

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

*Кўлёзма ҳуқуқида
УДК 546, 541,49, 547*

МИРЗАҚУЛОВ УМИД ЖЎРАБОЕВИЧ

**2-АМИНО-5-ФЕНИЛ-(4,5-ДИГИДРО)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛИН БИЛАН
АЙРИМ 3d-МЕТАЛЛ ТУЗЛАРИНИНГ КООРДИНАЦИОН
БИРИКМАЛАРИ**

Кимё магистри академик даражасини олиш учун

ДИ С С Е Р Т А Ц И Я

Мутахассислик: 5A440401 «Ноорганик кимё»

Илмий раҳбар
к.ф.н. Кадирова Ш.А.

ТОШКЕНТ - 2009

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА**

*На правах рукописи
УДК 546, 541,49, 547*

МИРЗАКУЛОВ УМИД ЖУРАБАЕВИЧ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ 3d-
МЕТАЛЛОВ С 2-АМИНО-5-ФЕНИЛ-(4,5-ДИГИДРО)-1,3,4-
ТИАДИАЗОЛИНОМ**

ДИ С С Е Р Т А Ц И Я

на соискание академической степени магистра химии

Специальность: 5А440401 «Неорганическая химия»

Научный руководитель
к.х.н. Кадирова Ш.А.

ТАШКЕНТ - 2009 г

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Актуальность работы и научная новизна	5
Цель работы	6
ГЛАВА I. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	7
1.1 Синтез и биологическая активность производных тиадиазолов	7
1.2. Комплексы переходных металлов с производными 1,3,4- тиадиазола	10
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	16
2.1. Используемые в работе реактивы, приборы, теоретические и экспериментальные методы исследования	16
2.2. Синтез 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина (L)	17
2.3. Синтез комплексов хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолином	18
ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	20
3.1. Спектроскопическое изучение лиганда	20
3.2. Квантово-химическая оценка вероятных донорных центров в	23

молекуле синтезированного лиганда	
3.3. Спектроскопическое исследование комплексных соединений Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4- тиадиазолином	35
3.4. Исследование комплексных соединений на основе 2-амино-5- фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина методом термогравиметрического анализа	47
ВЫВОДЫ	55
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	56

ВВЕДЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ И НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Изучение строения и свойств координационных соединений переходных металлов с кислород-, азот- и серосодержащими гетероциклическими лигандами является перспективным и плодотворным для выявления закономерностей, отличных от известных или подтверждающих основные положения координационной химии. Систематическое варьирование заместителей в исходных лигандах позволяет решать вопросы конструирования различных конфигураций комплексов и разработки способов направленного синтеза координационных соединений с заданным строением и свойствами.

Структурные, спектроскопические исследования таких объектов наряду с испытанием биологической активности позволят установить связь между природой донорного атома лиганда и металла, строением металлохелата с одной стороны, и связь между стереохимией комплексного соединения и его биологической активностью и другими физико-химическими свойствами – с другой стороны.

Особый интерес представляют гетероциклические соединения на основе тиadiaзолов, т.к. определенная устойчивость этого типа соединений, обусловленная ароматичностью пятичленного гетероцикла позволяет ожидать фиксированной конформации металлохелата при комплексообразовании, что может обусловить определенную стереохимию координационного соединения и, следовательно, предсказанную физиологическую активность.

Анализ литературных данных показывает, что, несмотря на то, что история развития химии гетероциклических соединений насчитывает не одно десятилетие, область исследования гетероциклических соединений на основе тиазолов и тиadiaзолов в качестве лигандов координационных соединений является недостаточно изученной, хотя поиск среди них особого вида

биологически активных веществ, учитывая явление синергизма, представляется достаточно перспективным.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Синтез и исследование координационных соединений металлов с новыми биологически активными азот- и серосодержащими лигандами на основе 1,3,4-тиадиазола. Обнаружение закономерностей комплексообразования биометаллов с производными 1,3,4-тиадиазола, изучение влияния природы гетероциклических лигандов, ацидолигандов и ионов биометаллов на физико-химические и другие свойства синтезированных соединений, а также расширение ассортимента лекарственных препаратов, обладающих биологической активностью.

Для выполнения этих целей была поставлена задача синтеза лиганда - 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина; исследования электронного строения лиганда квантово-химическими методами расчета; синтеза комплексных соединений хлоридов, ацетатов и нитратов некоторых переходных металлов на основе синтезированного лиганда; изучения состава, строения и свойств синтезированных комплексов физико-химическими методами анализа в твердом виде.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты исследования, включенные в диссертацию докладывались на республиканских и международных конференциях: «Конференции молодых ученых НУУз, посвященной 2200-летию г.Ташкента» (Ташкент, 2009), материалы научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава и молодых ученых химического факультета (Ташкент, 2009), Сборник научных работ магистрантов (Химия и биология) (Ташкент-2009)

Всего по материалам диссертации издано 3 научных труда в сборниках научных конференций.

ГЛАВА I. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

(Обзор литературы)

1.1 Синтез и биологическая активность производных тиадиазолов

В последние 10-15 лет заметно вырос интерес к химии гетероциклических соединений на основе тиадиазола. Это связано, во-первых, той исключительной ролью, которую играют в биоэнергетике организма вещества, полученные на их основе. Во-вторых, это разнообразные виды физиологической активности: противоопухолевая, противовоспалительная, сердечно-сосудистая, тромболитическая, противовирусная, антигельминтная, фунгицидная, гербицидная, дефолирующая и т.д. С химической точки зрения тиадиазолы благодаря своим разнообразным химическим свойствам, являются отличными исходными реагентами для формирования комбинаторных рядов гетероциклических соединений и моделирования структуры потенциально биологически активных соединений, что и определяет высокую практическую значимость исследований в данном направлении. С другой стороны тиазолы и их производные интересны с точки зрения таких классических вопросов теоретической химии как реакционная способность, таутомерия, конформационный анализ и особенности электронного строения данных систем. Кроме того, всестороннее изучение координационных соединений переходных металлов с биологически активными лигандами на основе производных тиадиазолов расширяет предмет новой науки – биокоординационной химии, основные начала которой были заложены в 60-е годы прошлого века в Узбекистане.

Развитие химии тиадиазола связано с открытием в конце прошлого века фенилгидразона и гидразина [1]. Практический интерес к

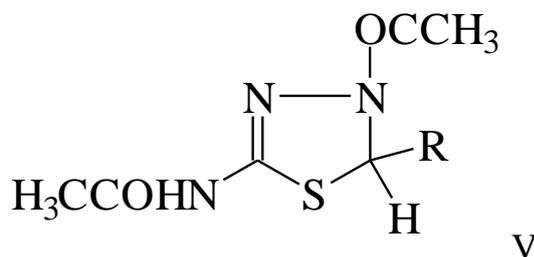
гетероциклическим соединениям на основе тиадиазола обусловлен возможностью получения на их основе лекарственных препаратов [2-5], красителей [6], использованием в аналитической химии и других областях человеческой деятельности [7]. Особенный интерес к этому классу гетероциклов возрос в связи с созданием сильнодействующих сульфамидных препаратов на их основе, и это в значительной степени обогатило препаративную сторону химии 1,3,4-тиадиазола и его производных [8].

Тиадиазолы и их конденсированные аналоги, содержащие различные функциональные группы, мало изучены. В продолжение работ по синтезу соединений, обладающих повышенной проникающей способностью через биологические мембраны возбудителя, и изысканию среди их гомологических рядов антибактериальных препаратов авторами [9-11] осуществлен синтез 2-бром-7-метил-5-оксо-5Н-1,3,4-тиадиазоло-[3,2-а]пиримидина (I), в котором атом брома во втором положении является подвижным, легко замещается различными нуклеофилами и дает возможность получить различные производные тиадиазолопиримидинов. Конденсированные производные 1,3,4-тиадиазола (1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидин) обладают широким спектром биологической активности: антибактериальной противоопухолевой, фунгицидной, гербицидной.

В работе [12] авторами изучено взаимодействие 5-замещенных амино-1,3,4-тиадиазолин-2-тионов с эпихлоргидрином. Показано, что направление реакции зависит от условий и других факторов. В результате чего образуется S-алкилпродукты, их четвертичные соли или 2,3-эпоксипропил-тиопроизводные.

В работе [13] было исследовано ацетилирование тиосемикарбазонов пиридин-4-карбальдегида, тиофен-2-карбальдегида, 2-фуральдегида и изатин уксусным ангидридам. Реакция сопровождалась замыканием цикла (присоединение меркаптогруппы по связи $\text{C}=\text{N}$) с одновременным

ацелированием по группам NH кольца и группам NH₂ в открытой цепи с образованием 4-ацетил-2-ацетиламино-5-гетерил-1,3,4-тиадиазолинов (V).



Реакции тиосемикарбазонов тиофен-2-карбальдегида с уксусным ангидридом осуществляли при нагревании (75-80 °С) в течение 3-4 ч. В качестве единственных продуктов были получены 3-ацетил-5-ацетиламино-2-тиенил(2-фурил)-2,3-дигидро-1,3,4-тиадиазолы с выходами 98 и 75% соответственно. В ИК спектрах соединений присутствуют полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей C-S при 690-695, C=N при 1580-1590, C=O при 1630-1640, 1690-1710, NH при 3150-3210 см⁻¹.

В работах [14-16] показано, что реакция альдегидов и кетонов с 1,2,4-триметилтиосемикарбазидом в хлороформе в присутствии CF₃COOH приводит к соответствующим 1,2,4-триазолидин-3-тионам, которые в избытке трифторуксусной кислоты необратимо и количественно рециклизуются в 2-имино-1,3,4-тиадиазолидин.

Авторы в работе [17] представили сведения о реакции β-дикетонов с 2-незамещенными тиосемикарбазидами, конечными продуктами которых являются 1,2,4-тризолиновые или 1,3,4-тиадиазолиновые формы; в реакции метил- и фенилглиоксаля с 2,4-дизамещенными тиосемикарбазидами и диацетила с 4-монозамещенными тиосемикарбазидами образуются монотиосемикарбазоны, которые в трифторуксусной кислоте превращаются в неизвестные ранее 5-амино-2-ацил-2,3-дигидро-1,3,4-тиадиазолиевые соли.

* * *

Основываясь на литературных данных и имея ввиду общий для различных методов получения тиadiaзолов способ, нами синтезирован новый лиганд - 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиadiaзолин, который впоследствии впервые использован в качестве лиганда комплексных соединений переходных металлов, полученных в твердом виде.

1.2. Комплексы переходных металлов с производными 1,3,4-тиadiaзола

Комплексные соединения переходных металлов с различными органическими лигандами проявляют высокую биологическую активность [20-23]. Как показывает анализ литературных данных, до настоящего времени координационные соединения переходных металлов с тиadiaзолом и его производными не были изучены достаточно полно. Между тем использование тиadiaзолов в качестве лигандов координационных соединений переходных металлов значительно расширяет ассортимент потенциальных физиологически активных веществ и является перспективной областью исследования.

Наиболее близкими структурными аналогами изучаемых нами комплексов переходных металлов на основе производных 1,3,4-тиadiaзолов являются комплексные соединения, представленные в работах [24-28].

В работе [29] проведен синтез и ИК спектроскопическое исследование комплексов диоксомолибдена(VI) с основаниями Шиффа (HL), производными салицилового альдегида и сульфамидных препаратов. Авторами предложено, что в комплексах молекулярного типа $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HL}$ лиганды координированы с центральным атомом через карбонильный атом кислорода; при этом реализуется хиноидная таутомерная форма. Внутриккомплексные соединения MoO_2L_2 содержат депротонированные молекулы лиганда, координация которых с металлом осуществляется через

фенольный атом кислорода и азометиновый атом азота. Выполнен рентгеноструктурный анализ салицилиден-4-иминобензсульфамидо-5-этил-1,3,4-тиадиазола и его комплекса MoO_2L_2 , что явилось однозначным подтверждением результатов ИК спектроскопии.

Синтезированы новые комплексные соединения молибдена(V) с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом, 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазолом и 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазолом в средах галогеноводородных кислот различной концентрации [30]. Полученные комплексы охарактеризованы данными элементного анализа и ряда физико-химических методов исследования. На основании данных элементного анализа и ИК спектроскопии образование димерных комплексов с кислородным мостиком в процессе взаимодействия газообразного аммиака с $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})\Gamma_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ можно представить следующей реакцией:



Показано, что молекулы аммиака легко вытесняют из внутренней сферы комплексов галогенидные ионы, но даже при длительном воздействии (6-8 ч) не вытесняют координированные молекулы 2-амино-1,3,4-тиадиазола, 2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазола и 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазола.

В работе [31] представлены результаты синтеза и исследования комплексных соединений кобальта, никеля, меди и цинка с сульфаметизолом (4-амино-N-(5-метил)-1,3,4-тиадиазол-2-ил)сульфанил-амид). Изучены кристаллические структуры синтезированных комплексов. Показано, что комплекс с ионом меди имеет тетрагонально-пирамидальное строение, тогда как комплексы остальных металлов имеют октаэдрическое строение. При комплексообразовании сульфаметизол выступает как монодентатный лиганд, координируясь эндоциклическим атомом азота. Данные, полученные методами ИК, электронной, ЭПР спектроскопии и термического анализа согласуются с данными РСА.

В последние годы комплексные соединения переходных металлов с производными 1,3,4-тиадиазола начали систематически изучаться на кафедре неорганической химии Национального университета Узбекистана [32-47]. Синтезирован ряд комплексов переходных металлов с производными 1,3,4-тиадиазола и изучен совокупностью физико-химических методов и РСА. Установлено влияние на структуру координационного полиэдра синтезированных комплексов природы как ацидо-, так и гетероциклических лигандов [39].

В работе [44] представлено спектроскопическое исследование впервые синтезированного лиганда 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина и комплексов металлов на его основе. В ИК спектре 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина обнаруженные в длинноволновой области при 1516 и 1540 см^{-1} полосы поглощения отнесены к характеристичным симметричным и антисимметричным валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ группы. Полоса валентного колебания $\text{C}-\text{S}$ отмечена при 626 см^{-1} . Валентные колебания аминогруппы наблюдаются в области длинных волн при 3248–3424 см^{-1} виде широкой полосы. В этой же области при 2980–3021 см^{-1} наблюдаются полосы поглощения ароматического ядра.

Изучаемая авторами [44] молекула характеризуется наличием замещенного бензольного кольца, метильных групп в ароматическом ядре, амино-, имино- и метиленовой группами. В ПМР спектре 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMCO}_6$ наблюдается синглетный сигнал от протона NH – группы гетероциклического фрагмента при 1,11 м.д. Другой синглетный сигнал от протона группы CH в 5 положении тиадиазолинового кольца зафиксирован при 7,9 м.д. Дублетный сигнал от протонов аминогруппы с интенсивностью в два протона проявляются в более сильном поле при 7,5 и 7,4 м.д. Синглетный сигнал от соседних друг к другу протонов CH группы тетразамещенного ароматического ядра проявляется в среднечастотной области при д 6,18 м.д.

Дублет от протонов аминогруппы бензольного кольца зафиксирован с центрами при 6,6 и 6,5 м.д. Таким образом, по данным ПМР спектроскопии подтверждено наличие в составе 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина характеристических водородсодержащих функциональных групп и строение в растворе.

В ИК-спектрах комплексов в области средних частот наблюдается смещение полос поглощения $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ тиадиазолинового кольца в высокочастотную область на $20 - 40 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$ в низкочастотную на $30 - 40 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с их положением в спектре свободного 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина. Наблюдается, появление новых полос поглощения в ИК спектрах комплексов в области коротких волн $512-470 \text{ см}^{-1}$, отсутствующих в ИК спектре свободного 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина, обусловленные валентными колебаниями связи М-N. Полоса ответственная за валентные колебания иминогруппы тиадиазолинового фрагмента смещается в область длинных волн, что свидетельствует о координации через атом азота иминогруппы тиадиазолинового кольца. Характеристическая полоса поглощения валентных колебаний аминогруппы не претерпевает значительных изменений, что свидетельствует о не участии при комплексообразовании этой группы. Изменениям не подвергаются так же полосы поглощений связей С-S, С-N ароматического ядра и тиадиазолинового циклов. Также, не изменяется положение полос поглощения NO_2 группы нитрофенильного заместителя.

Строение синтезированных диамагнитных комплексов цинка на основе лиганда 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина было дополнительно установлено методом ПМР спектроскопии. ПМР спектры комплексов немного отличаются от ПМР спектра свободного лиганда. В ПМР спектрах комплексов сигналы ответственные за сигналы от протонов группы СН в 5 положении тиадиазолинового кольца, замещенного

бензольного кольца, амино – и иминогрупп 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина зафиксированы со смещением в область слабого поля. В отличие от ПМР спектра лиганда в спектре комплекса $Zn(CH_3COO)_2$ с 2-амино-5-(2-нитрофенил)-1,3,4-тиадиазолина в области сильного поля проявляется интенсивный синглетный сигнал с центром при δ 1,91 м.д. отнесенный к протонам метильной группы ацетатного ацидолиганда, что свидетельствует о внутрисферном расположении ацетатных ионов.

Как следует из ИК спектра 2-амино-5-(2-амино-4,5-диметилфенил)-1,3,4-тиадиазолина обнаруженные в длинноволновой области при 1510 и 1669-1599 cm^{-1} полосы поглощения согласно [47] отнесены к характеристичным симметричным и антисимметричным валентным колебаниям C=N группы. Полоса поглощения ответственная за валентные колебания связи C-S отмечена при 687 cm^{-1} . Валентные колебания аминогруппы наблюдаются в области длинных волн при 3250-3426 cm^{-1} виде широкой полосы. В этой же области при 2800-2991 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения ароматического ядра [47].

Изучаемая авторами [47] молекула характеризуется наличием замещенного бензольного кольца, метильных групп в ароматическом ядре, амино-, имино- и метиленовой группами. В ПМР спектре лиганда 2-амино-5-(2-амино-4,5-диметилфенил)-1,3,4-тиадиазолина в растворе CCl_4+DMCO_6 наблюдается синглетный сигнал от протона NH-группы гетероциклического фрагмента при 1,11 м.д. [47]. Другой синглетный сигнал от протона группы СН в 5 положении тиадиазолинового кольца зафиксирован при 7,9 м.д. Дублетный сигнал от протонов аминогруппы с интенсивностью в два протона проявляются в более сильном поле при 7,5 и 7,4 м.д. Синглетный сигнал от соседних друг к другу протонов СН группы тетразамещенного ароматического ядра проявляется в среднечастотной области при δ 6,18 м.д. Дублет от протонов аминогруппы бензольного кольца зафиксирован с центрами при 6,6 и 6,5 м.д. Таким образом, по данным ПМР спектроскопии

подтверждено наличие в составе 2-амино-5-(2-амино-4,5-диметилфенил)-1,3,4-тиадиазолина характеристических водородсодержащих функциональных групп и строение лиганда в растворе.

Анализ последних работ, выполненных на кафедре неорганической и аналитической химии Национального университета Узбекистана, показывает, что наиболее полно изучены комплексы переходных металлов с 2-амино-1,3,4-тиадиазолами, 2-ацетиламино-1,3,4-тиадиазолами, основаниями Шиффа на основе 1,3,4-тиадиазола. В настоящей работе приведены результаты по синтезу и исследованию производного 1,3,4-тиадиазола и комплексов металлов на его основе. Впервые синтезирован новый лиганд - 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолин. На основе полученного лиганда синтезированы комплексные соединения некоторых 3d-металлов строения и свойства, которых исследованы при применении современных методов физико-химического анализа.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Используемые в работе реактивы, приборы, теоретические и экспериментальные методы исследования

В данной работе использовались в виде кристаллогидратов следующие соли: хлориды, ацетаты и нитраты; кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) - все соли марки «ч.д.а.». Для синтеза лиганда использовали тиосемикарбазид (ТСК), бензальдегид и трифторуксусную кислоту марки «ч».

Используемые в работе органические реагенты и растворители очищали и высушивали известными методами [48].

Анализ синтезированных комплексных соединений на содержание металла проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Perkin-Elmer-432» (США). Элементный анализ на содержание углерода, водорода, азота и серы - на приборе «EA 1108» фирмы Carlo-Erba (Италия).

ИК-спектры поглощения соединений регистрировали в области 400-4000 см^{-1} на спектрофотометре Avatar System 360 FT-IR и Protege 460 Magna-IR technology фирмы "Nicolet Instrument Corporation" (США), используя образцы в виде таблеток с KBr диаметром 7 мм и с разрешением-4 см^{-1} .

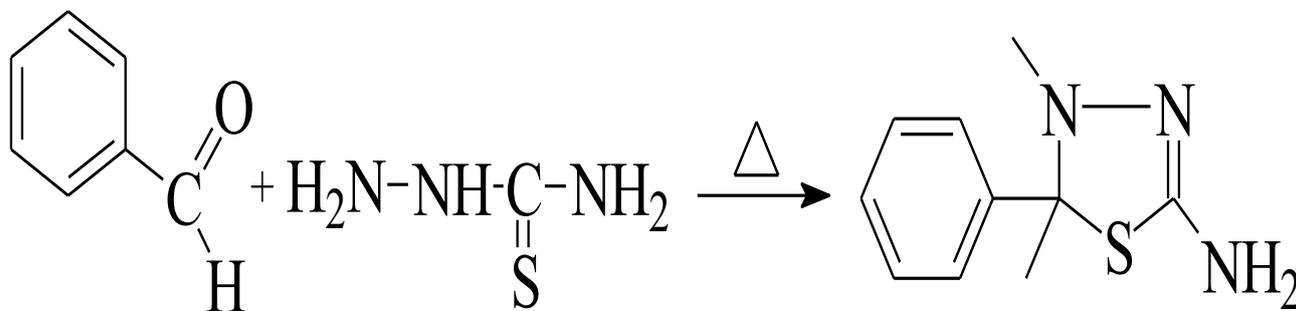
Спектры ПМР лигандов и диамагнитных комплексов сняты на спектрометре «TELSA BS-567A (100 МГц)» в виде 5-10%-ных растворов в присутствии гексаметилдисилоксана (ГМДС) в качестве внутреннего стандарта. Растворители ДМСО- d_6 и дейтерированный метанол.

Дифрактограммы комплексов с целью их идентификации снимали на дифрактометре ДРОН-3.0 в следующих параметрах: режим рентгеновского генератора-36 kV, 15 mA; $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda=1,542\text{Å}$), β -фильтр, Ni; $\omega/2\theta$ -сцепление; интервал экспозиции $5^\circ \approx 0 \approx 30^\circ$; постоянная скорость вращения детектора 1 град/мин; скорость записи 12 мм/мин.

Термический анализ регистрировали на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей со скоростью 10 град/мин и навеской 0,10 г при чувствительности гальванометров Т-900 °С, ТГ-200, ДТА-1/80, ЦТГ-1/10. Запись проводили при атмосферных условиях с постоянным использованием насоса. Держателем служил корундовый тигель с диаметром 10 мм без крышки. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

2.2. Синтез лиганда 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина (L)

Синтез лиганда L проводили по следующей методике: в колбе снабженной механической мешалкой смешивали 0,001 моль тиосемикарбазида и 0,001 моль бензальдегида. Через 10 минут в реакционную смесь добавляли 10 мл трифторуксусной кислоты. Смесь нагревали в течение 1,5 ч при температуре 75-80°C и постоянном перемешивании. После смесь охлаждали до комнатной температуры и приливали раствор разбавленного аммиака. Реакционную смесь охлаждали, выпавший мелкокристаллический осадок отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и высушивали на воздухе. Выход 74%, Тпл.67-69 °С.



2.3. Синтез комплексов хлоридов, ацетатов и нитратов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолином

Синтез комплексов проводили по следующей методике: к горячему раствору 0,358 гр. (0,002 моль) лиганда L в 20 мл этанола добавляли горячий раствор 0,258 гр (0,001 моль) хлорида кобальта(II) в 25 мл этанола. Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 1,5 ч, отфильтровывали и оставляли на кристаллизацию. Через 4 суток выпадал мелкокристаллический осадок светло синего цвета, который отфильтровывали, несколько раз промывали горячим этанолом и высушивали на воздухе. Выход 61%, Т.пл. 120-122 °С.

Аналогичным способом получены и комплексы ацетатов, хлоридов и нитратов кобальта(II) , никеля(II), меди(II) и цинка(II) на основе L.

Выходы, Т.пл. и данные элементного анализа полученных комплексов приведены в таблице 1.

Характеристики синтезированных комплексных соединений на основе лиганда L

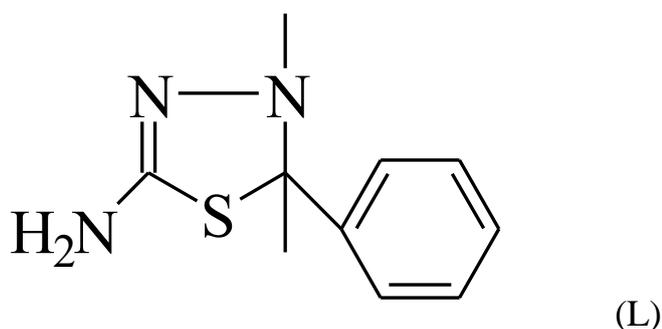
Соединение	%	T _{пл} °C	Найдено, %				Вычислено, %				
			C	H	N	M	Брутто формула	C	H	N	M
L	74	67-69	54.5	6.8	25.0	-	C ₁₀ H ₁₃ N ₄ S	54.0	6.3	25.0	-
CuL ₂ Cl ₂	53	176-178	38.0	3,5	17	13	CuC ₁₆ H ₁₈ N ₆ S ₂ Cl ₂	39.0	4.0	17.0	13.0
CuL ₂ (NO ₃) ₂	69	104-106	35.0	3.0	20.0	11.5	CuC ₁₆ H ₁₈ N ₈ S ₂ O ₆	35.0	3.0	20.5	12.0
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	64	118-120	43.0	4.0	16.0	12.7	CuC ₂₀ H ₂₄ N ₆ S ₂ O ₄	44.0	4.0	15.5	12.0
CoL ₂ Cl ₂	61	120-122	39.0	3.6	17.0	12.5	Co C ₁₆ H ₁₈ N ₆ S ₂ Cl ₂	39.0	3.5	17.0	12.0
CoL ₂ (NO ₃) ₂	69	88-90	35.5	4.0	20.0	10.5	Co C ₁₆ H ₁₈ N ₈ S ₂ O ₆	36.0	3.5	20.5	10.0
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	68	128-130	44.0	4.5	17.0	12.0	Co C ₂₀ H ₂₄ N ₆ S ₂ O ₄	44.5	4.5	16.0	11.0
NiL ₂ Cl ₂	60	144-146	38.5	4.0	16.0	11.0	Ni C ₁₆ H ₁₈ N ₆ S ₂ Cl ₂	39.0	3.0	17.0	12.0
NiL ₂ (NO ₃) ₂	51	147-149	34.0	3.0	20.0	10.0	Ni C ₁₆ H ₁₈ N ₈ S ₂ O ₆	35.0	3.0	21.0	11.0
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	58	114-116	44.0	4.0	15.0	11.0	Ni C ₂₀ H ₂₄ N ₆ S ₂ O ₄	45.0	4.0	16.0	12.0
ZnL ₂ Cl ₂	74	230-232	38.0	3.0	16.5	13.0	Zn C ₁₆ H ₁₈ N ₆ S ₂ Cl ₂	39.0	4.0	17.0	13.0
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	64	132-134	35.0	4.0	19.0	11.5	ZnC ₁₆ H ₁₈ N ₈ S ₂ O ₆	35.0	3.0	20.0	12.0
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	75	126-128	44.0	3.0	15.	12.0	ZnC ₂₄ H ₃₂ N ₈ S ₂ O ₄	44.0	4.0	15.0	12.0

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Спектроскопическое изучение лиганда

С целью синтеза нового потенциально биологически активного лиганда была проведена реакция конденсации. В качестве исходных продуктов были взяты тиосемикарбазид и бензальдегид. В итоге взаимодействия указанных соединений синтезирован новый лиганд 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолин (L), который впоследствии использован для синтеза комплексных соединений некоторых 3d-металлов.

По результатам элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии синтезированному лиганду приписано следующее строение:



Для установления строения синтезированного нами гетероциклического соединения содержащего в своем составе функциональных групп различной природы были использованы спектральные методы ИК и ПМР спектроскопии.

В ИК спектре лиганда (рис.1.) в длинноволновой области при 1523-1597 см^{-1} обнаруженные полосы поглощения отнесены к характеристичным симметричным и антисимметричным валентным колебаниям C=N связи. Полоса поглощения ответственная за валентные колебания связи C-S отмечена при 691 см^{-1} . Валентные колебания аминогруппы наблюдаются в области длинных волн при 3450-3485 см^{-1} в виде широкой полосы. В этот же

области при 2927см^{-1} наблюдается полоса поглощения ароматического ядра [49-50].

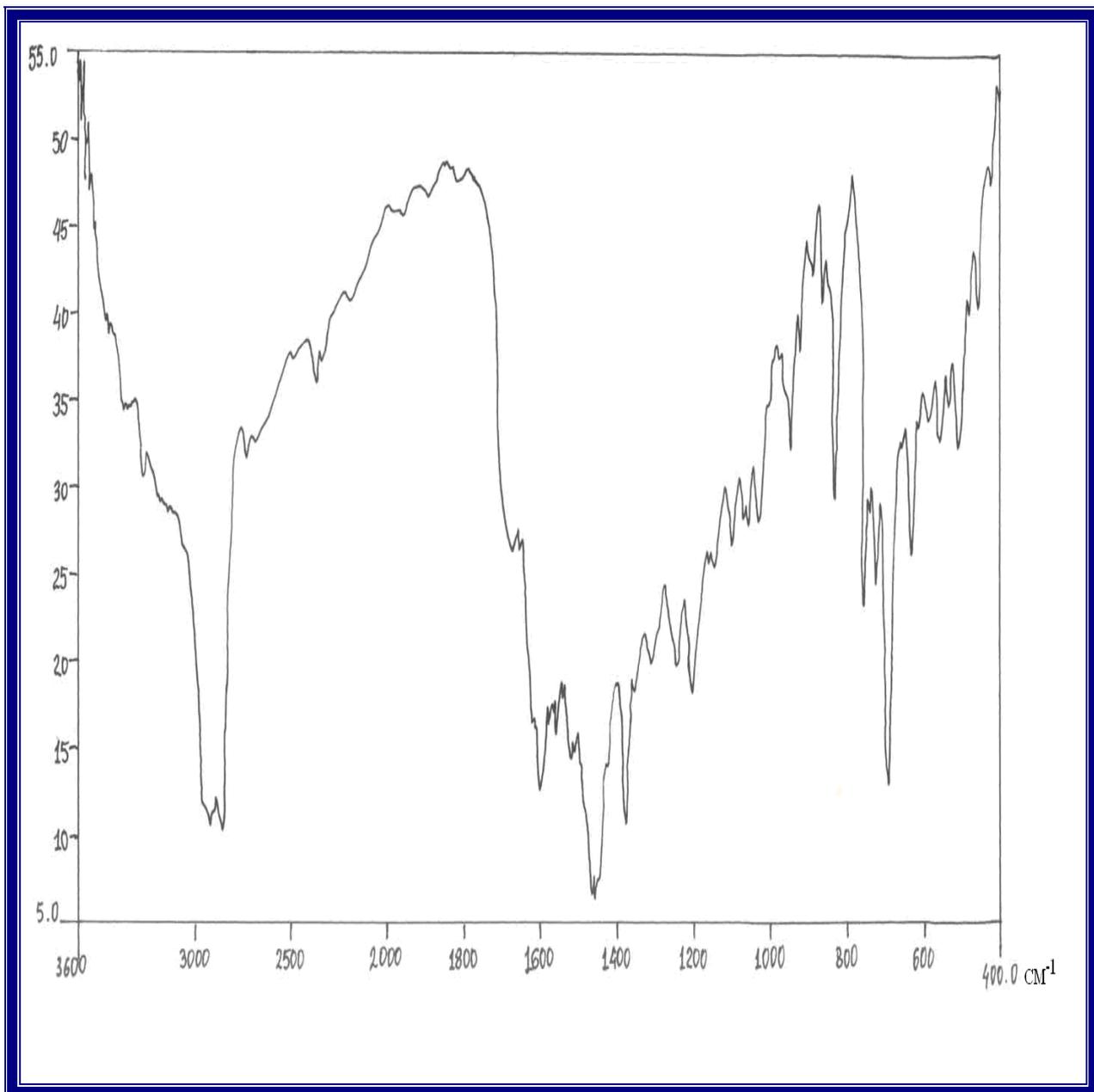


Рис.1. ИК спектр лиганда

Для дополнения ИК спектроскопических исследований структуры синтезированного лиганда был проведен его ПМР спектроскопический анализ.

Как известно [50-52], метод ПМР позволяет по резонансным частотам в магнитном поле, которые фиксируются методом ПМР, установить наличие водородсодержащих функциональных групп в молекуле соединения. При

этом основными характеристиками сигналов в спектрах ПМР являются значения химических сдвигов, спин-спиновое взаимодействие и величина интегральной кривой. На величину химических сдвигов протонов электроотрицательности и индуктивности соседних атомов влияют таким образом, что чем больше экранирование электронной плотности данного протона под влиянием локального поля соседних атомов, тем в более сильных полях наблюдается резонансный сигнал протона в спектре ПМР и, наоборот, явление дезэкранирования сдвигает сигнал в область слабого поля. То есть, положение резонансного сигнала (химический сдвиг) определяется совокупностью электронной плотности вокруг рассматриваемого протона и анизотропных эффектов соседних групп.

В ПМР спектре лиганда (рис.2.) в растворе $\text{CCl}_4 + \text{DMCO}_6$ наблюдается синглетный сигнал от протона NH-группы гетероциклического фрагмента при δ 11,5 м.д. Мультиплетный сигнал от протонов бензольного кольца проявляется при δ 8,4 и 8,5 м.д. [50-52]. Синглетный сигнал от протона СН группы замещенного гетероциклического ядра отмечен в области среднего поля при δ 4,5-5,5 м.д.

Методом элементного анализа определен состав синтезированного лиганда (табл. 1.).

Таким образом, результаты физико-химического изучения состава и строения синтезированного нового лиганда свидетельствует и о его циклическом строении.

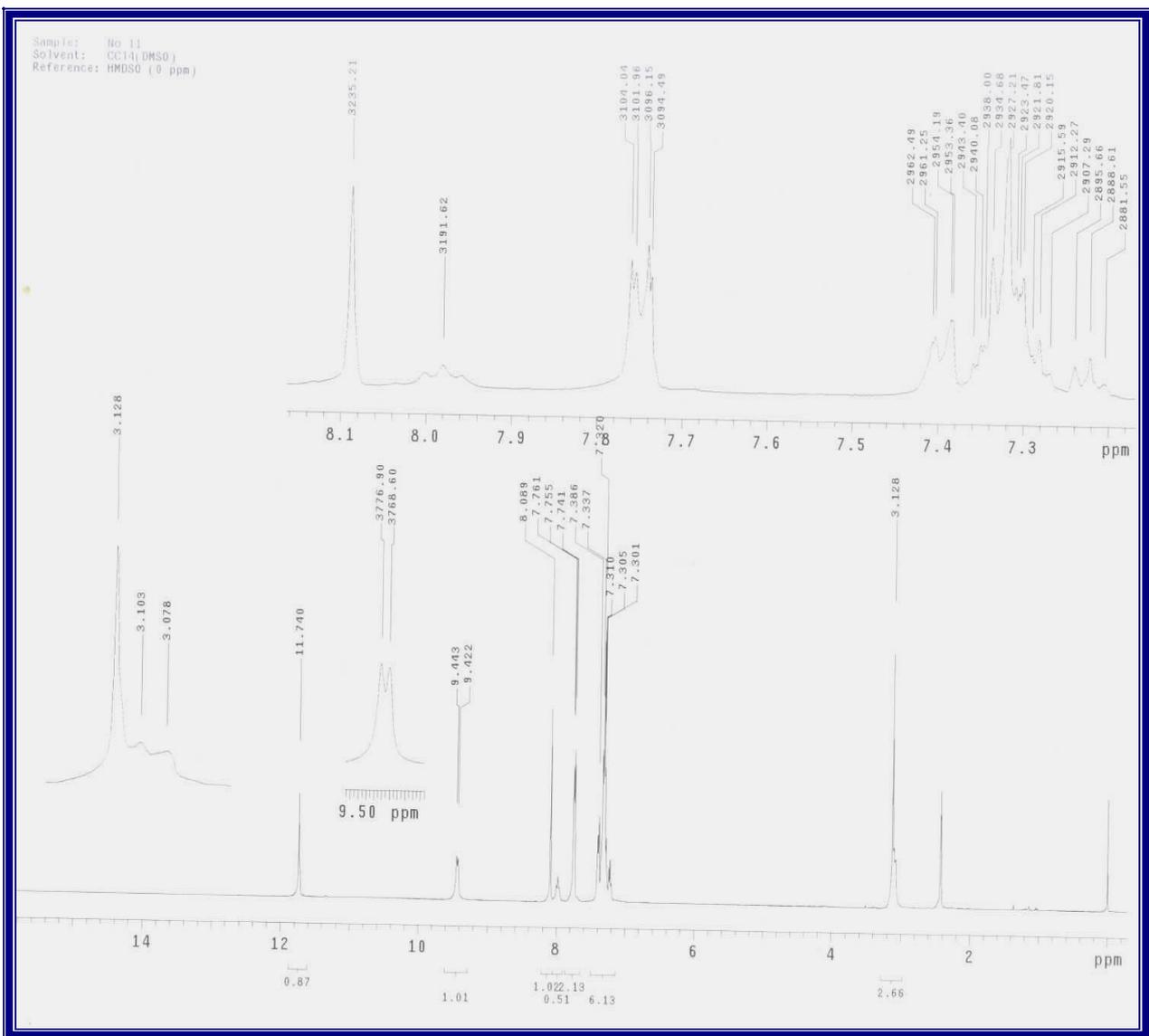


Рис. 2. ПМР спектр лиганда

3.2. Квантово-химическая оценка вероятных донорных центров в молекуле синтезированного лиганда

Химия традиционно была экспериментальной наукой: чтобы исследовать молекулу, ее надо было синтезировать или обнаружить в природе. В современной компьютерной химии не используются ни синтез или выделение, ни физико-химические измерения, не нужна даже химическая лаборатория как таковая. Бурный прогресс вычислительной

техники и развитие программного обеспечения привели к научной революции в области компьютерного моделирования в химии. Теперь можно теоретически исследовать неизвестные молекулы, координационные соединения, переходные состояния в химических реакциях и другие. Опыт показывает, что результатам квантово-химических и молекулярно-динамических расчетов вполне можно доверять, и что их экспериментальная проверка не всегда обязательна.

В настоящее время химики имеют в своем распоряжении невероятно мощные вычислительные средства. Они просты в обращении и с каждым днем становятся все более дешевыми. Тем не менее, квантово-химические и, особенно, молекулярно-динамические расчеты еще не получили должного распространения в нашей стране. Во многом это объясняется банальным незнанием подавляющего большинства химиков методов и практических основ применения квантовой химии и молекулярной динамики.

Сейчас в мире функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии и молекулярной динамики, однако, для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов обеспечивается известной квантово-химической и молекулярно-динамической программой *HyperChem*. Все результаты молекулярно-динамического моделирования, представленные в данном издании получены с использованием различных версий этой программы. Демонстрационную версию этой программы читатель может получить на сайте корпорации *Hypercube* (www.hyper.com) [53].

Квантово-химические методы позволяют рассчитать свойства не только отдельных молекулярных систем, но и выявлять общие закономерности, присущие выделенным классам молекул, обосновать уже существующие в химии закономерности, проводить корреляции и находить основания для возможного установления этих корреляций.

В то же время известно, что в основе квантово-химических расчетов лежит решение уравнения Шредингера для данной системы. Однако для

молекулярных систем решение уравнения Шредингера точным численным методом в настоящее время неприемлемо из-за необходимости чрезвычайно большого машинного времени. Поэтому в квантовой химии существенное значение приобретают приближенные и полуэмпирические методы решения этого уравнения.

В зависимости от используемых приближений все квантово-химические методы можно условно разделить на три группы:

1. Эмпирические методы, или методы молекулярной механики
2. Полуэмпирические методы, или методы молекулярных орбиталей.
3. Неэмпирические методы (*ab initio*).

Программа *HyperChem* может выполнять расчеты энергии систем и их равновесной геометрии методом молекулярной механики с использованием четырех модельных потенциалов (**MM+**, **AMBER**, **BIO+** и **OPLS**), десятью полуэмпирическими квантово-химическими методами (Расширенный метод Хюккеля, **CNDO**, **INDO**, **MINDO3**, **MNDO**, **AM1**, **PM3**, **ZINDO/1** и **ZINDO/S**), или неэмпирическим (*ab initio*) методом квантовой химии в различных базисах.

Выбранный в качестве объекта исследования лиганд 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолин (L) характеризуется наличием в молекуле четырех потенциальных донорных центров для координации к иону металла - атомов азота и атома серы. При введении в кольцо заместителей, в зависимости от их природы, должно, очевидно, происходить перераспределение электронной плотности и изменение предпочтительного центра координации, при этом если заместитель так же содержит донорный атом, то число конкурентов за координацию увеличивается. Поэтому, необходимо было изучить квантово-химическим методом характер

распределения электронной плотности и эффективных зарядов на донорных атомах в молекуле лиганда.

Для решения, поставленной задачи был избран полуэмпирический квантово-химический метод PM3. Этот метод позволяет рассчитать электронные плотности молекулярных орбиталей и общую геометрию молекулы, а также проводить геометрическую оптимизацию изучаемой молекулы [54].

Сопоставление значений электронных зарядов в молекуле 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина полученных при использовании расчетного метода PM3 показал (рис. 3-5), что наибольшее количество отрицательного эффективного заряда сконцентрировано на атоме азота гетероцикла, расположенного в α -положении к аминогруппе. Отсюда следует вывод, что наиболее вероятным донорным центром будет выступать этот атом азота. Об этом также свидетельствует орбитальный контроль молекулы лиганда. Данные, полученные при квантово-химическом расчете молекулы гетероциклического лиганда позволят вести целенаправленный синтез комплексных соединений переходных металлов на его основе. Вывод, полученный при обсуждении результатов квантово-химического анализа далее будут подтверждены данными спектроскопических исследований.

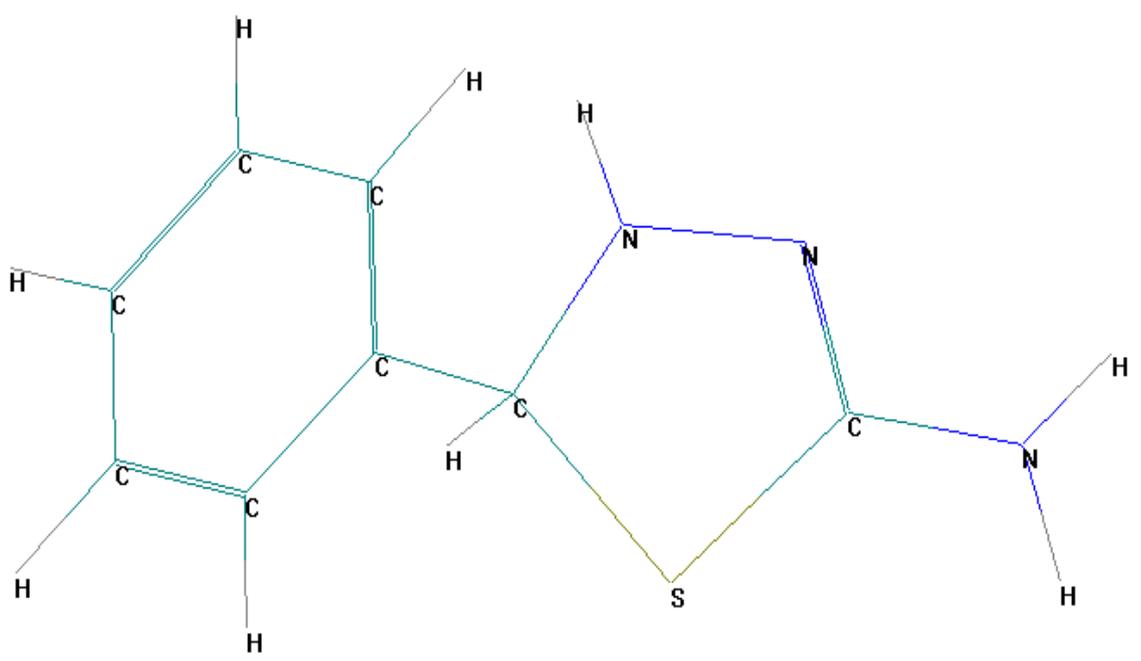
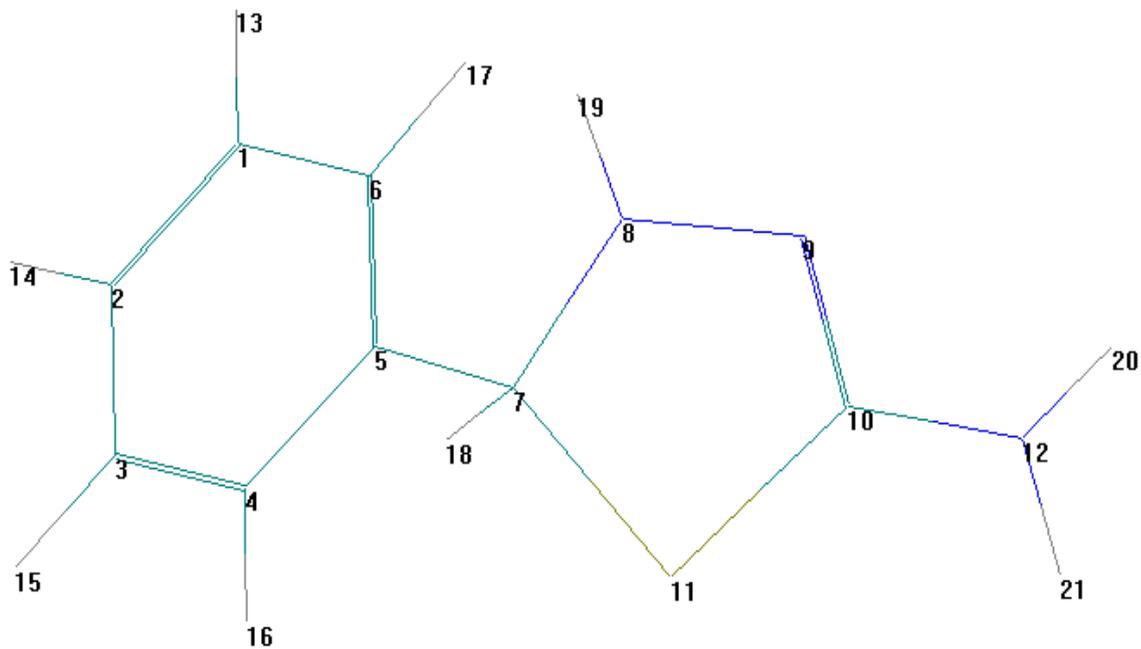


Рис. 3. Нумерация атомов в молекуле лиганда по методу РМ-3.

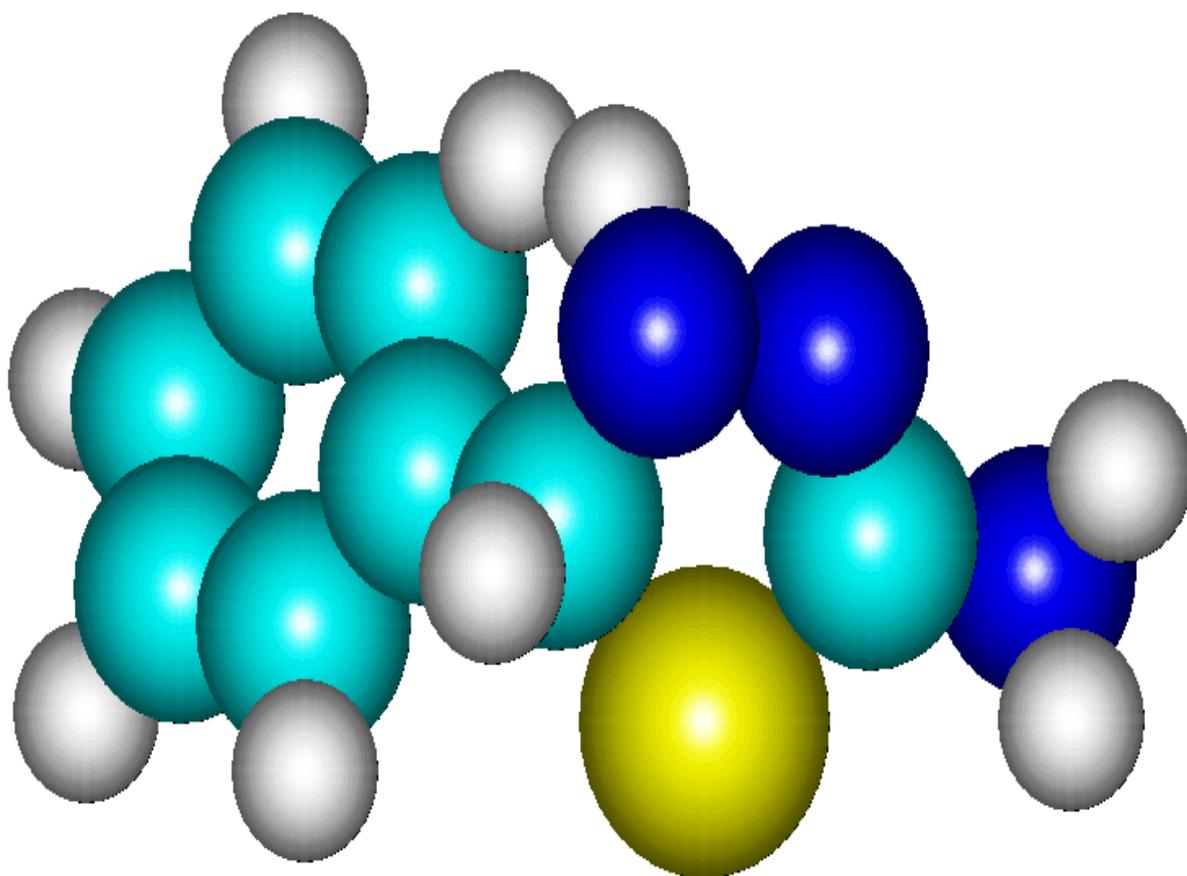
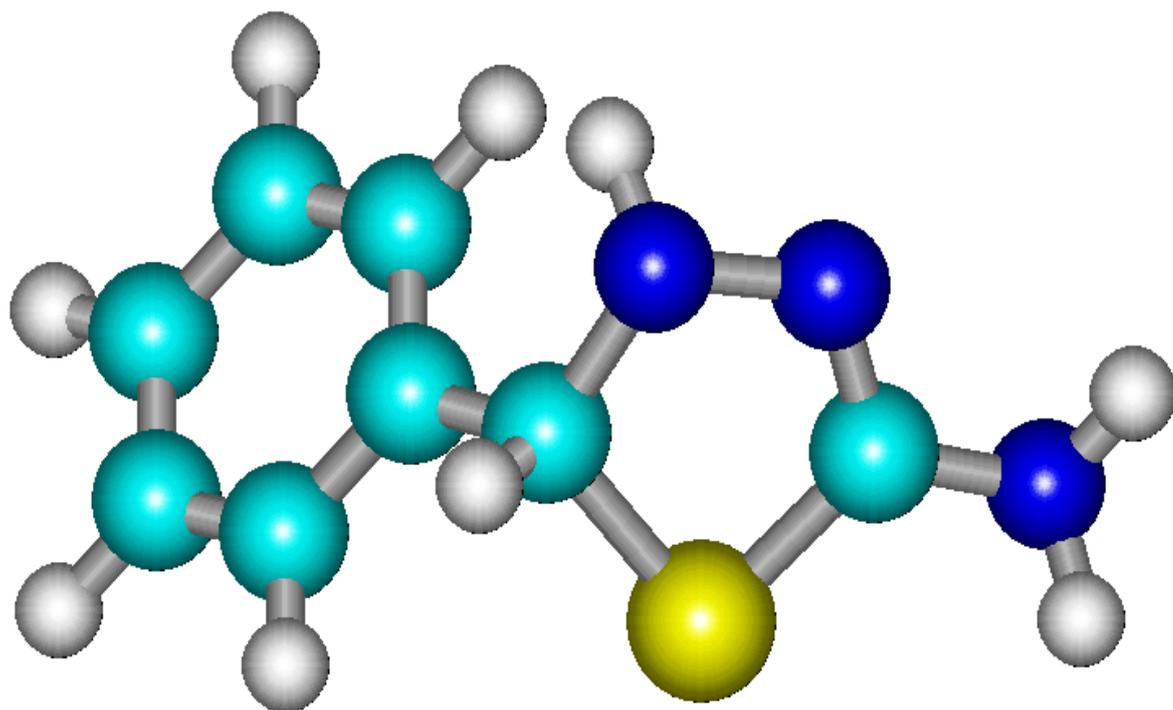
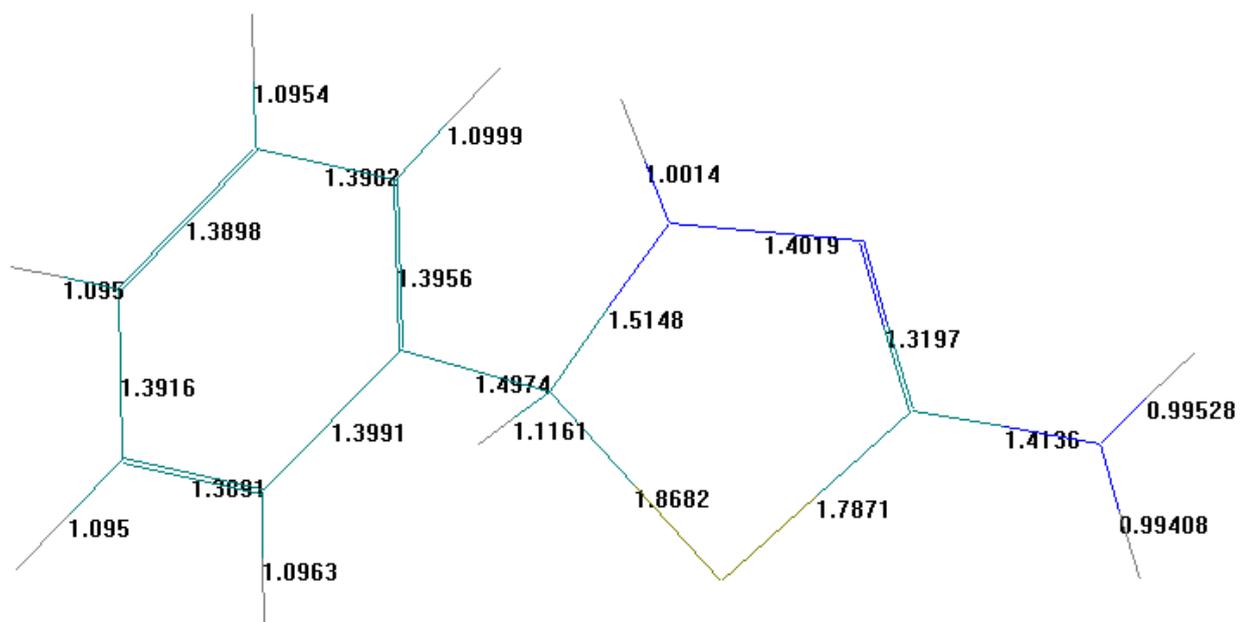
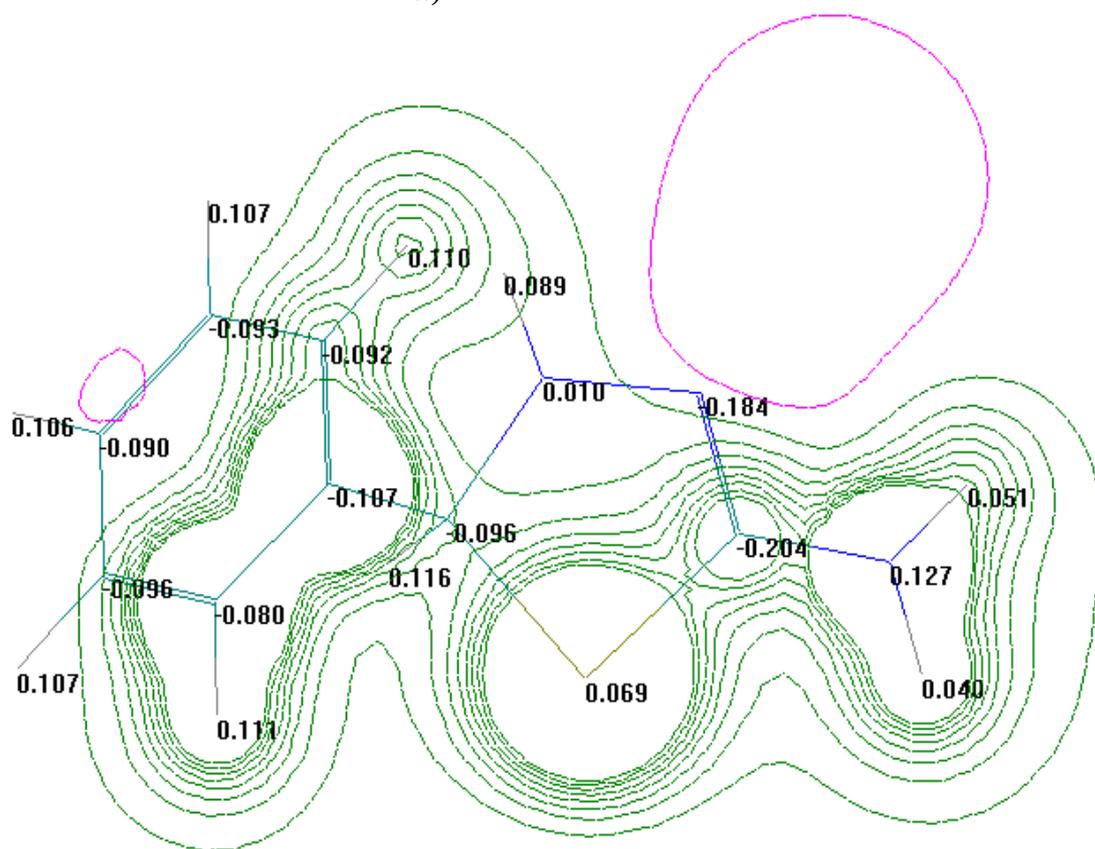


Рис. 4. Геометрическое строение молекулы лиганда по методу РМ-3



a)



б)

Рис. 5. Геометрические характеристики (а); распределение эффективных зарядов на атомах в молекуле лиганда и его 2D-диаграмма (б).

HYPERCHEM LOG START -- TUE JUN 09 16:24:15 2009.

GEOMETRY OPTIMIZATION, SEMIEMPIRICAL, MOLECULE = (UNTITLED).

PM3

POLAKRIBIERE OPTIMIZER

CONVERGENCE LIMIT = 0.0100000 ITERATION LIMIT = 50

ACCELERATE CONVERGENCE = NO

OPTIMIZATION ALGORITHM = POLAK-RIBIERE

CRITERION OF RMS GRADIENT = 0.0100 KCAL/(A MOL) MAXIMUM CYCLES = 315

RHF CALCULATION:

SINGLET STATE CALCULATION

NUMBER OF ELECTRONS = 62

NUMBER OF DOUBLE OCCUPIED LEVELS = 31

CHARGE ON THE SYSTEM = 0

TOTAL ORBITALS = 57

STARTING PM3 CALCULATION WITH 57 ORBITALS

**E=-2163.8955 GRAD=0.010 CONV=YES(105 CYCLES 230 POINTS)
[ITER=1 DIFF=0.00000]**

ENERGIES AND GRADIENT

TOTAL ENERGY = -40532.6258445 (KCAL/MOL)

TOTAL ENERGY = -64.591561153 (A.U.)

BINDING ENERGY = -2163.8954715 (KCAL/MOL)

ISOLATED ATOMIC ENERGY = -38368.7303730 (KCAL/MOL)

ELECTRONIC ENERGY = -223632.9482132 (KCAL/MOL)

CORE-CORE INTERACTION = 183100.3223687 (KCAL/MOL)

HEAT OF FORMATION = 77.5425285 (KCAL/MOL)

GRADIENT = 0.0100434 (KCAL/MOL/ANG)

MOLECULAR POINT GROUP

C1

EIGENVALUES(EV)

SYMMETRY: 1 A 2 A 3 A 4 A 5 A
EIGENVALUE: -40.513996 -36.291668 -32.399632 -30.055094 -29.085379

SYMMETRY: 6 A 7 A 8 A 9 A 10 A
EIGENVALUE: -26.262774 -25.203390 -22.506506 -21.835253 -20.546001

SYMMETRY: 11 A 12 A 13 A 14 A 15 A
EIGENVALUE: -19.084038 -18.503235 -17.151039 -17.027870 -16.274469

SYMMETRY: 16 A 17 A 18 A 19 A 20 A
EIGENVALUE: -15.863297 -15.323401 -15.096412 -14.898114 -14.250196

SYMMETRY: 21 A 22 A 23 A 24 A 25 A
EIGENVALUE: -13.635056 -13.550489 -13.029292 -12.755702 -12.622843

SYMMETRY: 26 A 27 A 28 A 29 A 30 A
EIGENVALUE: -11.121879 -10.845283 -10.113328 -10.054235 -9.721040

SYMMETRY: 31 A 32 A 33 A 34 A 35 A
EIGENVALUE: -8.689652 -0.562683 -0.226304 0.063908 0.163458

SYMMETRY: 36 A 37 A 38 A 39 A 40 A
EIGENVALUE: 0.377205 1.887968 2.412643 2.574224 2.758491

SYMMETRY: 41 A 42 A 43 A 44 A 45 A
EIGENVALUE: 3.046642 3.083392 3.207371 3.371719 3.565008

SYMMETRY: 46 A 47 A 48 A 49 A 50 A
EIGENVALUE: 3.637477 3.734635 4.579139 4.648984 4.703888

SYMMETRY: 51 A 52 A 53 A 54 A 55 A
EIGENVALUE: 4.793460 4.901724 4.949033 5.304707 5.749083

SYMMETRY: 56 A 57 A

EIGENVALUE: 5.937582 6.141040

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS

AO: 1 S C 1 PX C 1 PY C 1 PZ C 2 S C
1.179746 0.968259 0.961618 0.989476 1.180063

AO: 2 PX C 2 PY C 2 PZ C 3 S C 3 PX C
0.975626 0.955419 0.973875 1.179892 0.938899

AO: 3 PY C 3 PZ C 4 S C 4 PX C 4 PY C
0.987738 0.996181 1.178925 0.973959 0.944702

AO: 4 PZ C 5 S C 5 PX C 5 PY C 5 PZ C
0.976706 1.182397 0.936204 0.975159 1.023654

AO: 6 S C 6 PX C 6 PY C 6 PZ C 7 S C
1.176814 0.930385 0.987919 0.982672 1.214947

AO: 7 PX C 7 PY C 7 PZ C 8 S N 8 PX N
0.976727 0.990663 0.916674 1.485033 1.420215

AO: 8 PY N 8 PZ N 9 S N 9 PX N 9 PY N
0.896230 1.183537 1.667934 1.224111 1.306940

AO: 9 PZ N 10 S C 10 PX C 10 PY C 10 PZ C
0.982125 1.273499 1.023678 0.947549 0.964951

AO: 11 S S 11 PX S 11 PY S 11 PZ S 12 S N
1.911649 1.822300 0.997615 1.196531 1.359565

AO: 12 PX N 12 PY N 12 PZ N 13 S H 14 S H
1.481546 0.965060 1.069490 0.892172 0.894332

AO: 15 S H 16 S H 17 S H 18 S H 19 S H
0.892892 0.890935 0.887050 0.886864 0.912266

AO: 20 S H 21 S H
0.948942 0.959689

NET CHARGES AND COORDINATES

ATOM	Z	CHARGE	COORDINATES(ANGSTROM)			MASS
			X	Y	Z	
1	6	-0.099099	-3.14659	0.92185	-0.33274	12.01100
2	6	-0.084983	-3.25768	2.16233	-0.95183	12.01100
3	6	-0.102711	-2.11452	2.82214	-1.39007	12.01100
4	6	-0.074292	-0.86337	2.24289	-1.21377	12.01100
5	6	-0.117414	-0.74682	0.99593	-0.59353	12.01100
6	6	-0.077789	-1.89756	0.33915	-0.15103	12.01100
7	6	-0.099010	0.61349	0.39605	-0.43294	12.01100
8	7	0.014985	0.73662	-1.01161	-0.98560	14.00700
9	7	-0.181110	1.02031	-1.96042	0.00397	14.00700
10	6	-0.209677	1.32022	-1.45499	1.18562	12.01100
11	16	0.071905	1.20031	0.32414	1.33505	32.06400
12	7	0.124339	1.57585	-2.31745	2.27750	14.00700
13	1	0.107828	-4.04481	0.40175	0.01687	1.00800
14	1	0.105668	-4.24284	2.61928	-1.09214	1.00800
15	1	0.107108	-2.19831	3.80015	-1.87563	1.00800
16	1	0.109065	0.03289	2.76893	-1.56440	1.00800
17	1	0.112950	-1.82526	-0.63071	0.35497	1.00800
18	1	0.113136	1.36237	1.00271	-0.99724	1.00800
19	1	0.087734	-0.06904	-1.30995	-1.49090	1.00800
20	1	0.051058	1.83518	-3.23999	2.00799	1.00800
21	1	0.040311	2.22342	-1.91737	2.91717	1.00800

ATOMIC GRADIENTS

ATOM Z GRADIENTS(KCAL/MOL/ANGSTROM)

		X	Y	Z
1	6	0.01429	0.00179	-0.00380
2	6	-0.00027	0.01395	-0.00191
3	6	-0.01527	-0.01523	0.01288
4	6	0.01137	-0.00168	0.00626
5	6	-0.00648	0.00882	-0.00777
6	6	-0.01366	-0.00327	0.00234
7	6	0.01325	-0.00633	-0.00054
8	7	0.01097	0.00851	0.00293
9	7	-0.00228	-0.01317	-0.00071
10	6	-0.00416	0.02591	-0.00818
11	16	-0.00015	-0.00563	-0.01278
12	7	0.01105	-0.03110	0.01110
13	1	-0.00689	-0.00579	-0.00873
14	1	0.00656	0.00238	0.00362
15	1	0.00083	0.01064	0.00329
16	1	0.00006	0.00095	0.00889
17	1	-0.00163	-0.00452	-0.01128
18	1	-0.00244	-0.00608	-0.00387
19	1	-0.01578	-0.01336	-0.00587
20	1	-0.00446	0.02476	0.01282
21	1	0.00507	0.00844	0.00131

DIPOLE (DEBYES)	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHG.	-0.552	0.863	0.565	1.170
SP HYBRID	-0.186	0.192	-0.490	0.559
PD HYBRID	0.000	0.000	0.000	0.000
SUM	-0.738	1.055	0.075	1.290

HYPERCHEM LOG STOP -- TUE JUN 09 16:25:15 2009.

Таким образом, можно отметить, что полуэмпирический квантово-химический расчетный метод PM3 позволил определить приоритетные центры связывания в молекуле полифункционального лиганда и показал, что такое моделирование может быть эффективно использовано для целей исследования конкурентной координации молекул, содержащих несколько донорных атомов и вести направленный синтез комплексных соединений переходных металлов.

3.3. Спектроскопическое исследование комплексных соединений Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) с 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолином

Взаимодействием этанольных растворов лиганда L с соответствующими хлоридами, нитратами и ацетатами металлов в мольном соотношении L:M 2:1 получены комплексы с общей для всех синтезированных соединений формулой ML_2X_2 , где: M- Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II); L - 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолин; X - Cl⁻, NO₃⁻ и CH₃COO⁻.

С целью определения центров координации лигандов к центральному атому сняты ИК спектры синтезированных комплексных соединений. В табл. 2 и рис. 6-9 приведены результаты ИК спектроскопических исследований комплексов металлов на основе лиганда L.

Сопоставление ИК спектров L и его комплексов с хлоридами, нитратами и ацетатами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II) показало, что в общем значительным изменениям подвергается положение полос поглощения антисимметричных и симметричных валентных колебаний связи C=N и валентных колебаний связи =N-N- гетероцикла, которые при переходе от L к комплексам смещаются в первом случае на 12-23 см⁻¹, во втором - на 13-55 см⁻¹ (табл. 2), соответственно. Отсюда можно сделать вывод, что

координация гетероциклического лиганда к центральному атому происходит посредством неподеленной электронной пары атома азота находящегося в третьем положении триазаолинового кольца, тем самым, образуя донорно-акцепторную связь. Положение полос валентных колебаний связи S-C и CN групп остаются неизменными, располагаясь в области при 683-692, 2900-3000 см^{-1} , соответственно. Положение полос поглощения аминогруппы в ИК спектрах комплексов не исчезают (табл. 2.), а проявляются при 3479-3459 см^{-1} , немного смещаясь по сравнению с их положением в ИК спектре свободного лиганда, что, по-видимому, происходит вследствие перераспределения электронной плотности при комплексообразовании. В ИК спектрах комплексов в отличие от спектра лиганда зафиксированы новые полосы, отнесенные к валентным колебаниям связи N-M, которые проявляются в области при 500-454 см^{-1} (табл. 2.). Вопрос о координации ацидолигандов рассмотрен отдельно.

Сопоставление ИК спектра $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$ со спектром лиганда L показало, что в спектре комплекса имеется полоса при 757 см^{-1} отсутствующая в ИКС лиганда отнесенная согласно [55] к колебаниям ответственным за валентные колебания связи M-O. Кроме того, новая проявившаяся в ИКС комплекса полоса при 831 см^{-1} отнесена к внеплоскостным деформационным колебаниям координированной нитратной группы. Как указывалось выше согласно [55] при координации валентные колебания этой группы должны расщепляться на две полосы. Найденные в ИК спектре комплекса полосы при 1448 и 1275 см^{-1} также свидетельствуют в пользу того, что нитратный ацидолиганд является внутрисферным.

Анализ ИК спектра комплекса $\text{ZnL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ показал, что ацетатный ацидолиганд является координированным. Этот вывод сделан на основе нахождения в ИКС комплекса новых отсутствующих в спектре свободного лиганда полос поглощения при 1366 и 768 см^{-1} отнесенные согласно [55] к симметричным валентным колебаниям связи COO-группы и валентным колебаниям связи M-O [56].

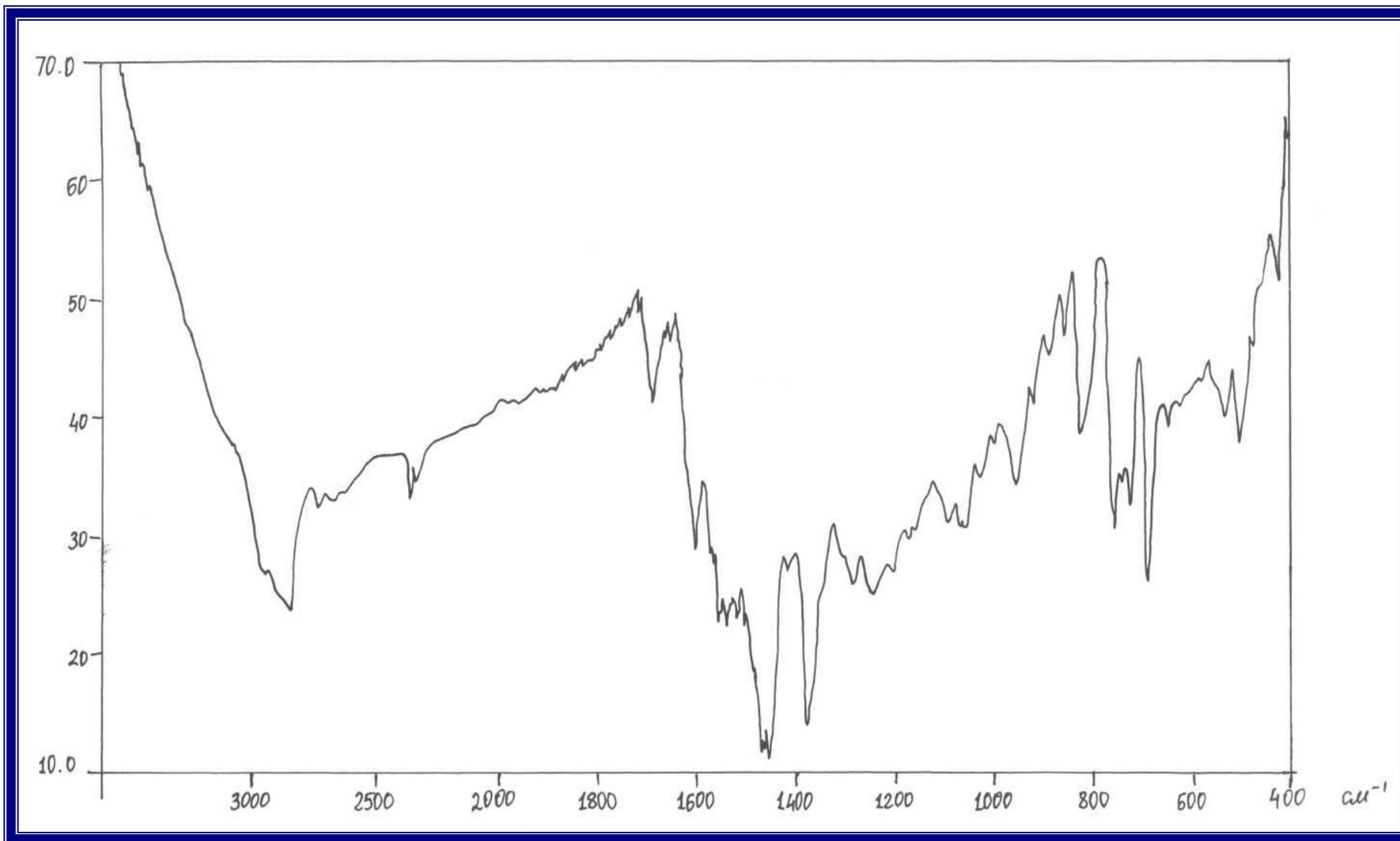


Рис. 6. ИК спектр комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$

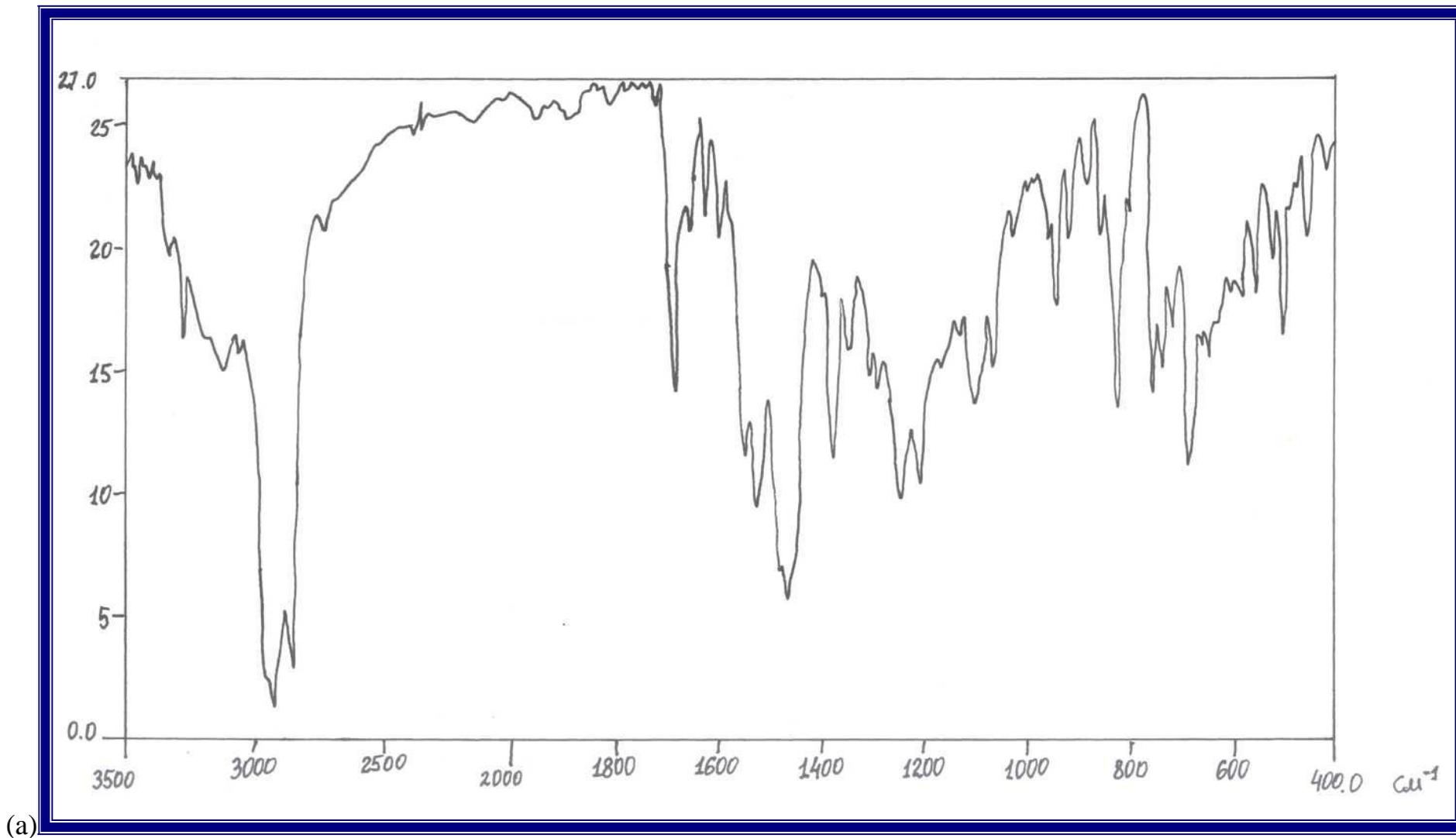


Рис. 7. ИК спектр комплекса $[\text{CoL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

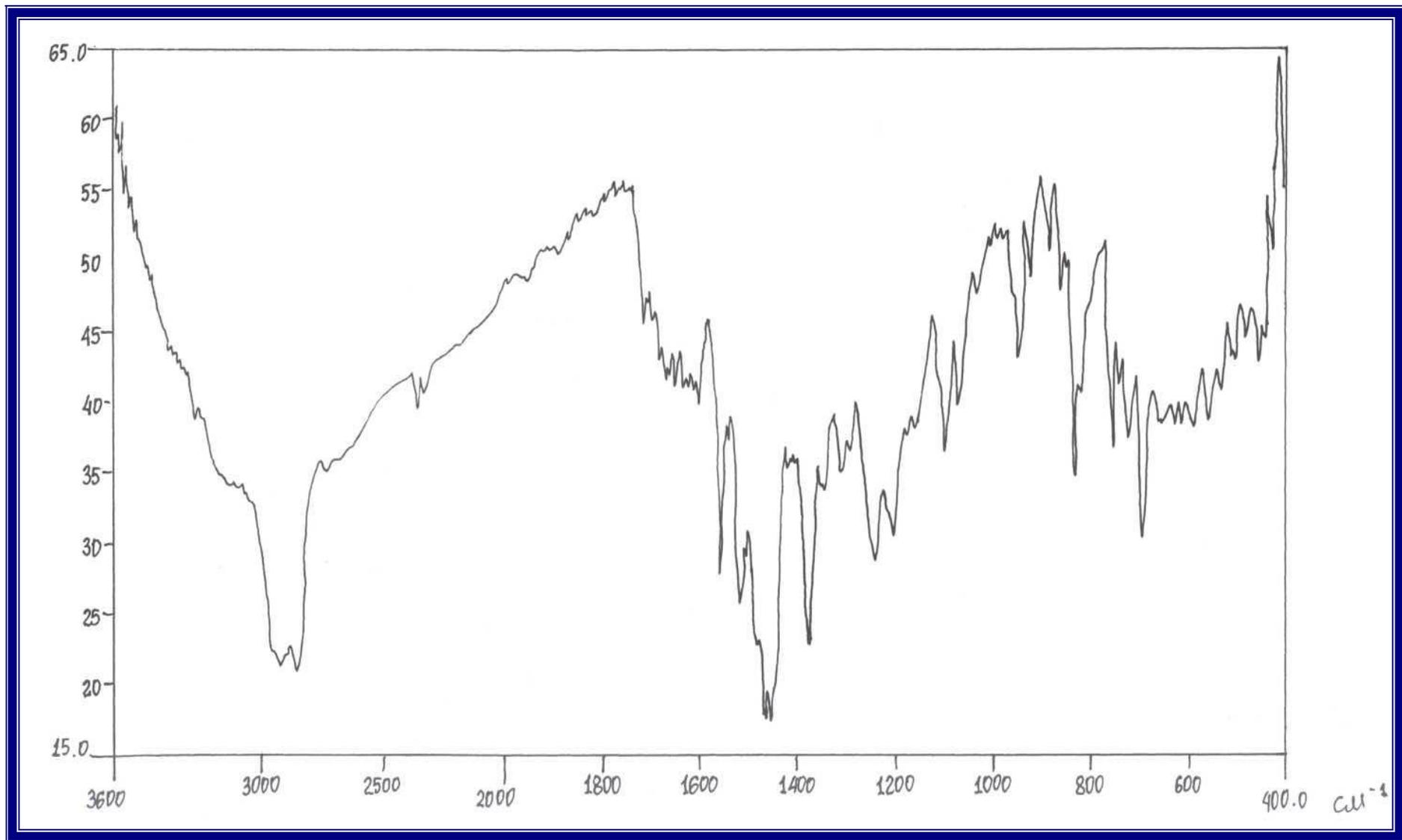


Рис. 8. ИК спектр комплекса $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$

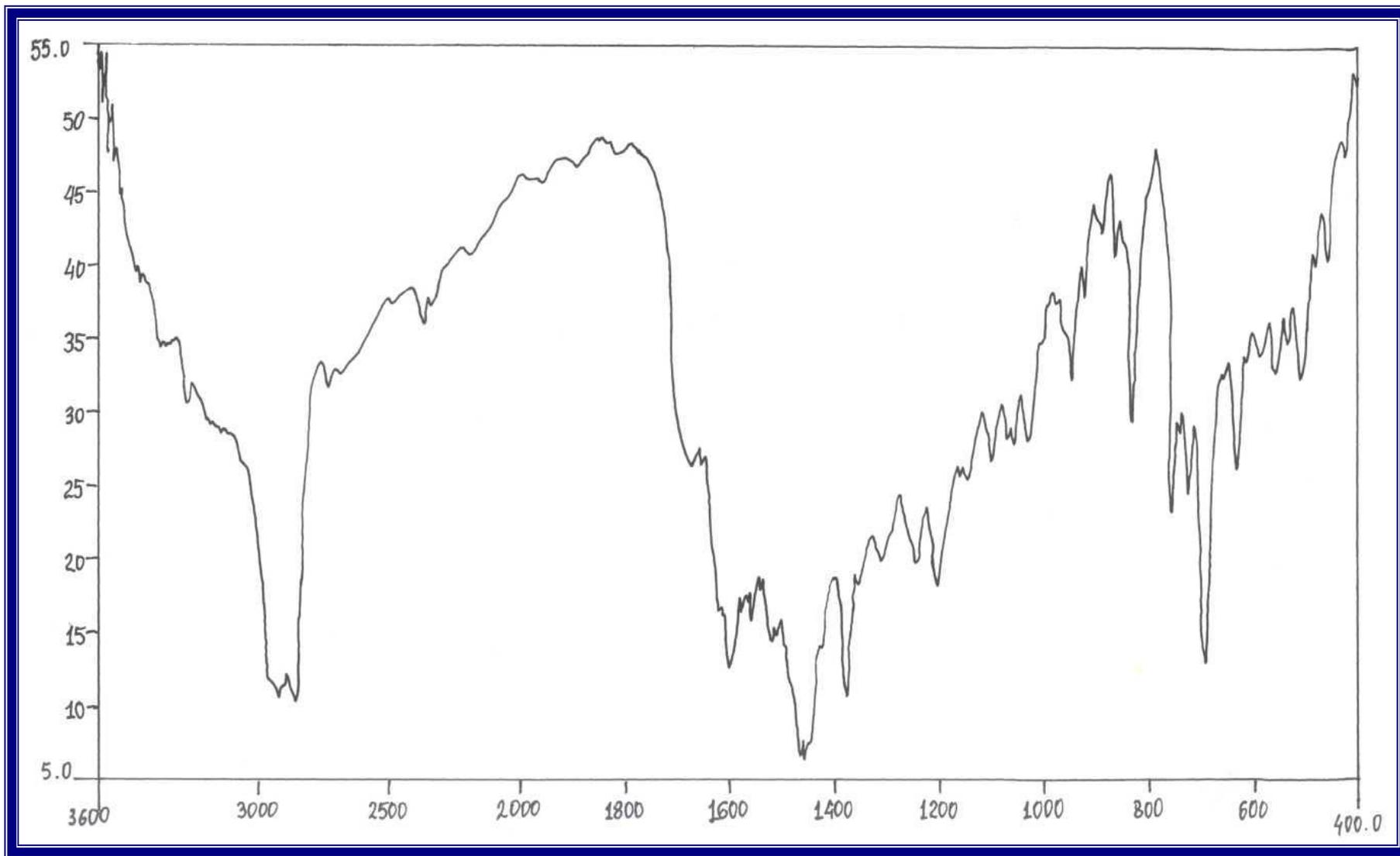


Рис. 9. ИК спектр комплекса $[\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

Таблица 2

Основные частоты в ИК спектрах лиганда L и его комплексов (см⁻¹)

Соединение	ν_{as} (C=N)	ν_s (C=N)	ν (=N-N-)	ν (S-C)	ν (NH ₂)	ν (N-M)
L	1597	1656	1069	691	3450	-
CoL ₂ Cl ₂	1581	1652	1059	692	3479	482
CoL ₂ (NO ₃) ₂	1573	1649	1054	690	3459	471
CoL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1569	1651	1061	688	3431	463
NiL ₂ Cl ₂	1569	1668	1053	691	3472	456
NiL ₂ (NO ₃) ₂	1571	1664	1051	690	3459	458
NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1581	1667	1054	691	3454	461
CuL ₂ Cl ₂	1575	1668	1059	689	3485	500
CuL ₂ (NO ₃) ₂	1573	1663	1055	681	3480	483
CuL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1571	1660	1051	688	3463	491
ZnL ₂ Cl ₂	1564	1659	1053	683	3471	453
ZnL ₂ (NO ₃) ₂	1571	1661	1059	683	3452	454
ZnL ₂ (CH ₃ COO) ₂	1591	1658	1053	688	3459	482

Строение синтезированных диамагнитных комплексов цинка на основе лиганда L было дополнительно установлено методом ПМР спектроскопии (рис. 10-11). ПМР спектры комплексов немного отличаются от ПМР спектра свободного лиганда. В ПМР спектрах комплексов сигналы ответственные за сигналы от протонов группы СН в 5 положении тиадиазолинового кольца, замещенного бензольного кольца, амино- и иминогрупп 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина зафиксированы со смещением в область слабого поля (рис. 10). В отличие от ПМР спектра лиганда в спектре комплекса [ZnL₂(CH₃COO)₂] (рис. 10) в области сильного поля проявляется интенсивный синглетный сигнал с центром при δ 1.89 м.д. отнесенный к протонам метильной группы ацетатного ацидолиганда, что свидетельствует о внутрисферном расположении ацетатных ионов.

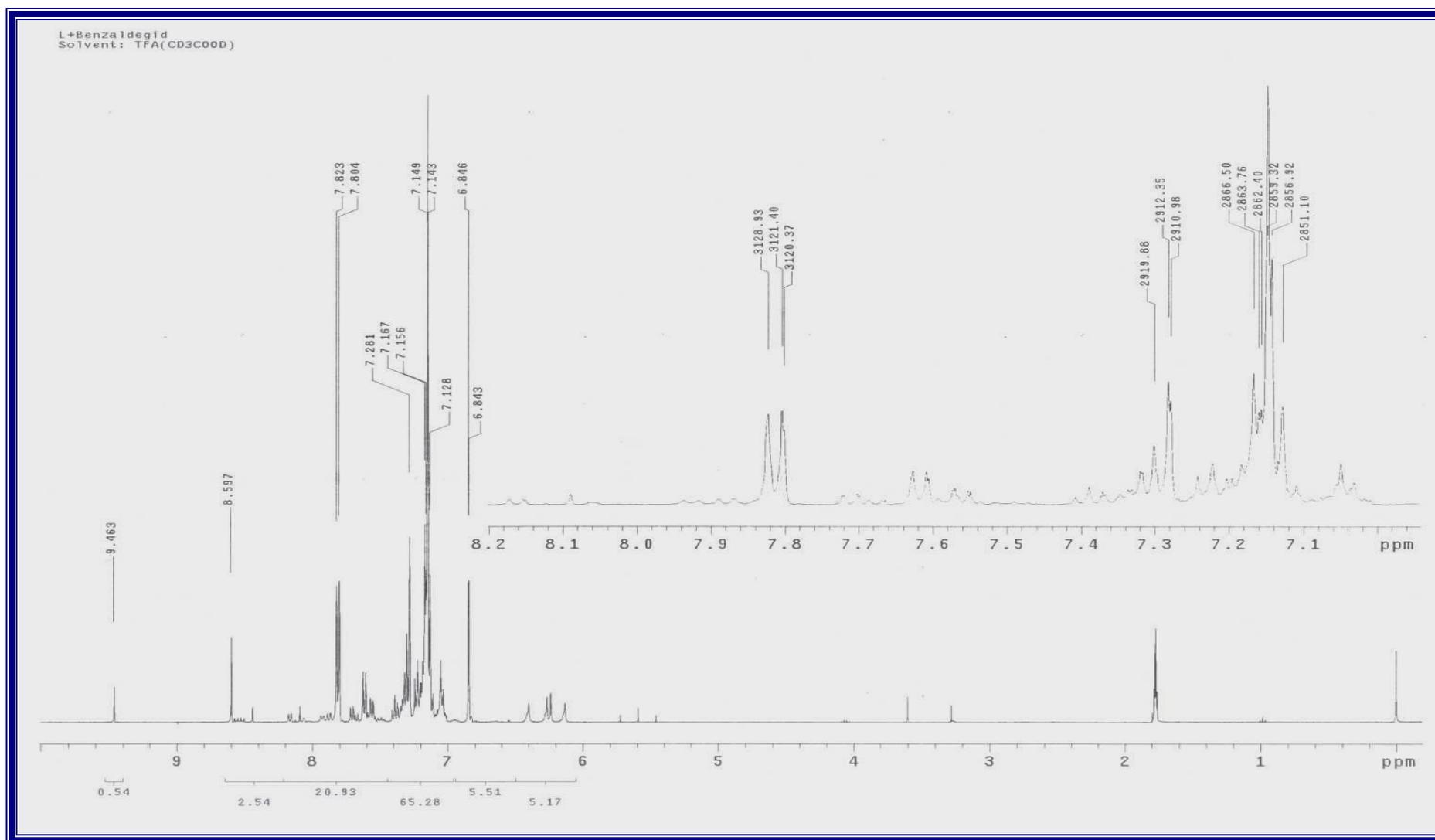


Рис. 10. ПМР спектр комплекса $Zn(CH_3COO)_2$ на основе лиганда L

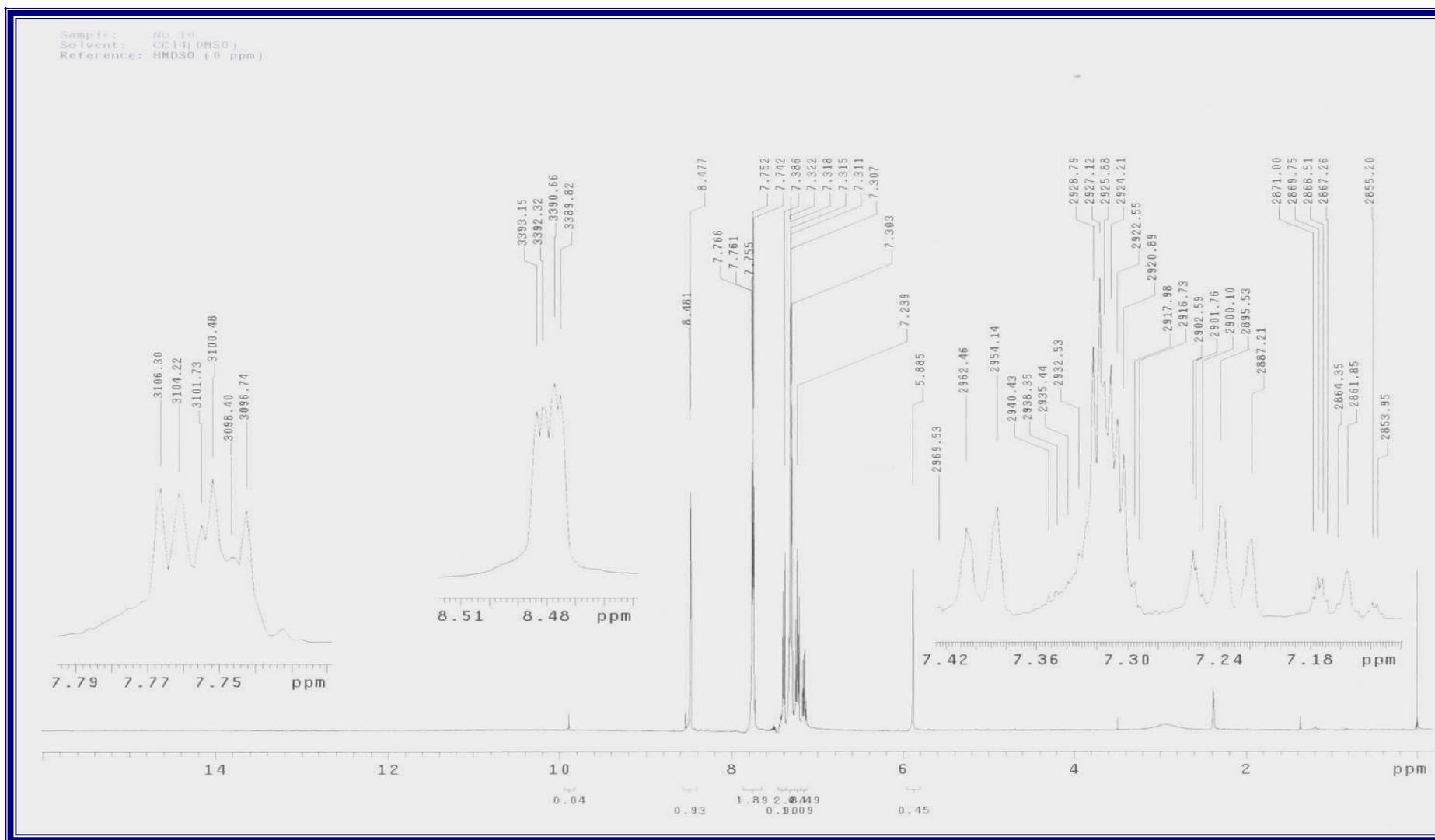


Рис. 11. ПМР спектр комплекса ZnCl₂ на основе лиганда L

Таким образом, основываясь на результаты ИК- и ПМР-спектроскопического изучения строения синтезированных комплексов металлов с лигандом L можно сделать вывод о том, что во всех изученных комплексных соединениях молекула гетероциклического лиганда L монодентатно координирована к центральному атому. Координация происходит через эндоциклический атом азота тиадиазолинового цикла, что было предсказано квантово-химическими расчетами строения молекулы лиганда. При этом, все ацидолиганды находятся во внутренней сфере комплексов, образуя смешаннолигандные комплексные соединения. По-видимому, комплексы имеют тетраэдрическое строение. На основе спектроскопических исследований комплексам предложено следующее строение:

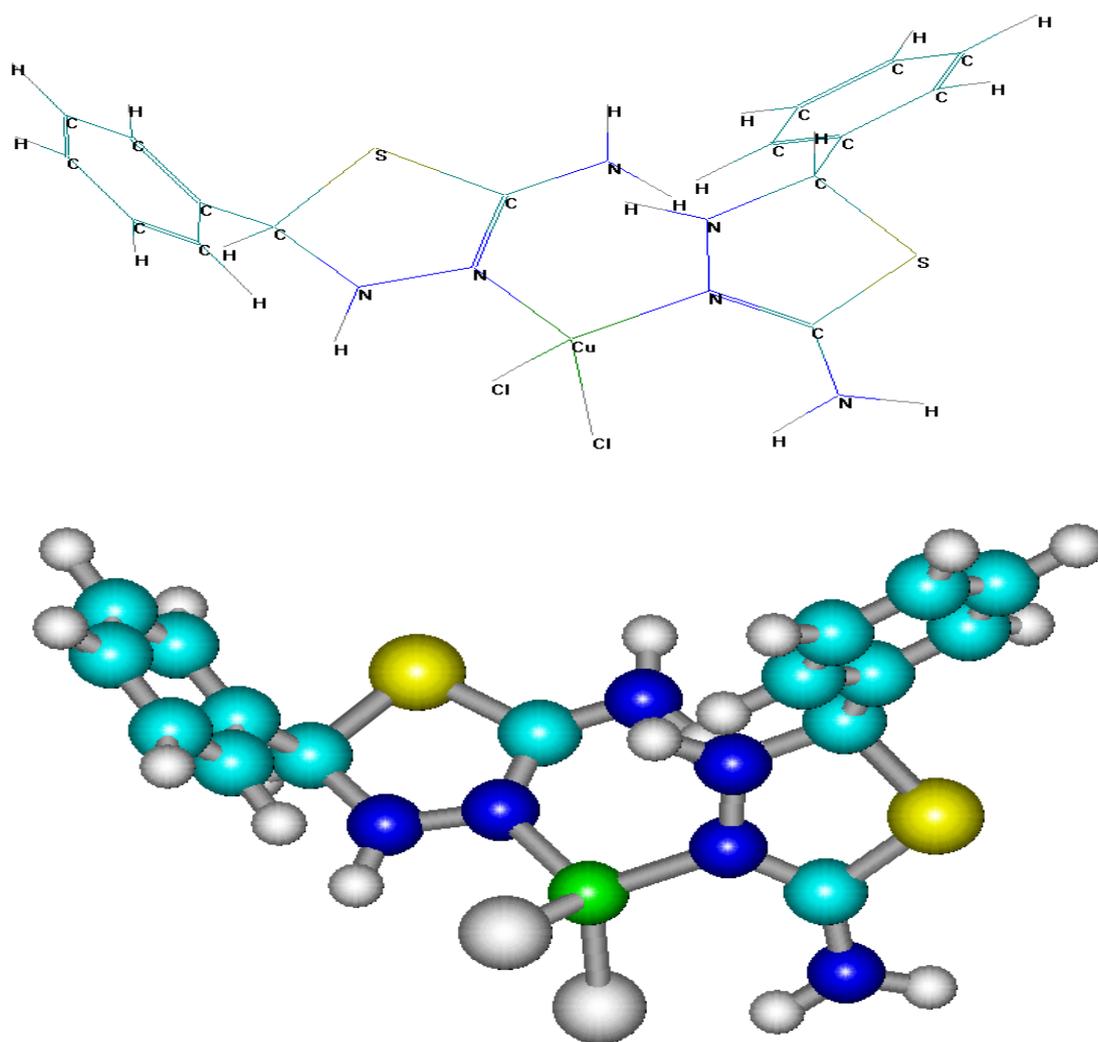


Рис. 9. Строение комплекса [CoL₂Cl₂]

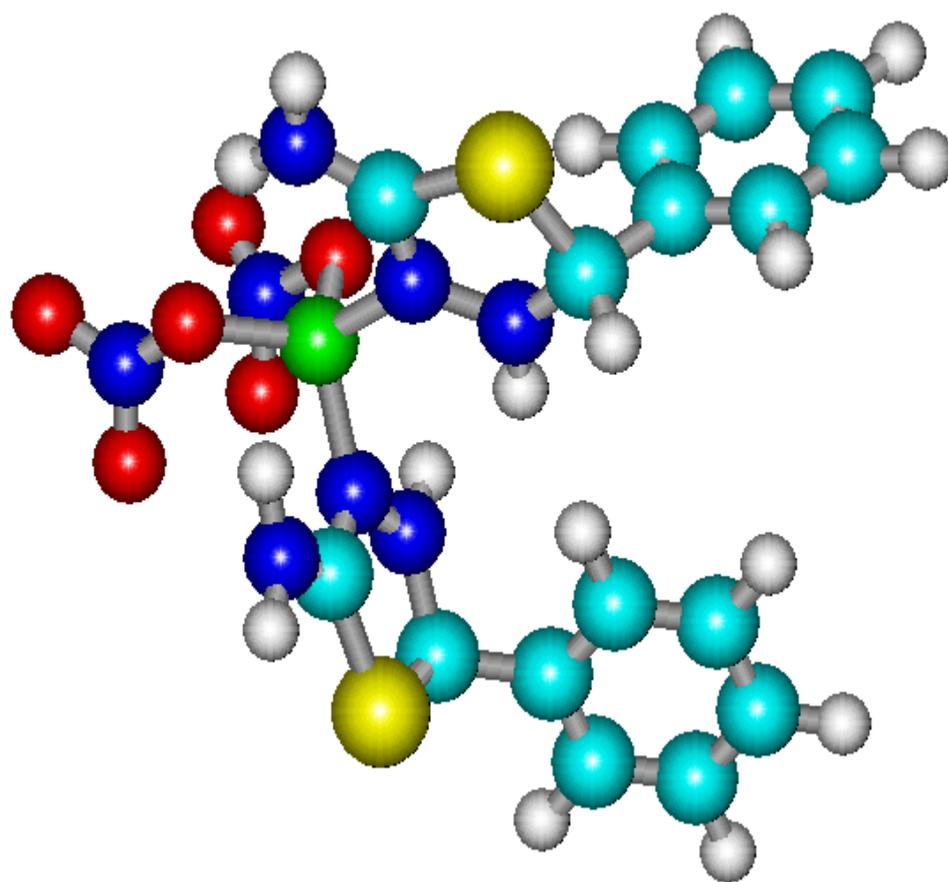
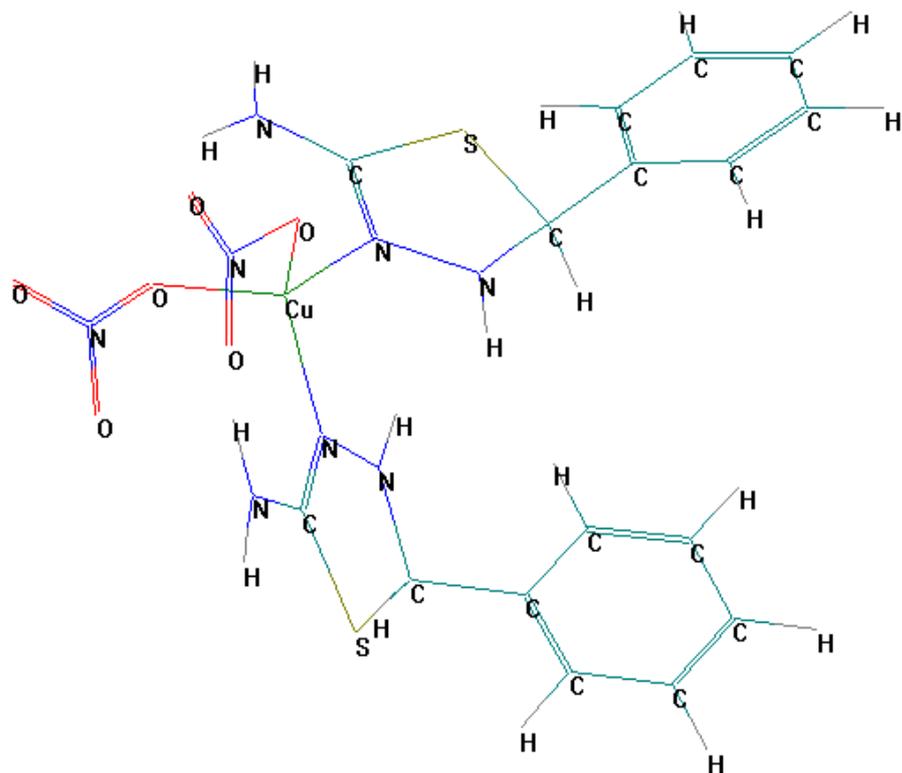


Рис. 10. Структура комплекса [CuL₂(NO₃)₂]

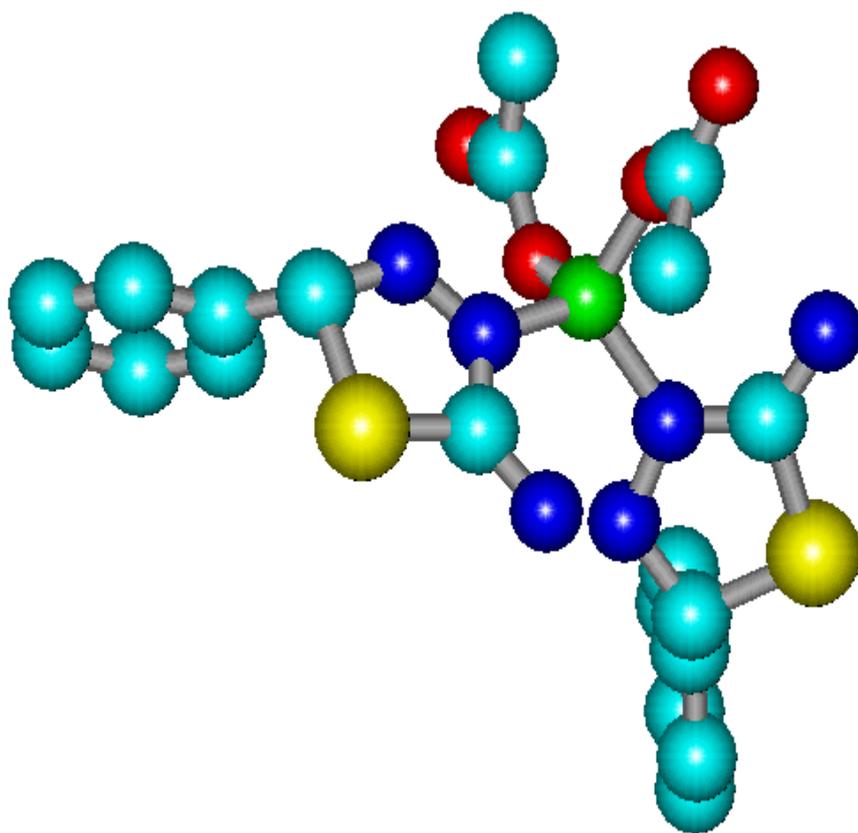
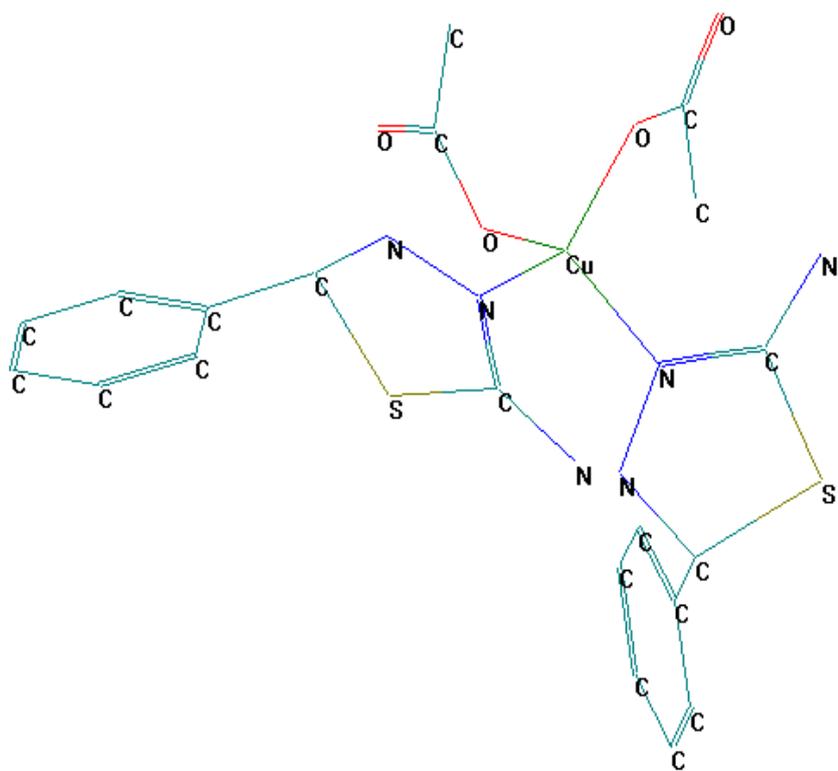


Рис. 10. Структура комплекса [CuL₂(CH₃COO)₂]

3.4. Исследование комплексных соединений на основе 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина методом термогравиметрического анализа

Термические исследования проводились на термодинамическом приборе - дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей позволяющем одновременно измерять вес образца, скорость потери массы и изменение тепловых свойств при линейном подъеме температуры. Таким образом, данный анализ позволяет определить количество координированных молекул воды, входящих в состав комплекса [57].

Данные термического анализа: природа тепловых эффектов, сопровождающих термическое разложение соединения, температурные интервалы эффектов и их природа, а также потеря массы в процентах в интервале эффекта приведены в таблице 3. Термограммы комплексов приведены на рис.11-12.

Предлагается, что дегидратация протекает при более низких температурах, чем деаквазация т.к. работа против сил Ван-дер-ва-альса требует меньшей затраты энергии, чем разрыв координационной связи. Отщепление кристаллогидратной и внутрисферной вод протекает в довольно широких температурных интервалах, которые перекрываются, поэтому практически невозможно на основании значений температуры начала удаления воды определить ее местонахождение.

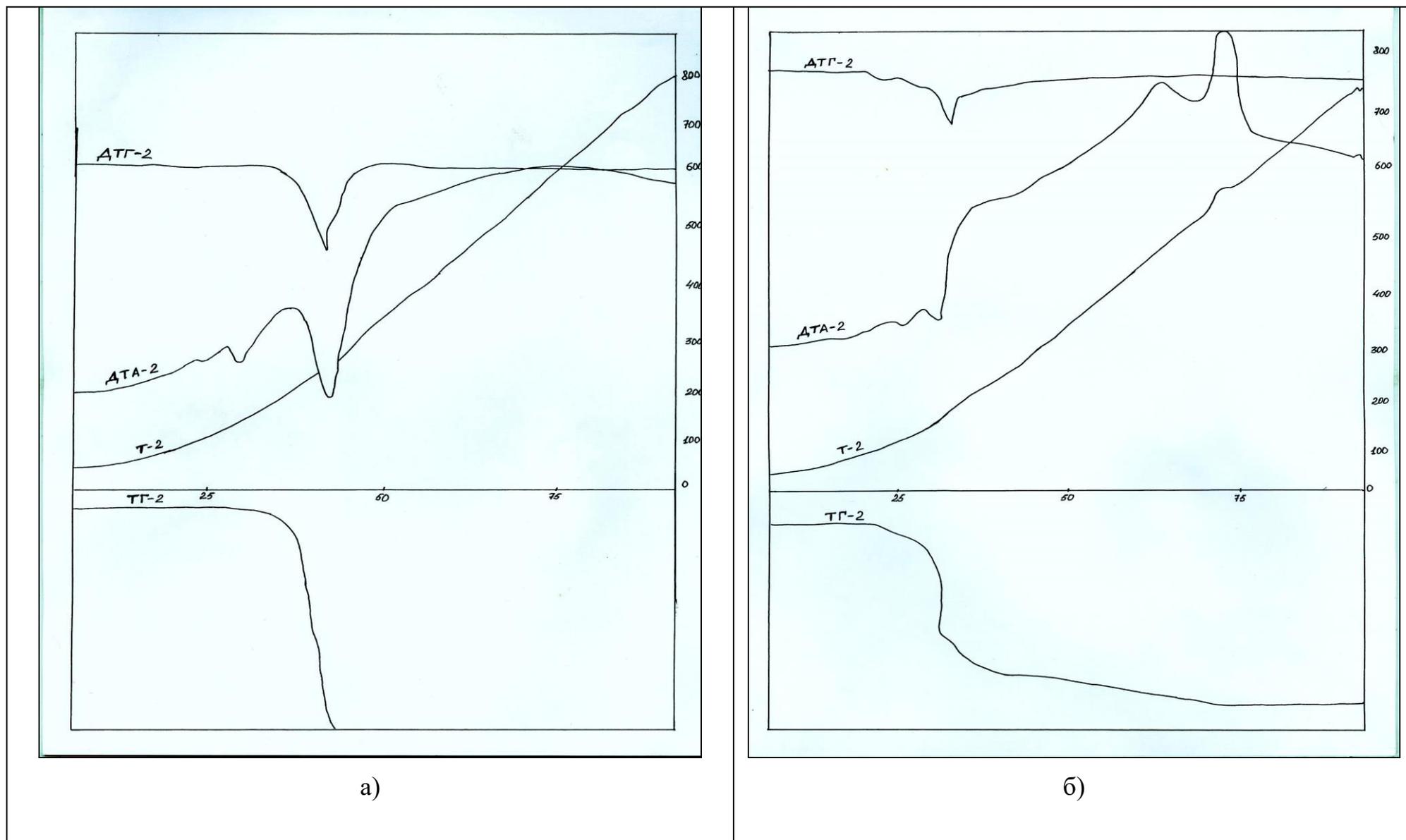


Рис. 11. Термогравиграмма лиганда (а) и комплекса CuCl_2 на его основе (б)

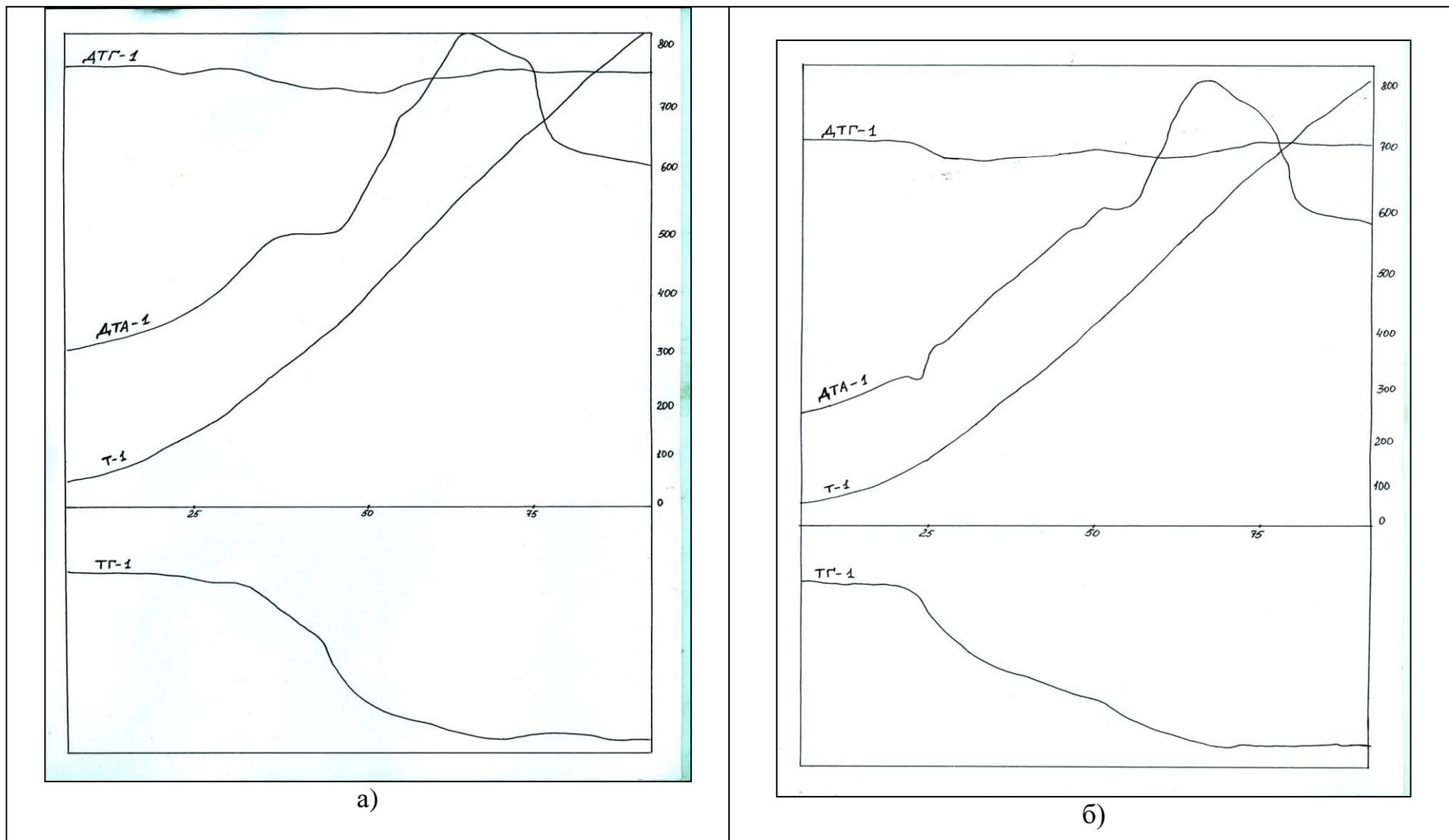


Рис. 12. Термогравиграммы комплексов CoCl_2 (а) и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (б) на основе лиганда

Кривая нагревания 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолина характеризуется тремя эндотермическими эффектами при 104, 140, 245⁰С и двумя экзотермическими эффектами при 363⁰С и 582⁰С. Появление второго эндоэффекта обусловлено плавлением органического лиганда. Интенсивный эндотермический эффект при 245⁰С связан с разложением бензальдегидной части лиганда. Два последних экзотермических эффекта соответствуют горению продуктов термораспада.

Кривая нагревания комплексного соединения $[\text{CuCl}_2\text{L}_2]\text{H}_2\text{O}$ характеризуется тремя эндотермическими эффектами при 72, 120 и 158⁰С и четырьмя экзотермическими эффектами при 217, 310, 466 и 570⁰С. Природа второго эффекта обусловлена удалением одной молекулы воды. Другие термоэффекты характеризуются разложением органической части лиганда и горением продуктов термолиза с образованием хлорида меди (II) [57]. Молекула воды является кристаллизационной.

На кривой нагревание соединения $[\text{CoCl}_2\text{L}_2]2\text{H}_2\text{O}$ обнаружены эндотермические эффекты при 123, 342 и четыре экзотермических эффекта при 273, 463, 558 и 652⁰С. Характер первого эндоэффекта связан удалением двух молекул воды. Природа последующих термоэффектов обусловлена разложением и горением продуктов распада органического лиганда и образованием хлорида кобальта. Комплексное соединение является кристаллогидратом.

На кривой ДТА соединения $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{L}_2]\text{H}_2\text{O}$ отмечается один эндотермический эффект при 138⁰ и пять экзотермических эффектов при 258, 360, 417, 560 и 650⁰С. Появление первого эффекта связано удалением одной молекулы воды. Характер последующих термоэффектов обусловлен разложением органической части комплекса, горением продуктов термораспада и образованием оксида меди.

Таблица 3

Результаты термического анализа синтезированных соединений

Соединение	Интервал, эффекта, °С	Пик эффекта, °С	Природа эффекта	Убыл массы, %	Состав продуктов термолита
1	2	3	4	5	6
L	90-105	104	Эндотермич.	0,40	$C_{10}H_{13}N_4S$
	135-145	140	Эндотермич.	0,20	
	240-255	245	Эндотермич	75,64	
	118-128	122	Эндотермич	0,01	
	195-210	202	Экзотермич.	5,74	
	600-645	622	Экзотермич.		
Продолжение таблицы 3					
CuL_2Cl_2	60-80	72	Эндотермич.	0,42	$CuC_{16}H_{18}N_6S_2Cl_2$ Продукты термолита CuO
	110-128	120	Эндотермич.	4,25	
	150-160	158	Эндотермич.	17,0	
	510-532	520	Эндотермич.	73,4	
	102-117	110	Экзотермич.	2,12	
	155-122	118	Экзотермич.	6,59	
	460-474	466	Экзотермич.	71,3	
	560-582	570	Экзотермич.	75,0	
CoL_2Cl_2	115-130	123	Эндотермич.	3.05	Co $C_{16}H_{18}N_6S_2Cl_2$ Продукты термораспада CoO
	318-354	342	Эндотермич.	45.8	
		273	Экзотермич.	12.2	
		463	Экзотермич.	69.8	
		558	Экзотермич.	78.0	

$\text{CuL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	126-144	138	Эндотермич.	3,59	$\text{CuC}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_4$ Продукты термолиза CuO
	436-460	448	Эндотермич.	57,45	
	344-374	360	Экзотермич.	46,7	
	405-426	417	Экзотермич.	51,26	
	554-582	566	Экзотермич	69,46	

* * *

Таким образом, по совокупности полученных нами экспериментальных, расчетных данных, применяя современные физико-химические методы можно заключить, что:

Разработана методика синтеза и получено новое гетероциклическое соединение - 2-амино-5-фенил-(-4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолин, который впервые был применен в качестве лиганда при реакциях комплексообразования некоторых переходных металлов. Состав синтезированного лиганда было установлено при помощи элементного анализа, индивидуальность лиганда установлена методом рентгенофазового анализа. Проведено исследование термического поведения синтезированного лиганда при использовании термического анализа. Строение лиганда было установлено методами ИК- и ПМР-спектроскопии. По данным ИК-, ПМР-спектроскопии установлено, что лиганды как в твердом состоянии, так и в растворе имеют идентичное строение, каких-либо таутомерных изменений не наблюдалось.

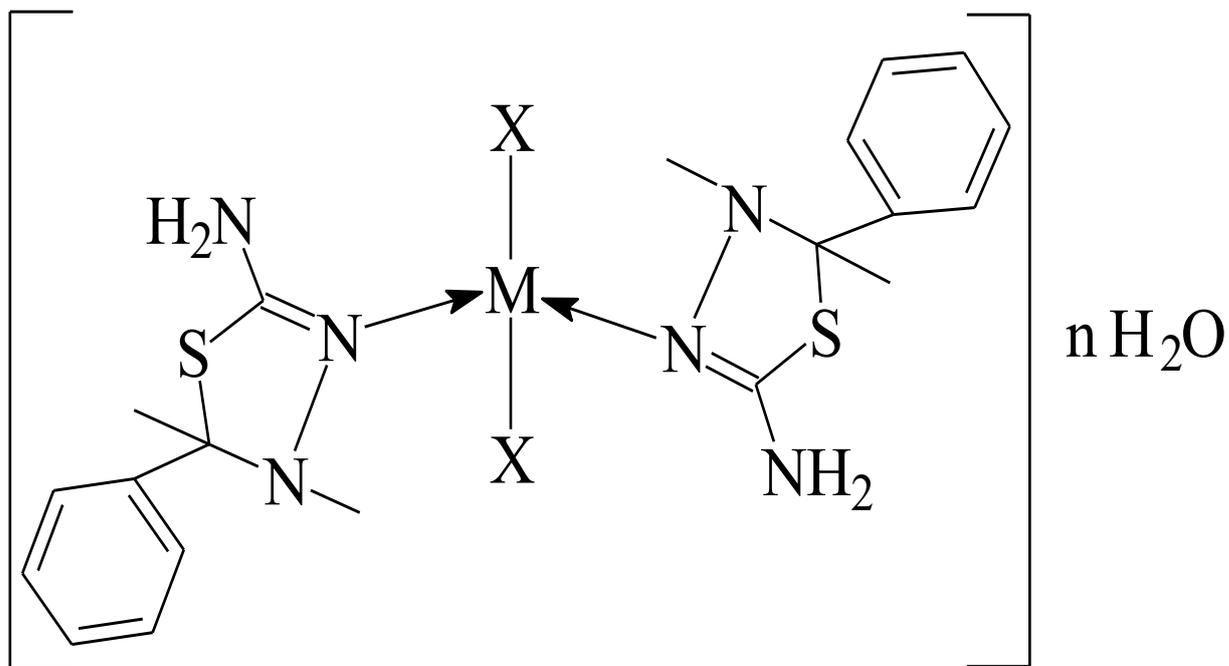
Синтезированный лиганд обладает несколькими донорными конкурентоспособными атомами для координации к атому-комплексообразователю. Для определения предположительных центров координации в гетероциклическом лиганде полуэмпирическим квантово-

химическим методом РМЗ нами впервые проведен квантово-химический расчет реакционной способности донорных центров в полифункциональном лиганде. Анализ расчетных данных показал, что наиболее вероятными центрами координации в молекуле лиганда L является атом азота N(3) триадиазолинового кольца, т.е. лиганд, будучи теоретически семидентатным должен проявлять монодентатность. Результаты квантово-химического расчета молекул синтезированных лигандов были подтверждены данными физико-химического анализа полученных на их основе комплексов некоторых переходных металлов.

Разработаны методы получения и синтезированы 12 новых комплексных соединения на основе лиганда L с хлоридами, нитратами и ацетатами Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn (II).

Состав и строение синтезированных комплексных соединений изучены методами элементного и термического анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. По результатам термического анализа выявлено, что синтезированные комплексные соединения являются кристаллогидратами.

По результатам ИК- и ПМР- спектроскопии определены центры координации лигандов к ионам металлов, показано, что гетероциклический лиганд L является монодентатным, координируясь донорным атомом, предсказанным квантово-химическим расчетом молекулы лиганда. Установлено, что все комплексы имеют состав 1:2 M:L. Для всех комплексных соединений на основе физико-химического анализа предложено тетраэдрическое строение, где два места в координационном полиэдре занимают молекулы монодентатно координированного лиганда и два места - молекулы ацидолигандов. Основываясь на полученных результатах физико-химического анализа комплексам, предложено следующее строение:



где, $\text{M} = \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ и Zn(II)

$\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика синтеза и получен новый полидентатный гетероциклический лиганд - 2-амино-5-фенил-(4,5-дигидро)-1,3,4-тиадиазолин. Методами элементного и термического анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии установлен состав и строение синтезированного лиганда в твёрдом состоянии и в растворе, который имеет идентичное строение.

2. Квантово-химическим полуэмпирическим методом РМЗ исследовано электронное строение лиганда и определены предпочтительные центры координации в молекуле синтезированного полидентатного лиганда. По результатам квантово-химической оценки реакционной способности лиганда показано, что потенциально семидентатный лиганд при комплексообразовании будет проявлять монодентатность, так как наиболее отрицательный эффективный заряд сконцентрирован на эндоциклическом атоме азота гетероцикла.

3. Разработаны способы синтеза и синтезированы 12 новых комплексных соединения хлоридов, нитратов и ацетатов Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn (II) на основе лиганда L. Методами элементного и термического анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии установлен состав и изучено строение синтезированных комплексов. Показано, что в комплексах лиганд L проявляет монодентатность, что подтверждает предсказания квантово-химического расчётного метода.

4. На основании ИК-, ПМР-спектроскопических исследований синтезированных комплексов показано, что геометрия координационного полиэдра комплексов не зависит от природы иона металла, ацидо- и гетероциклического лигандов. Показано, что образуются смешаннолигандные комплексы, где координационная сфера комплексного полиэдра состоит из двух молекул гетероциклического лиганда и двух молекул ацидолигандов. Всем синтезированным комплексам металлов на основе изученного лиганда предложено тетраэдрическое строение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandstrom J. Recent advances in the chemistry of 1,3,4-thiadiazoles // Adv. Heterocycl. Chem. 1969.-Vol.9.-P.165-177.
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В 2 т. Т.: Медицина, 1988.-1067 с.
3. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М.: Мир, 1983.-123 с.
4. Гринев А.Н. Синтез противовирусных и других лекарственных средств // Поиск и создание синтетических лекарственных средств, совершенствование технологии производства. М.: Мир, 1980.-С.35-40.
5. Альберт Э. Металлосвязывающие агенты в химиотерапии: активация металлов путем образования хелатных соединений // Стратегия химиотерапии / Под ред. С.Я. Капланского. М.: Изд-во ИЛ, 1960.-С.133-165.
6. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984.-234 с.
7. Кореман М.Н. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Химия, 1980.-180 с.
8. Еремин К.И., Голованов А.В., Крутиков В.И., Лаврентьев А.Н.: Синтез некоторых азометиновых производных на основе 2-амино-5-фенил-1,3,4-тиадиазола // Журн. общей химии. 1997. Т.67. № 1. С.144-146.
9. Салимов Т.М., Куканиев М.А., Сатторов И.Т., Осимов Д.М. Синтез и антимикробная активность 2-бром-7-метил-5-окси-5Н-1,3,4-тиадиазоло[3,2-а]пиримидина // Хим.-фарм. журнал. 2005.-Т.-39.-№6.-С. 28-29.
10. Сатторов С.С., Куканиев М.А., Сангинов З.Г. и др. // Мат. Рес. Конф. "Достижения в области химии и химической технологии", Душанбе, 2002.-С.142-144.
11. F.Russo, A. Santagati, M. Santagati et al. // Farmaco. Ed. Sc., 1987.-42(6), P.437-447.

12. Самусь Н.М., Шляхов Э.Н., Велишко Н.Г. и др. // Хим.-фарм. журн.-1989.-Т.23.-№9.-С. 1098-1101.
13. Шляхов Э.Н., Томнатик Л.Е., Бурденко Т.А. и др. // Хим.-фарм. журн.-1989.-Т.23.-№2.-С.186-189.
14. Зеленин К.Н., Хрусталеv В.А., Алексеев В.В. и др. 2-Фенил-1,3,4-тиадиазолины-2 // ХГС, 1982.-№7.-С.904-910.
15. Зеленин К.Н., Кузнецова О.Б., Алексеев В.В. Синтез производных 1,2,4-триазин-3-тиона и 5-амино-2-ацил-2,3-дигидро-1,3,4-дигидротиадиазолиевых солей // ХГС, 1992.-№10.-С.1418-1425.
16. Зеленин К.Н., Кузнецова О.Б., Алексеев В.В. 1,2,4-Триметил-1,2,4-триазолидин-3-тионы и 3,4-диметил-2-метилимино-1,3,4-тиадиазолидины // ХГС, 1992.-№3.-С.403-408.
17. Зеленин К.Н., Солод О.В., Алексеев В.В. и др. Синтез производных пиразола 1,3,4-тиадиазола и 1,2,4-триазола конденсацией 1,3-диоксисоединений с производными тиосемикарбазида // ХГС, 1990.-№9.-С.1260-1270.
18. Крисс Е.Е., Волченкова И.И., Григорьева А.С. и др. Координационные соединения металлов в медицине. -Киев: Наукова думка, 1986.-320 с.
19. Уильямс Д. Металлы жизни.-М.: Мир, 1975.-236 с.
20. Биологические аспекты координационной химии. / Под ред. Яцемирского К.Б.-Киев: Наукова думка, 1979.-266 с.
21. Парпиев Н.А., Кушакбаев А., Азизов М.А. Координационные соединения металлов с лекарственными веществами. Ташкент: Фан, 1982.138 с.
22. Хакимов Х.Х. О комплексных соединениях некоторых ионов с биоактивными веществами / Автореф. дис...докт. хим. наук. Ташкент, 1972.52 с.
23. Акбаров А.Б., Харитонов Ю.Я., Исламов М.Н. Бионеорганические аспекты особенностей взаимосвязи типа состав—строение—специфическая

активность биокомплексов // Журн. неорг. химии.-1993.-Т.38.-№ 2.-С.312-326.

24. Mishra L., Said M. Synthetic and spectroscopic studies of Fe(III) complexes of bis-(4-aryl-1,2,4-triazoline-3-thione-5-yl)pentane with some nitrogen bases as coligands // Ind. Journal of chemistry.-1993.-V.-32A.-P.917-920.

25. Неверов В.А., Биюшкин В.Н., Нежелская Л.А., Боличук Н.И., Рождественская И.В. Кристаллическая структура дихлор-бис-(2-амино-5-метил-1,3,4-тиадиазол)димеди (I) // Коорд. химия.-1986.-Т.12.-Вып.6.-С.830-834.

26. Нейковский С.И. Комплексные соединения кадмия с диамид-4-амино-1,2,4-триазолдипропионовой и диамид-2-амино-1,3,4-тиадиазолдипропионовой кислотами // Журн. неорг. химии.-1996.-Т.41.-№9.-С.1508-1510.

27. Нейковский С.И., Красовский В.А, Тулюпа Ф.М. Комплексные соединения цинка (II) с некоторыми диамидами дипропионовой кислоты // Журн. неорг. химии.-1990.-Т.35.-№9.-С.2275-2278.

28. Нейковский С.И., Тулюпа Ф.М., Красовский В.А. Комплексное соединение цинка(II) с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом дипропионовой кислоты // Журн. неорг. химии.-1992.-Т.37.-№12.-С.2727-2730.

29. Абраменко В.Л., Сергиенко В.С. Молекулярные и внутрикомплексные соединения диоксомолибдена (VI) с салицилиден-4-имино-бензосульфидами. Кристаллическая структура салицилиден-4-иминобензосульфамидо-5-этил-1,3,4-тиадазола (L^5) и комплекса $MoO_2L^5_2$ // Журнал неорганической химии.-Москва, 2002.-№6(47).-С.905-914.

30. Азизкулова О.А., Аминджанов А.А. Комплексные соединения молибдена (VI) с некоторыми производными 1,3,4-тиадиазола // Журнал неорганической химии.-Москва, 2001.-№3(46).-С. 444-448.

31. Borrás Elisa, Alzuet Gloria, Borrás Joaquin, Server-Carrijo Juan and over. Coordination chemistry of sulfamethizole: crystal structures of $[Cu(\text{sulfamethizolate})_2(\text{py})_2(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{M}(\text{sulfamethizolate})_2(\text{py})_2 (\text{OH}_2)_2]$

[M=Co and Ni] and {Cu(sulfamethizolate)₂(dmf)₂}_∞ // Polyhedron., 2000.-V.19.-P. 1859-1866.

32. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А., Жалолов С.С. Синтез и исследование комплексов Mn(II), Ni(II), Cu(II) с производными замещенных 2-амино-1,3,4-тиадиазолов // Кимевий реактивларнинг олиниши ва уларни ишлаб чиқариш, посвященной 75-летию ТашГУ: Тез. докл. науч-практ. конф.-Ташкент, 1995.-С.83.

33. Хусенов К.Ш. Кристаллическая структура комплекса цинка(II) с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом // Тез. докл. конф. молодых ученых. IX АН, посвященной 660-летию А.Темура.-Ташкент, 1996.-С.38.

34. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Комплексы переходных металлов с производными 1,3,4-тиадиазолов // Тез. докл. XVIII Чугаевского совещания по химии координационных соединений.-Москва, 1996.-С.133-134.

35. Умаров Б.Б., Хусенов К.Ш., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура 2-амино-5-этил-1,3,4-тиадиазола и продукта его смешанной конденсации с салициловым альдегидом и ацетилацетоном // Тез. докл. I нац. конф. «Рост кристаллов. НКРК-1».-Ургенч, 1997.-С.14-15.

36. Умаров Б.Б., Ишанходжаева М.М., Хусенов К.Ш., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура производных 2-амино-1,3,4-тиадиазола // Тез. докл. I Российской нац. кристаллохимической конф.-Черноголовка, 1998.-С.99.

37. Ишанходжаева М.М., Умаров Б.Б., Хусенов К.Ш., Парпиев Н.А., Ибрагимов Б.Т., Александров Г.Г. Кристаллическая структура молекулярных комплексов Zn(II) с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом // Тез. докл. I Российской нац. кристаллохимической конф.-Черноголовка, 1998.-С.195.

38. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А., Талипов С.А., Ибрагимов Б.Т. Кристаллическая структура 2-амино-1,3,4-тиадиазола и его комплекса с цинком (II) // Координационная химия.-Москва, 1997.-№6(23).-С.596-600.

39. Ишанходжаева М.М., Умаров Б.Б., Хусенов К.Ш., Парпиев Н.А. Влияние природы ацидолиганда на геометрическую структуру комплексов цинка (II) с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом // Журнал общей химии.-Санкт-Петербург, 1998.-№8(68).-С.1368-1373.

40. Ишанходжаева М.М., Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Парпиев Н.А. Кристаллическая структура комплекса йодида цинка (II) с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом // Журнал неорганической химии.-Москва, 1998.-№11(43).-С.1837-1839.

41. Хусенов К.Ш., Умаров Б.Б., Ишанходжаева М.М., Парпиев Н.А. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса нитрата цинка (II) с 2-амино-1,3,4-тиадиазолом // Журнал неорганической химии.-Москва, 1998.-№12(43).-С.1978-1981.

42. Хусенов К.Ш. Комплексные соединения некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-тиадиазолов и салицилальдиминов: Дис. ... канд. хим. наук.-Ташкент. АН РУз. 1998.-С.16.

43. Нуралиева Г.А., Кадирова Ш.А., Алиева М.Т., Парпиев Н.А. Синтез и спектроскопическое изучение комплексов некоторых d-металлов с 2-амино-4,5-дигидро-5-о-оксифенилен-1,3,4-тиадиазолином // Доклады АН РУз 2005. №2. С. 44-46.

44. Каримова Г. Ш., Кадирова Ш. А., Парпиев Н. А. “Химическая технология”.-Москва,2007.–Т.5.-С.194–197.

45. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 344.

46. Каримова Г. Ш., Нуралиева Г. А., Кадирова Ш. А., Парпиев Н. А. // Кимё факультети ёш олимлари ва профессор – ўқитувчилари илмий амалий конференцияси материаллари. Тошкент . - 2006. 35 – 36.

47. Каримова Г. Ш., Кадирова Ш. А., Парпиев Н. А. // Узб. хим. журн. 2008. № 6. С. 3 – 7.

48. Бэрдон А.А. Спутник химика. М: Мир, 1974.-С. 437-444.

49. Беллами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. С. 318.
50. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, С. 214-234.
51. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. Пер. в англ. М.: Мир, 1984, 478 с.
52. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Пер. с англ. М.: Мир, 1992, 403 с.
53. Романова Т. А., Краснова П.О., Качина С.В., Аврамова П.В. Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов./ Методическое пособие «Красноярский гос. Универ», 2002. 247 с.
54. Кадилова Ш.А. Руководство по квантово-химическому расчету молекул гетероциклов – лигандов координационных соединений. Метод. пособие для ВУЗов.-Ташкент: НУУз, 2007.-42 с.
55. Накамото К. ИК спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1996. 204 с.
56. Нуралиева Г.А., Кадилова Ш.А., Алиева М.Т., Парпиев Н.А. Синтез и спектроскопическое изучение комплексов некоторых d-металлов с 2-амино-4,5-дигидро-5-о-оксифенилен-1,3,4-тиадиазолином // Доклады АН РУз 2005. №2. С. 44-46.
57. Кукушкин Ю.Н., Ходжаев О.Ф., Буданова В.Ф., Парпиев Н.А. Термолиз координационных соединений. Ташкент: Фан, 1986. С. 198.