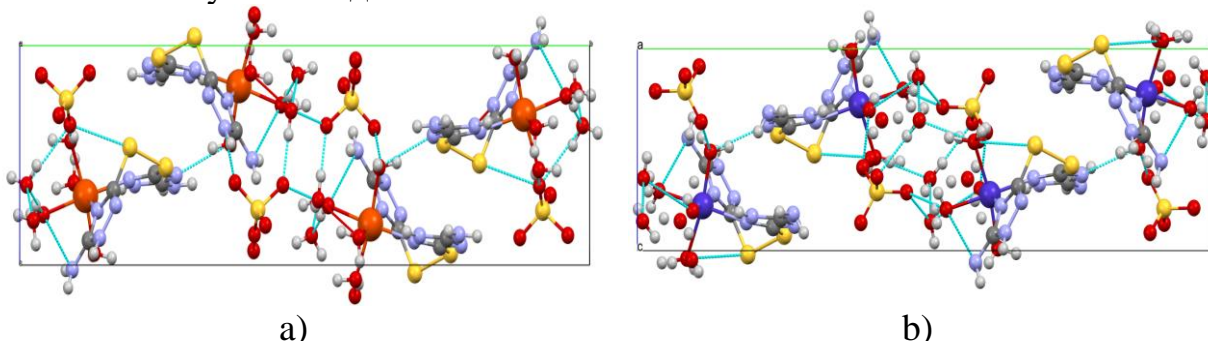


Рис. 6. Молекулярная модель кристаллической структуры $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) и $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b)

Структурные параметры комплекса $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют о том, что внутренняя координационная сфера у него совпадает с таковой у комплекса железа(II), и причем геометрия сильно близка к идеальной октаэдрической, но с небольшими отклонениями в сторону скошенного октаэдра. Это происходит из-за бидентатной координации лиганда, водородных связей и взаимодействий между внешней сферой, образованной анионами SO_4^{2-} и молекулами воды, и внутренней сферой. Угол N2-Co-N6, равный 96,4°, увеличен вследствие деформации, вызванной изогнутой конформацией лиганда. Водородные связи и наличие сульфат-аниона во внешней сфере служат критически важными факторами, стабилизирующим кристаллическую решётку (рис. 6b).

Таблица 3

Основные кристаллографические данные структур комплексов с L^1

Соединение	$[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
$M_r \text{ g/mol}^{-1}$	1333	1497
Сингония	Моноклинная	Орторомбическая
Пр. группа	$C2/c$	$Pnnp$
Z	4	8
$a, \text{Å}$	18.9624 (4)	12.3933 (7)
$b, \text{Å}$	14.2184 (3)	20.1135 (14)
$c, \text{Å}$	23.8489 (5)	25.5458 (7)
α (°)	90	90
β (°)	99.0034 (19)	90
γ (°)	90	90
$V, \text{Å}^3$	6350.8 (2)	6367.9 (6)
$\rho, \text{g/cm}^3$	1.892 g/cm^3	1.456 g/cm^3

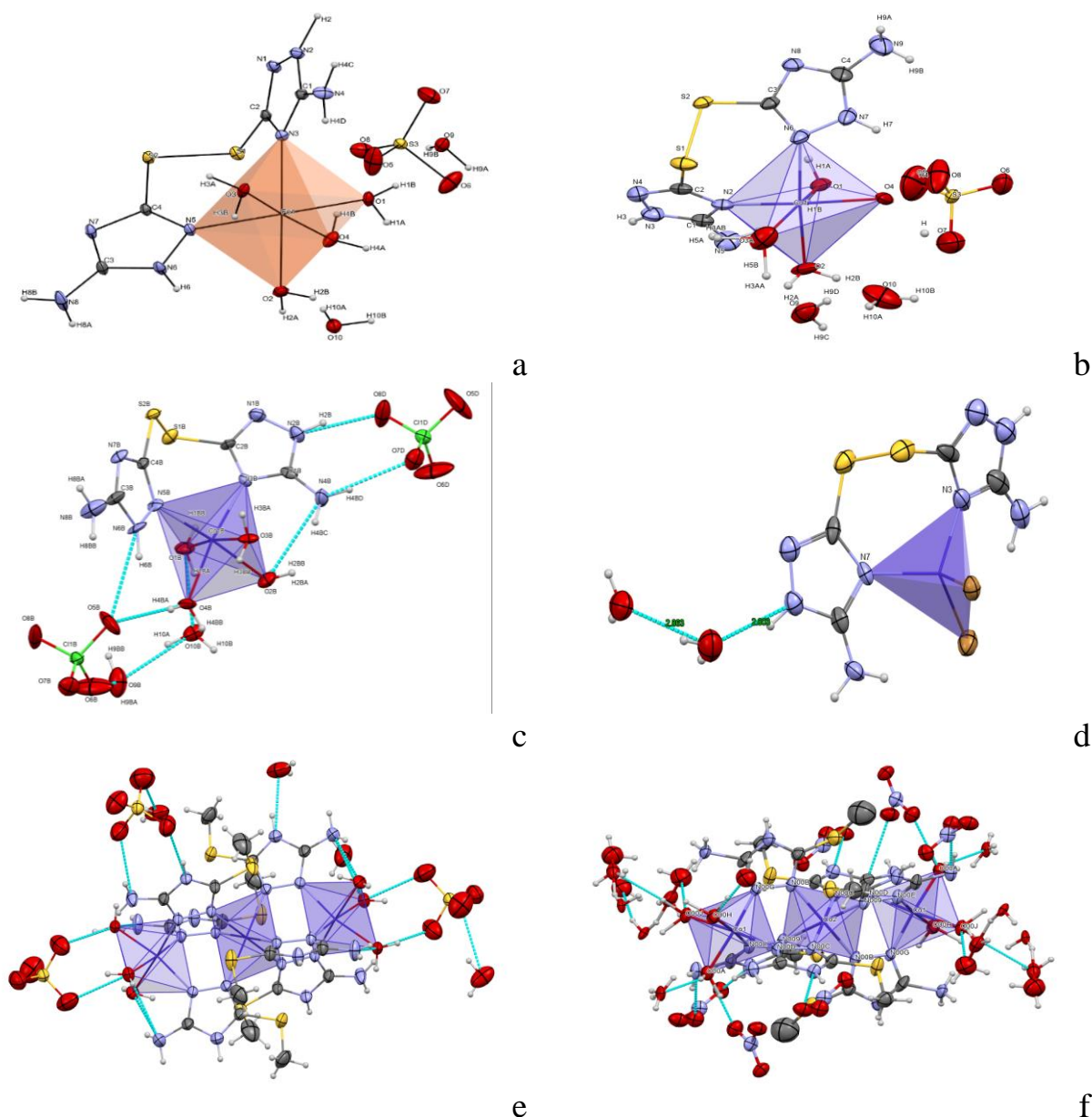


Рис. 7. Кристаллические структуры а-[FeL²(H₂O)₄]₂SO₄·2H₂O, б-[CoL²(H₂O)₄]₂SO₄·2H₂O, в-[CoL²(H₂O)₄](ClO₄)₂·2H₂O, д-[CoL²Br₂]₂·2H₂O, е-[Co₃L¹₆(H₂O)₆](SO₄)₃·4H₂O, ф-[Co₃L¹₆(H₂O)₆](NO₃)₆·18H₂O

Произведён анализ поверхности Хиршфельда синтезированных комплексов для визуализации межмолекулярных взаимодействий, определения количественной оценки контактов и их направленности в кристаллической структуре. Для комплекса [FeL²(H₂O)₄]₂SO₄·2H₂O анализ выявил, что наиболее значимый вклад вносят O···H/H···O контакты (38,2 %), при этом пики с суммой расстояний $d_e + d_i \approx 2,0 \text{ \AA}$ указывают на наличие O–H···O водородных связей; H···H контакты (24,3 %) расположены около 1,2 Å, формируя характерный плотный «отпечаток пальца» на двумерном графике; также отмечены менее значимые N···H/H···N (13,6 %), S···H/H···S (6,5 %), S···N/N···S (3,2 %), N···N (2,2 %) и C···C (1,6 %) контакты, причём C···C при $d_e + d_i \approx 3,6 \text{ \AA}$ указывает на слабое π–π стэкинг взаимодействие между ароматическими кольцами (рис. 8).

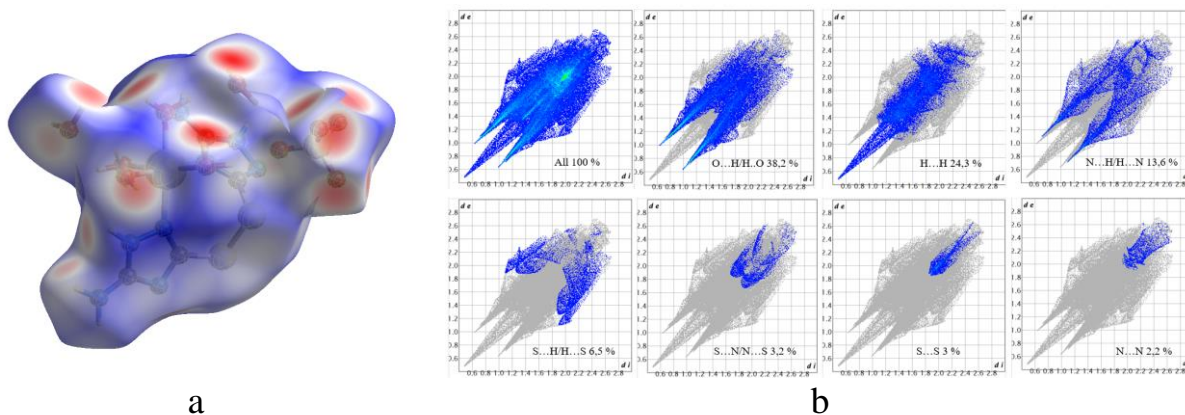


Рис. 8. Поверхность Хиршфельда по d_{norm} $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а), процентные вклады межзатомных взаимодействий (b)

В исследовании изучены биологические свойства некоторых комплексных соединений методами *in silico* и *in vitro*. Противовоспалительные свойства L^2 и комплекса $[\text{MnL}^2\text{Cl}_2]$ проводили на сервере CB-DOCK2 в отношении фермента ЦОГ-2 (1сх2 PDB ID). Общая энергия связи молекулы L^2 с ферментом ЦОГ-2 составляет -6,7 ккал/моль, а молекулы $[\text{MnL}^2\text{Cl}_2]$ -7,9 ккал/моль. Из этих результатов можно сделать вывод, что комплекс сильнее взаимодействует с ферментом ЦОГ-2 по сравнению с L^2 и значительно лучше ингибирует его активность (рис. 9).

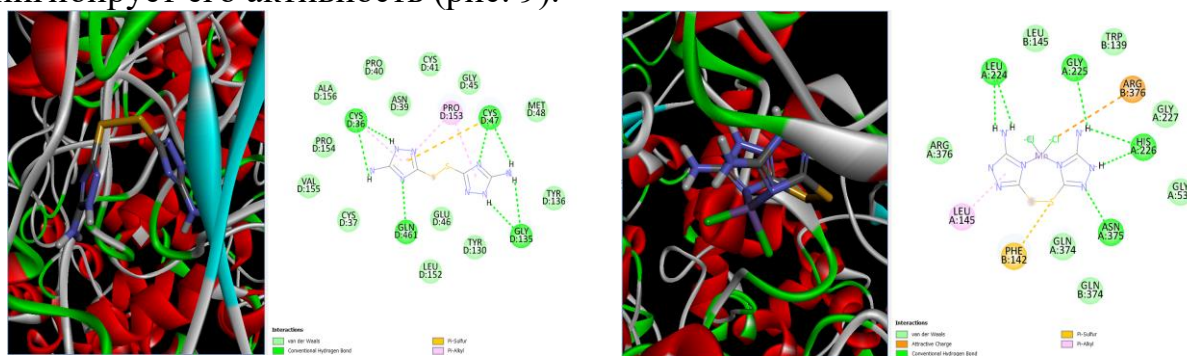


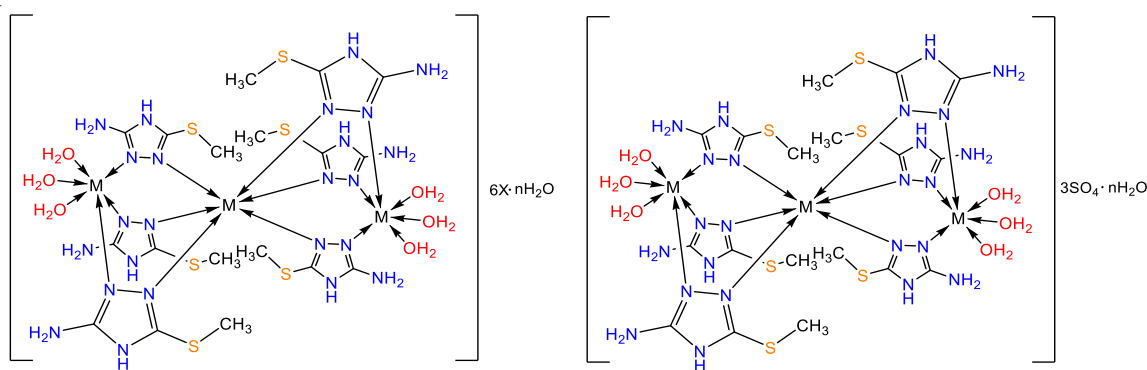
Рис. 9. Расположение молекул L^2 (а) и $[\text{MnL}^2\text{Cl}_2]$ (b) в молекуле фермента ЦОГ-2 и их взаимодействие с аминокислотами

Было изучено влияние синтезированных комплексов $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3$, $[\text{Ni}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ на всхожесть в отношении семян однодольных и двудольных растений и ингибирующая активность в отношении *Artemisia annua* (полынь однолетняя). При использовании соединений в борьбе с полынью в дозе 0,01% установлено, что они оказывают избирательное гербицидное действие. Под влиянием соединения $[\text{Ni}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ всхожесть семян сорняков составила 13-15%, что на 32-35% выше, чем у гербицида Синкор ультра. При увеличении нормы применения данного комплекса наблюдалось расширение спектра воздействия. Было обнаружено, что соединения $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ и $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3$ незначительно ингибировали рост пшеницы и огурца (табл. 2), демонстрируя снижение роста на 24,0 % и 36,6 % соответственно. Это свидетельствует о их потенциальной избирательной гербицидной эффективности.

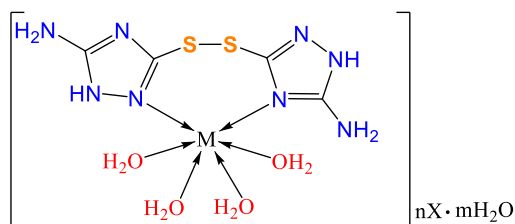
Была исследована антибактериальная активность комплексных соединений $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3$, $[\text{Ni}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ и $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, при этом в качестве стандартных антибиотиков в исследовании использовались препараты ампициллин (1 г), цефтриаксон (1 г) и флуконазол (2 мг/мл).

Комплексное соединение $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ проявило наибольшую антибактериальную активность против штамма *Staphylococcus aureus*, формируя зону торможения роста диаметром $42,15 \pm 0,30$ мм, тогда как ампициллин вызвал более слабый эффект — лишь $32,0 \pm 0,25$ мм. Против грамположительных бактерий *Bacillus subtilis* и *Bacillus pumilius*, зоны ингибирования составили соответственно $13,34 \pm 0,30$ мм и $11,15 \pm 0,20$ мм. В лабораторных экспериментах было подтверждено, что $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ не проявляет активности в отношении *Candida albicans*, а в отношении грамотрицательных бактерий ни $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3$, ни $[\text{Ni}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$, ни $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ значимой активности не обнаруживают.

На основании современных физико-химических методов исследований структуры комплексов металлов с лигандами представлены следующим образом.



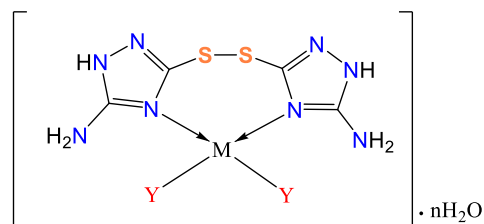
L^1 ligand bilan uch yadroli kompleks birikmalar $\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ $\text{X}=\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$



L^2 ligand bilan oktaedrik komplekslar

$\text{M}=\text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$;

$\text{X}=\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$



L^2 ligand bilan tetraedrik komplekslar

$\text{M}=\text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}$;

$\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Было синтезировано 31 новое комплексное соединение лигандов L^1 и L^2 с солями Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} va Ni^{2+} , в результате установлено, что L^2 образует октаэдрические комплексы с сульфатами, нитратами и перхлоратами металлов в соотношении 1:1 и тетраэдрические комплексы - с бромидами и хлоридами, а L^1 со всеми солями образует трехъядерные октаэдрические комплексы.
2. В результате квантово-химических расчетов, проведенных с использованием метода DFT, были определены электронные, геометрические

и энергетические параметры, а также теоретические координационные центры лигандов, установлено, что процесс координации с ионами металлов осуществляется через эндоциклические атомы азота в положениях 1, 2 и 3.

3. Впервые методом рентгеноструктурного анализа установлено что соединения $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют хелатное октаэдрическое строение, $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – тетраэдрический хелат, а комплексы $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ обладают трехядерной октаэдрической структурой, при этом кристаллографические данные комплексов $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CCDC 2385440) и $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CCDC 2394686) были включены в Международную Кембриджскую кристаллографическую базу.

4. При изучении электронных и геометрических параметров комплексных соединений, а также разности в энергиях HOMO-LUMO методом DFT установлено, что их стабильность увеличивается в порядке $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$, что также было подтверждено экспериментально на основе результатов термического анализа.

5. В результате биологических исследований *in vitro* комплексных соединений $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ и $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ установлено, что $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ являются стимуляторами, $[\text{Ni}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$ обладает гербицидными свойствами, кроме того определено, что наибольшую антибактериальную активность в отношении штамма *Staphylococcus aureus* проявляет комплекс $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

**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

KHAYRULLAYEV GIYOSIDDIN

**SYNTHESIS, STRUCTURE, AND PROPERTIES OF COMPLEX
COMPOUNDS OF CERTAIN 3d-METALS BASED ON 3-AMINO-1,2,4-
TRIAZOLE DERIVATIVES**

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 B2022.4.PhD/K551

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

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

Scientific supervisor:	Kadirova Shakhnoza Doctor of Chemical Sciences, Professor
Official opponents:	Adham Rafikov Doctor of Chemical Sciences, Professor
	Abdullayeva Zubayda PhD, associate professor
Leading organization:	Institute of General and Inorganic Chemistry

The defense of the dissertation will take place on 22-august 2025 at 14⁰⁰ o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Adress: 100174, Tashkent, University str. 4. Ph.: (99871) 227-12-24, fax: (99871) 246-53-21; (99871) 246-02-24, e-mail: ilmiy_kengash@nuu.uz).

The dissertation can be reviewed at the information and Resource Center of the National university of Uzbekistan (registration number 124). (Adress: 100174, Tashkent, University str., 4 Ph.: (99871) 227-12-24); fax: (99871) 246-53-21, (99871) 246-02-24.

The abstract of the dissertation has been distributed on 12-august 2025 year.

(protocol at the registr № 16 dated 11-august 2025 year)

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

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

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

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

The aim of the research work is the synthesize metal complex compounds of 3-amino-1,2,4-triazole derivatives with Mn(II), Fe(II), Co(II), and Ni(II) salts, as well as to investigate their structure and properties.

The object of research work is derivatives of 3-amino-1,2,4-triazole and their complex compounds with chloride, bromide, sulfate, nitrate, and perchlorate salts of Mn(II), Fe(II), Co(II), and Ni(II).

The scientific novelty of the research work is in follows:

for the first time, 31 new complex compounds have been synthesized based on chlorides, bromides, sulfates, nitrates, and perchlorates of Mn(II), Fe(II), Co(II), and Ni(II), and derivatives of 3-amino-1,2,4-triazole;

as a result of quantum-chemical calculations, the electronic structures of the ligands and the coordination of 3d-metal ions with the endocyclic nitrogen atoms in the triazole ring were established.

Using modern physicochemical analysis methods, it was established that the acidoligands (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-), depending on their nature and size, participate in intramolecular and intermolecular interactions and are located either in the outer coordination sphere (SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^-) or in the inner coordination sphere (Cl^- , Br^-) of the complex.

For the first time, 3,3'-disulfanediylobis(5-amino-1*H*-1,2,4-triazole) and 3-methylthio-5-amino-1*H*-1,2,4-triazole have been synthesized based on 3-amino-1,2,4-triazole, and their crystal structures have been confirmed by X-ray diffraction analysis.

For the first time, X-ray diffraction analysis has confirmed that the complex compounds $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoL}^2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{Co}_3\text{L}^1_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ possess tetrahedral, octahedral, and trinuclear octahedral structures.

Implementation of the research results.

Based on the obtained scientific results on the synthesis of new complex compounds of 3-amino-1,2,4-triazole derivatives with 3d-metals, determination of their physicochemical and biological properties:

the results of X-ray structural analysis for compounds with the compositions $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_8\text{S}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{FeL}^2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $[\text{CoL}^2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been incorporated into the International Cambridge Crystallographic Database (CCDC numbers 2224194, 2344246, 2385440, 2394686). Consequently, the findings on the crystal structures of these complex compounds have enabled their use in obtaining similar compounds with specific structures and properties.

Complex compounds of Co(II) and Ni(II) salts with novel derivatives of 3-amino-1,2,4-triazole were practically applied in the project of the Khorezm Mamun Academy under the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Project No. A-FA-2021-266, titled "Organization of the Use of Natural Resources and Development of Modern Agrotechnologies for the Cultivation of Plants of the *Cistanche* Genus," scheduled for implementation from 2021 to 2024 (Reference No.

86-06-1185 of the Ministry of Higher Education, Science and Innovation of the Republic of Uzbekistan dated December 25, 2020).

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

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

I bo'lim (I часть; part I)

1. Xayrullayev G'.U., Kadirova Sh.A., Torambetov B. S., Botirova S.A., Mavlonova Sh.R. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) sintezi // FarDU Ilmiy xabarlari. – 2022. – №3. – B. 341-345 (02.00.00. № 17).

2. Xayrullayev G'.U., Kadirova Sh.A., Torambetov B. S., Yevhenii Vaksler The crystal structure of 3,3'-disulfanediylidi(1*H*-1,2,4-triazol-5-amine) monohydrate, C₄H₈N₈OS₂// Z. Kristallogr. – N. Cryst. Struct. – 2022. – P. 141-144.

3. Xayrullayev G'.U., Kadirova Sh.A., Torambetov B.S., Doniyorov K.A., Ergashova E.A., Uzakbergenova G. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin)ning temir(II)sulfat bilan kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti // O'zMU xabarlari. – 2024. – №1. – B. 413-416 (02.00.00. № 12).

4. Хайруллаев Г.У., Кадирова Ш.А., Торамбетов Б.С., Эргашова Э.А., Киньшакова Е.В. Синтез и анализ структуры комплекса сульфата кобальта (II) с 3-амино-5-метилтио-1,2,4-триазолом // Universum: Химия и биология: электрон. науч. журн. – 2024. – №12. – С. 10-17 (02.00.00. № 2).

5. Xayrullayev G'.U., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A., Ergashova E.A., Karajanova Sh.D. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) kristal tuzilishi tadqiqoti // Kompozitsion Materiallar. – 2024. – №2. – B. 229-231 (02.00.00. № 4).

II bo'lim (II часть; part II)

6. Xayrullayev G'.U., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) va uning [MnL²Cl₂] tarkibli kompleksining biologik faolligini molekulyar doking usulida o'rganish // “Kelajakka kimyo bilan intilamiz” mavzusidagi professor-o'qituvchilar, yosh olimlar, magistrantlar va iqtidorli talabalar ishtirokidagi ilmiy-amaliy anjumani to'plami. Toshkent. 22-23-may. – B. 110.

7. Xayrullayev G'.U., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 3-amino-5-metilthio-1,2,4-triazol bilan CoSO₄ kompleksi sintezi // Kimyo fanining muammolari, sanoat sohalariga tatbiqi va yashil texnologiyalar mavzusidagi xalqaro anjuman. Namangan. 18-19-aprel. – B. 213-216.

8. Xayrullayev G'.U., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. Кристаллическая структура комплекса CoSO₄ с 3-амино 5-метилтио-1,2,4-триазолом // Kimyo fanining muammolari, sanoat sohalariga tatbiqi va yashil texnologiyalar mavzusidagi xalqaro anjuman. Namangan. 18-19-aprel. – B. 263-265.

9. Xayrullayev G'.U., Doniyorov K.A., Kadirova Sh.A. Kobalt(II)nitrat tuzining 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazol asosidagi kompleksi tuzilishini IQ-spektroskopiyasi yordamida o'rganish // “O'zbekiston Milliy universiteti talabalar va ilmiytadqiqotchilarining ilmiy konferensiyasi” mavzusidagi ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Toshkent. 2022. 23-24-aprel. – B. 153.

10. Xayrullayev G'.U., Kadirova Sh.A., Hasanov J.A., Sharopov J.M. 3-amino-5-merkpto-1,2,4-triazolni kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali elektron

tuzilishini o'rganish // "Kompleks birikmalar kimyosining dolzarb muammolari" Respublika ilmiy-amaliy konferensiya materillar to'plami. Toshkent. 14-15-sentabr. – B. 91-92.

11. Xayrullayev G'.U., Doniyorov K.A., Botirova S.A., Kadirova Sh.A., Torambetov B.S. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin)ning kobalt(II)perxlorat bilan kompleks birikmasi sintezi va tadqiqoti // "Analitik kimyoning dolzarb muammolari" mavzusidagi xalqaro professor-o'qituvchilar va yosh olimlar ishtirokidagi respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari to'plami. Toshkent. 11-12-may 2023. – B. 270-271.

12. Xayrullayev G'.U., Mavlonova Sh.R., Ergashova E.O., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A., Razzoqova S.R. 3-amino-5-etiltio-1,2,4-triazol sintezi // "Orolbo'yi hududlarida kimyo va kimyoviy texnologiya rivojlanishining hozirgi zamon tendensiyalari" mavzusidagi respublika ilmiy-amaliy konferensiya materiallari to'plami. Toshkent. 13-mart 2023. – B. 44-45.

13. Xayrullayev G'.U., Hasanov J.A., Kadirova Sh.A. 3,3'-diamino-5,5' -disulfid-1,2,4,1',2',3'-triazolni kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali elektron tuzilishini o'rganish // "O'zbekiston Milliy universiteti talabalar va ilmiy tadqiqotchilarining ilmiy konferensiyasi" mavzusidagi ilmiy-amaliy anjuman materiallari. Toshkent. 2022. 23-24-aprel. – B. 166-167.

14. Xayrullayev G'.U., Mavlonova Sh.R., Botirova S.A., Kadirova Sh.A., Torambetov B.S. Razzoqova S.R. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) sintezi // "Funksional polimerlarning fundamental va amaliy jihatlari" xalqaro ilmiy-amaliy konferensiya materillar to'plami. Toshkent. 2023. 17-18-mart. – B. 411-413.

15. Xayrullayev G'.U., Mamataliyeva S.S., Yangiboyev A.E., Ergashova E.A., Ayitbayev U.O. 3-amino-5-propiltio-1,2,4-triazol molekulasining tuzilishini kvant-kimyoviy o'rganish // "Tabiiy fanlarning dolzarb masalalari" mavzusidagi IV xalqaro ilmiy-nazariy anjumani materiallari to'plami. Nukus. 13-may 2023. – B. 68-70.

16. Doniyorov K.A., Ergashova E.A., Torambetov B.S., Kadirova Sh.A. 3,3'-disulfanidilbis(1*H*-1,2,4-triazol-5-amin) asosidagi FeSO₄ ning kompleks birikmasining sintezi // "O'zbekistonning mineral-xomashyo resurslarini qayta ishlashning yuqori texnologiyalarini yaratish va qo'llashning dolzarb masalalari" mavzusidagi ilmiy-texnik anjuman materiallari to'plami. Toshkent. 2023. 16-17-noyabr. – B. 463-465.

