

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РАЗЗОҚОВА СУРАЙЁ РАЗЗОҚОВНА

**3d-МЕТАЛЛАРНИНГ ОКСАДИАЗОЛИН ҲОСИЛАЛАРИ БИЛАН
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИНИ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2020

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори(PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам**
**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on chemical sciences**

Раззокова Сурайё Раззоковна

3d-металларнинг оксадиазолин ҳосилалари билан комплекс бирикмаларини
синтези, тузилиши ва хоссалари.....3

Раззокова Сурайё Раззоковна

Синтез, строение и свойства комплексных соединений 3d-металлов с
производными оксадиазолина.....21

Razzokova Surayyo

Synthesis, structure and properties of complex compounds of 3d-metals with
oxadiazoline derivatives.....39

Эълон қилинган нашрлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works.....42

**ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ
ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.03/30.12.2019.К.01.03 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

РАЗЗОҚОВА СУРАЙЁ РАЗЗОҚОВНА

**3d-МЕТАЛЛАРНИНГ ОКСАДИАЗОЛИН ҲОСИЛАЛАРИ БИЛАН
КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРИНИ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА
ХОССАЛАРИ**

02.00.01 – Ноорганик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент-2020

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2019.2.PhD/К172 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертация Ўзбекистон Миллий университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (ik-kimyo.nuu.uz) ва «ZiyoNET» Ахборот-таълим порталида (www.ziyounet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Кадирова Шахноза Абдухалиловна
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Умаров Бақо Бафоевич
кимё фанлари доктори, профессор

Даминова Шахло Шариповна
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация химояси Ўзбекистон Миллий университети ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.К.01.03 рақамли Илмий кенгашнинг 2020 йил «_____» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100174, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

Диссертация билан Ўзбекистон Миллий университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (№__рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100174, Тошкент, Университет кўчаси, 4-уй. Тел.: (+99871)246-07-88; 227-12-24, факс: (+998 71) 246-53-21, 246-02-24).

Диссертация автореферати 2020 йил «_____» _____ куни тарқатилди.

(2020 йил «_____» _____ даги _____ рақамли реестр баённомаси).

Х.Т. Шарипов

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., профессор

Д.А. Гафурова

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д.

Н.А.Парпиев

Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор, академик

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунёда гетероҳалқали лигандларнинг 3d-металлар билан комплекс бирикмаларини синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини аниқлаш назарий ва амалий жиҳатдан муҳим аҳамият касб этади. Дастлабки лигандлардаги ўринбосарларнинг систематик ўзгартирилиши комплексларнинг турли хил конфигурацияларини режалаштириш ва муайян тузилишга ҳамда хоссаларга эга координацион бирикмаларнинг йўналтирилган синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш имконини беради. Бугунги кунда бундай металлокомплекс бирикмалардан тиббиётда биологик фаол моддалар, антиоксидантлар, қишлоқ хўжалигида стимуляторлар, турли саноат тармоқларида фотосенсибилизаторлар, бўёқлар, турли присадкалар ва коррозия ингибиторлари сифатида фойдаланиш орқали юқори самарадорликка эришилмоқда.

Жаҳонда юқори самарали ва комплекс таъсирга эга биологик фаол моддалар ва стимуляторларни синтез қилишнинг шароитларини оптималлаштириш бўйича изланишлар олиб борилмоқда. Бу борада ўсимликларнинг вегетатив даврини қисқартириш, уларнинг ҳосилдорлигини оширувчи, физиологик жараёнларини тезлаштирувчи стимуляторлар яратиш бўйича илмий ечимларни асослаш, жумладан 3d-металл ионларини гетероҳалқали полидендат лигандлар билан металлокомплекс бирикмаларини синтез қилишнинг қулай шароитларини ишлаб чиқиш, уларнинг таркиби ва хоссаларини аниқлаш, марказий ионга лигандларни координацияланиши ва улар билан ҳосил қилган боғ табиати ҳамда ушбу бирикмаларнинг физик-кимёвий ва биологик хоссаларини аниқлаш муҳим вазифалардан ҳисобланади.

Республикамизда қишлоқ хўжалигини ривожлантиришда маҳаллий хомашёлар асосида юқори самарали, импорт ўрнини босадиган, арзон, ўсимликларнинг вегетатив даврини қисқартириш ва ўсишини стимуляциялаш қобилиятига эга янги турдаги воситаларни яратиш ва уларни амалиётга жорий этиш борасида қатор натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияда «Қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини изчил ривожлантириш, мамлакат озиқ-овқат хавфсизлигини янада мустаҳкамлаш, экологик тоза маҳсулотлар ишлаб чиқаришни кенгайтириш, аграр секторнинг экспорт салоҳиятини сезиларли даражада ошириш»¹га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, жумладан, қишлоқ хўжалик экинларининг ҳосилдорлигини оширувчи, уларнинг вегетатив даврини ва транспирация жараёнини қисқартирувчи ҳамда сувни тежовчи янги турдаги арзон препаратларни яратиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «2017-2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сонли Фармони ва 2019 йил 3 апрелдаги «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

ПҚ-4265-сонли Қарори ижросини таъминлашда ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти натижалари муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот Республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда гетероҳалқали лигандларнинг оралиқ металл ионлари билан металлокомплексларини синтез қилиш, уларнинг таркиби, тузилиши, термик барқарорлиги, электрон тузилиши, реакция ва биологик фаоллиги бўйича кенг қўламдаги тадқиқотлар олиб боришга О.Г.Балашова, Г.В.Цаплин, Р.К.П.Сингх, Н.Е.Кузьмина, К.К.Палкина, Р.Б.Пенланд, Т.Ф.Рау, А.К.Дурсун, E.L.Piatnitski, Xie Yuanjuan, Aziz-ur-Rehmana, A.A.Othman ва бошқа таниқли олимларнинг илмий изланишлари бағишланган.

Ҳозирги кунда оксадиазолин ҳосилалари асосида комплекс бирикмаларни кимёвий ва электрокимёвий усуллар ёрдамида синтез қилиш бўйича катта ҳажмдаги назарий ва амалий маълумотлар тўпланган. Бу борада J.Kido, Niu Pengfei, S.Kavitha, R.M.Shakir, J.A.Zhou, M.S.Y.Khan, В.Н.Кошелев, И.О.Балашова, П.В.Страшнов, О.В.Примерова, Е.И.Газизова, О.М.Анурова каби олимларнинг изланишлари алоҳида эътиборга лойиқдир.

Республикада тиббиёт, қишлоқ хўжалиги ва бошқа соҳаларда ишлатилаётган қатор биологик фаол комплекс бирикмаларни синтез қилишга, академик Н.А.Парпиев раҳбарлигидаги илмий мактаб, проф. Ҳ.Т.Шариповнинг илмий гуруҳи, проф. Б.В.Умаров, проф. А.А.Шабилолов ва проф. Т.А.Азизовлар раҳбарлигидаги олимлар гуруҳи, проф. О.Ф.Ходжаев, проф. Х.Х.Ҳакимов ва уларнинг шогирдлари катта ҳисса қўшишган. Шу билан биргаликда, очик адабиёт манбалари таҳлилининг кўрсатишича, оралиқ металллар тузларининг гетероҳалқали лигандлар билан комплексларини таҳлил қилиш бўйича кенг миқёсда тажриба натижалари бўлишига қарамадан, 3d-металларнинг 1,3,4-оксадиазолин ҳосилалари билан металлокомплекслари етарли даражада ўрганилмаган. Шу сабабли 1,3,4-оксадиазолин-2-тион асосида комплекс бирикмаларни синтез қилиш, физик-кимёвий ва биологик фаоллигини аниқлаш алоҳида илмий қизиқиш касб этади.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишларини режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Ўзбекистон Миллий университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф7-45 «Металларнинг янги гетероҳалқали полифункционал биологик фаол лигандлар билан қишлоқ хўжалиги ва тиббиётда қўллаш учун полиэдрнинг маълум тузилиш ва функционалликка эга бўлган координацион бирикмаларининг йўналтирилган синтези» (2017-2020 йй.) мавзусидаги фундаментал лойиҳаси доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn тузларини 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари асосида металлокомплекс бирикмаларини синтез қилиш ҳамда уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

айрим оралиқ металллар тузларининг 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан металлокомплекс бирикмаларини синтез қилиш;

синтез қилинган металлокомплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини замонавий физик-кимёвий усуллар ёрдамида таҳлил қилиш;

3d-металларнинг 1,3,4-оксадиазолин ҳосилалари билан комплексларининг электрон тузилиши, энергетик ва геометрик параметрлари ҳамда реакция қобилиятини замонавий квант-кимёвий усуллар ёрдамида ҳисоблаш;

янги синтез қилинган бирикмаларнинг биологик фаоллиги ва антиоксидантлик хоссаларини баҳолаш;

янги комплекс бирикмаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари орасидаги боғлиқликни аниқлаш.

Тадқиқотнинг объекти 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари ва уларнинг 3d-металлар: марганец(II), кобальт(II), мис(II), никел(II) ва рух тузлари билан комплекс бирикмалари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети гетероҳалқали лигандлар ва уларнинг 3d-металлар билан комплекс бирикмаларининг таркиби, тузилиши, индивидуаллиги, физик-кимёвий ва биологик хоссаларини ўрганиш ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари сифатида элемент, энергия-дисперсион (СЭМ-ЭДА), дифференциал термик, рентгенфазавий, монокристал рентген-структуравий таҳлиллари, электрон (ЭСДО), ИҚ- ва ПМР-спектроскопия, замонавий квант-кимёвий ҳисоблаш ҳамда биологик фаоллигини аниқлаш усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn ларнинг 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан 45 та янги комплекс бирикмалар синтез қилинган;

квант-кимёвий усуллар ёрдамида лигандлар ва синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг геометрик ва энергетик параметрлари, атомлардаги зарядларнинг таксимоти, геометрияси ҳамда реакция қобилияти аниқланган;

элемент, энергия-дисперсион, рентгенфазавий, дифференциал термик анализ, электрон, ИҚ- ва ПМР-спектроскопик усуллар ёрдамида синтез қилинган янги бирикмаларнинг индивидуаллиги ҳамда кристалл ва эритма ҳолатида гетероҳалқали лигандларнинг 3d-металл ионларига координацияланиши аниқланган;

илк бор 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидрати – [3-ОНС₆Н₄-С₂НОН₂S]·Н₂O] ва 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионнинг рух хлоридли янги комплекс бирикмасининг кристалл тузилишлари ҳамда комплекснинг тузилиши сурилган тетраэдрик шаклдалиги [ZnNCISO] аниқланган;

илк бор Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ионларининг хлоридли, нитратли, ацетатли тузларини 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан комплекс ҳосил қилишини барқарорлик константалари ва Mn(II)<Co(II)<Ni(II)<Cu(II) қаторида барқарорлик константаларини ортиб бориши шунингдек, Ирвинг-Вильямс қатори қонуниятларига мос келиши аниқланган;

илк бор ғўза ва буғдойни ўсишини тезлаштирувчи ҳамда ҳосилдорлигини оширувчи янги самарали стимулятор яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

олинган Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn каби 3d-металларнинг 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг қулай шароитлари аниқланган;

олинган 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидрат бирикмасининг фазовий тузилиши ва барча кристаллографик катталиклари исботланган ҳамда Cambridge Crystallographic Data Center Халқаро маълумотлар базасига жойлаштирилган;

янги комплексларнинг физик-кимёвий хоссаларининг ўзаро боғлиқлиги орасида ўзига хослик (бирикма тури, марказий ион табиати, нейтрал ва гетероҳалқали лигандларни координацияланиши, биологик фаоллик) ўрнатилган ва биологик фаол бирикмаларни синтез қилиш шароитлари аниқланган;

электрон тузилишни ҳисоблаш ва термик хусусиятларни ўрганиш орқали комплекс бирикмаларнинг реакция қобилиятлари аниқланган;

қишлоқ хўжалиги экинларини ўсишини тезлаштирувчи ва ҳосилдорликни оширувчи $[MnL^3_2Cl \cdot H_2O]$ таркибли самарали стимулятор яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги электрон, ИҚ- ва ПМР-спектроскопия, элемент, энергия-дисперсион, рентгенфазавий, дифференциал термик, монокристал рентгенструктуравий ва биологик таҳлил ҳамда квант-кимёвий ҳисоблашлар каби замонавий тадқиқот усуллари билан исботланган. Хулосалар тажриба натижаларини таҳлили асосида қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn ионларини хлоридли, нитратли ва ацетатли тузларининг 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан комплекс бирикмаларини синтез қилишнинг оптимал шароитлари аниқланганлиги ҳамда 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидратининг барқарор кристаллар шаклида ажратиб олинганлиги, шунингдек, металларнинг 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан янги комплекс бирикмаларининг таркиби, тузилиши, барқарорлиги ва хоссаларини аниқлаш натижалари ҳамда хулосаларни замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари натижаларини таҳлили асосида қилинганлиги ва назарий координацион бирикмалар кимёсини бойитганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидратининг кристаллографик маълумотлари Кембриж Халқаро маълумотлар базасига киритилганлиги ҳамда қишлоқ хўжалиги экинларини ўстирувчи ва ҳосилдорликни оширувчи юқори самарали стимуляторлар таклиф этилгани билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилаларини 3d-металлар билан янги биологик фаол металлокомплекс бирикмаларининг синтези ва физик-кимёвий ҳамда биологик хоссаларини аниқлаш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидратнинг рентгенструктуравий таҳлили натижалари Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига киритилган (The Cambridge Structural Database, <https://doi.org/10.1107/S2414314619015323>, CCDC 1965447). Натижада,

ўхшаш янги кимёвий бирикмаларни синтез қилиш ва тузилишини тавсифлаш имконини берган;

СР-1 стимулятори Тошкент вилояти фермер хўжаликлари майдонларида амалиётга жорий этилган (Ўзбекистон Республикаси Қишлоқ хўжалиги вазирлигининг 2019 йил 16 августдаги 02/025-1824-сон маълумотномаси). Натижада, СР-1 стимуляторини қўллаш пахтанинг шоналаши ва гуллаш даврини 2–4 кунга, пахтанинг очилишини 6–9 кунга қисқартириш, ҳосилдорликни ўртача 24–32 % га ошириб, ўсимликдаги сувнинг транспирация даврини ўртача 14–18 % га, шунингдек буғдой униб чиқишини 1–2 кунга тезлаштириш, етилиш даврини 8–10 кунга қисқартириш ва ҳосилдорликни 15–20 % га ошириш имконини берган;

синтез қилинган комплекс бирикмалардан ВА-ФА-Ф7-004 рақамли “Биологик фаол бирикмаларнинг металл комплекслари тузилишига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш” мавзусидаги фундаментал лойиҳада металлокомплекс бирикмаларини синтез қилиш, уларнинг тузилиши ва хоссаларини аниқлашда фойдаланилган (Ўзбекистон Республикаси Фанлар академиясининг 2020 йил 21 январдаги 4/1255-193-сон маълумотномаси). Натижада, 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионнинг янги комплексини олиш ва фазовий тузилиши ҳамда хоссаларини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 15 та, жумладан 4 та Халқаро ва 11 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 21 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та илмий мақола, жумладан 2 та Республика ва 3 та хорижий журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертациянинг таркиби кириш, учта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 117 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асослаб берилган, тадқиқотнинг мақсад ва вазифалари белгиланган, унинг Ўзбекистон Республикасида фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, уларнинг ишончлилиги асосланган, тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, амалиётга жорий қилиш истиқболи борасида хулосалар чиқарилган ҳамда чоп этирилган ишлар ва диссертациянинг таркиби тўғрисида маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**1,3,4-оксадиазолинлар ҳосилалари ва улар асосидаги комплекс бирикмаларни олиниши ва хоссалари**» деб номланган биринчи бобида гетероҳалқали лигандлар – 1,3,4-оксадиазолин ҳосилалари ва улар иштирокидаги комплекс бирикмаларнинг синтези, физик-кимёвий хоссалари, биологик фаоллиги ва қўлланиш соҳалари бўйича

адабиёт манбалари таҳлил қилинган. 1,3,4-оксадиазолин-2-тионнинг органик лиганд сифатида комплекс хоссаларни намоён қилиши ҳамда тиббиёт, электроника, қишлоқ хўжалиги ва бошқа соҳаларда истиқболли эканлиги кўрсатиб берилган.

Диссертациянинг «**1,3,4-оксадиазолин-2-тион хосилаларининг 3d-металл ионлари билан комплекс бирикмаларини синтези**» деб номланган иккинчи бобида диссертация тадқиқоти доирасида фойдаланилган асбоб-ускуналар ва реактивлар тавсифи, мақсадли бирикмаларни синтез усуллари танлашга ёндошув, 1,3,4-оксадиазолин-2-тион хосилалари иштирокидаги комплекс бирикмаларни олиш ҳамда уларнинг физик-кимёвий хоссалари ва биологик фаоллигини аниқлаш усуллари келтирилган.

Комплексларни мақсадли йўналтирилган синтези спиртли эритмаларда олиб борилган ҳамда оддий ва қулай усул танланган, бу усул қимматбаҳо органик эритувчиларни ва маҳсулотни эритувчидан ажратиб олишни талаб қилмайди. Бунинг учун 3d-металларнинг хлоридли, нитратли ва ацетатли тузларининг этанолдаги эритмасига узлуксиз аралаштирилган ҳолда 1,3,4-оксадиазолин-2-тион хосилаларининг спиртдаги қайноқ эритмасидан 1:2 нисбатда томчилаб кўшилди. Лигандлар сифатида 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион (L^1), 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион (L^2) ва 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионлар (L^3) танлаб олинди. Ҳосил бўлган аралашма 1,5 соат давомида қайнатилди, сўнгра қайноқ ҳолда филтрлаб, кристалланиш учун кўйилди. Бир неча кундан кейин рангли кристалл шаклидаги чўкмалар ажратилиб, этанол билан бир неча марта ювилиб, филтрлаб ҳавода қуритилган.

Диссертациянинг «**1,3,4-оксадиазолин-2-тион хосилаларини 3d-металлари билан комплекс бирикмаларини физик-кимёвий тадқиқоти ва уларнинг биологик фаоллиги**» деб номланган учинчи бобида гетероҳалқали лигандлар ва уларнинг 3d-металлар билан комплекс бирикмаларини замонавий физик-кимёвий тадқиқот усуллари ёрдамида таҳлил қилиш ва тузилиш хусусиятларини квант-кимёвий ҳисоблаш натижалари ҳамда синтез қилинган янги металлокомплекс бирикмаларнинг биологик фаоллиги ва амалиётда қўллаш имкониятлари келтирилган.

Biovia Accelrys Materials Studio дастурий пакети (ярим эмперик РМ-6 усули) ёрдамида полифункционал лигандларнинг электрон тузилишлари ва 3d-металл ионларини координацияловчи электронодонор марказлари аниқланган. L^1 - L^3 лиганд молекулаларини геометрик тузилишининг таҳлили, бензол ва оксадиазолин ҳалқаларининг битта текисликда жойлашишини кўрсатди. Олтингугурт атомлари оксадиазолин ҳалқаси билан битта текисликда жойлашганлиги молекулани электрон зичлигини самарали қайта тақсимлашга ва боғланган ЮБҚМОнинг (юқори банд қилинган молекуляр орбитал) шаклланишига ёрдам беради. Заряд қийматлари ва ЮБҚМОнинг локализациясини таҳлил қилиб, лиганд молекуласини металл ионлари билан координацияга учраши мумкин бўлган фаол марказлари оксадиазолин ҳалқасидаги азот донор атоми (N) (-0.372) ва C=S гуруҳининг олтингугурт (-0.387) атоми эканлиги аниқланди. Ушбу атомлар локаллашган зарядларнинг тахминан тенг қийматларига эга. Бензол ҳалқасидаги ўринбосар атомларида эффектив манфий заряднинг юқорилиги ҳамда бензол

ҳалқасидаги OH^- ва NO_2^- гуруҳларнинг кислород атомларида ЮБКМОнинг локализациясининг деярли йўқлиги сабабли, гидроксид-радикал ва нитрогуруҳдаги кислород атоми энг катта манфий қийматга эга бўлса ҳам, ушбу гуруҳлар орқали координацияланишни осонлаштирмайди (1-жадвал).

1-жадвал

Лиганд ўринбосарларини электродонор атомлари ва оксадиазолин ҳалқасининг донор атомларида ҳисобланган электрон зичликлари

| Лиганд | Ўринбосар | | | Оксадиазолин ҳалқаси | | | |
|--------|-----------------|----------|------------------|----------------------|--------|--------|--------|
| | | | | -NH (C) | = O | = S | =N(N) |
| PM6 | | | | | | | |
| L^1 | - OH | - I, +M | -0.503 | -0.372 | -0.304 | -0.387 | -0.238 |
| L^2 | - J | - I, + M | -0.090 | -0.370 | -0.313 | -0.386 | -0.243 |
| L^3 | - NO_2 | - I, - M | -0.442 -0.441 | -0.370 | -0.305 | -0.361 | -0.219 |

Шунингдек, манфий заряд оксадиазолин ҳалқасининг кислород атомида (-0.304; -0.313; -0.305) йиғилган. Бироқ, манфий заряд қийматлари ва ЮБКМОнинг локализациясини таққослаб потенциал координациялаш марказлари яқинидаги қўшни атомлар мавжудлигига ҳулоса қилишимиз мумкин. Лиганд молекулаларида эҳтимоллиги юқори бўлган координациялаш марказлари олтингугурт ва азот атомларида бўлади, уларнинг манфий заряди (мос равишда -0.387; -0.361 ва -0.372; -0.370 эВ) нисбатан юқори қийматга эга. Агар гидроксогуруҳи ва нитрогуруҳларнинг кислород (O) атомлари қандайдир стерик таъсир кўрсатиши мумкинлигини ҳисобга олсак, олтингугурт атоми орқали лиганднинг координация кетиш эҳтимоли ортади деб тахмин қилишимиз мумкин.

Ҳисоблашларнинг кўрсатишича, бензол ҳалқаси оксадиазолин ҳалқасининг электрон донор атомларига турлича таъсир қилади. Ўринбосарларнинг эффективлигини таҳлил қилганда, шуни инобатга олиш керакки, OH^- ва J гуруҳлари биринчи турдаги ўринбосарлар бўлгани учун электродонорлик хоссаларини намоён қилиб бензол ҳалқасида электрон зичликни оширади. Натижада L^1 лигандида ЮБКМОнинг копланарли π -ароматик система ва оксадиазолин ҳалқаси билан кучсиз қопланиши сабабли гидроксо гуруҳидаги кислород атомининг эффектив зарядланиши нисбатан юқори бўлади. Шуниси эътиборга лойикки, I-турдаги ўринбосар ҳисобланган J гуруҳи электрон қабул қилувчи хусусиятга эга бўлган гидроксил гуруҳидан фарқ қилиб, нисбатан кичик манфий заряд қийматига эга. Кучли манфий индукцион эффектига (-I) қарамасдан, электроманфий ҳисобланган галоген атомининг таъсири бензол ҳалқасидаги электрон зичликни пасайтиради. J гуруҳининг мусбат мезомер (+M) эффекти унинг манфий индукцион (-I) эффектидан кучлилиги сабабли галогенга нисбатан o- ва n- углерод атомларининг электрон заряди ЮБКМО нинг тегишли локализацияси билан ортишига олиб келади. Оксадиазолин ҳалқасининг потенциал координацион марказларига кучли манфий индукцион эффект (-I) ва кучли манфий мезомер эффект (-M) га NO_2^- гуруҳ кучлироқ таъсир кўрсатади. Натижада N ва S атомлари электрон зарядлари мос равишда -0,370 ва -0,361 гача камаяди.

Квант-кимёвий ҳисоблашлар натижаларига асосланиб лигандларни оксадиазолин ҳалқасидаги электрон зарядини камайтириш қобилиятига кўра

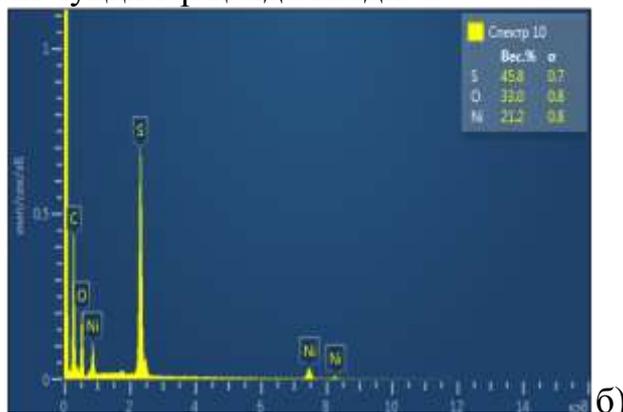
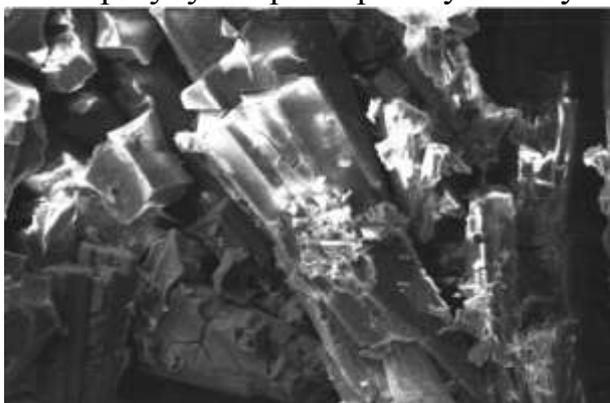
қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин: $L^3 > L^1 > L^2$. Бу қатор ўринбосарларнинг электрон эффективликларини йиғиндисини ифодаловчи қаторга ҳам мос келади: $\text{NO}_2^- > \text{OH}^- > \text{J}^-$.

Минимал ҳосил бўлиш иссиқлиги принципига асосланиб, лигандлар ва улар ҳосил қилган комплексларнинг тузилиши, координацион тугун геометрияси, валент бурчаклари, боғ узунликлари ва атомларда заряд тақсимотлари ҳисобланди. Металл комплексларидаги потенциал координациялаш марказларини энергиялари аниқланди.

Лигандларнинг турли хил металллар билан (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn) моно- ва бидентат боғланишидаги ҳосил бўлиш иссиқликлари турли вариантдаги координациялашув қиймати жиҳатидан фарқ қилади. Юқори эҳтимоллик билан бир вақтнинг ўзида бир неча координацион марказларнинг ҳосил бўлиши тасдиқланди. Шунга кўра, турли электронодонор атомлар ва 3d-металл атомлари орқали боғланиш турининг ўзгариши билан ҳосил бўлиш иссиқлигининг сезиларли даражада ортиши кузатилди. Шу билан бирга ҳисоблашлар шуни кўрсатдики, энергетик жиҳатдан қулай вариантдаги комплексларни ҳосил бўлиши протонланган азот ва олтингугурт иштирокида боради. Ҳар учала вариантдаги L^1 - L^3 лигандларнинг назарий моделларида монодентат (S-, N- моно (70%) ёки N-моно (<1%)) ва бидентатли (S-, N- би (29%)) координациялаш қобилиятини намоён қилади.

Шундай қилиб, РМ-6 усули билан квант-кимёвий ҳисоблаш асосида комплекс ҳосил бўлиш реакциясида, лигандлар комплекс ҳосил қилувчи ионлар билан тион ўринбосаридаги олтингугурт атоми ва оксадиазолин ҳалқасидаги азот атоми билан координацияланиши металл ионининг электрон конфигурациясига ва ацидолигандларнинг стерик таъсирига боғлиқ деган хулосага келиш мумкин.

Комплексларни таҳлил қилишда сканерлаш электрон микроскопи – энергия дисперсион таҳлил (СЕМ-ЭДТ) усуллари, ҳозирги кунда юқори маълумот олиш ва тадқиқот натижаларининг ишончилигини ошириш ҳамда аниқ илмий ва технологик муаммоларни ечишда кенг қўлланилмоқда. Олинган комплекс бирикмалардаги азот, олтингугурт ва металл миқдорлари СЕМ-ЭДТ ёрдамида аниқланди (1-расм). СЕМ-ЭДТ натижаларига кўра, органик лигандларни металл ионлари билан комплекс ҳосил бўлиши ва лигандларнинг микро тузилишини ўзгариши билан биргаликда, металл ионлари учун характерли бўлган кўп сонли чўққилар қайд этилди.



1-расм. $[\text{NiL}_2(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ комплекс бирикмасининг микроструктураси (а) ва СЕМ-ЭДТ маълумотлари (б)

Лигандларни координацион марказларининг марказий атомга боғланиш хусусиятини аниқлаш учун 3d-металл тузларини L^{1-3} лигандлари билан синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ-спектрлари олинди.

L^1 лиганднинг $Co(II)$ хлоридли комплексининг ИҚ-спектрида оксадиизолин ҳалқасининг $C=N$ гуруҳи ассиметрик валент тебранишларига тегишли характерли ютилиш чизиғи 1637 см^{-1} да, симметрик валент тебранишлари эса 1579 см^{-1} соҳасида кузатилди. 1502 см^{-1} соҳада $C-O$ гуруҳининг валент тебранишларига тўғри келадиган ютилиш чизиқлари кузатилди. 1146 см^{-1} соҳада $=N-N-$ боғининг валент тебранишлари аниқланди. Комплекс таркибида сув молекулаларини мавжудлиги $O-H$ гуруҳининг валент ва деформацион тебранишларига хос бўлган 3546 ва 1640 см^{-1} соҳасидаги тебранишларнинг кенг чизиқлари билан тасдиқланди. Эркин L^1 лигандининг ИҚ-спектридан фарқли равишда 662 см^{-1} қуйи частотали соҳаларда $S-M$ боғининг валент тебранишларига жавоб берадиган янги кенгайган ютилиш чизиғи кузатилди.

Комплексларнинг ИҚ спектри билан эркин L^2 лигандининг ИҚ-спектрининг солиштириш таҳлили шуни кўрсатдики, юқори частотали $\sim 51-14\text{ см}^{-1}$ соҳасида $C=S$, $C=N$, $C-O-C$ боғларининг тебранишларида ютилиш чизиғининг ҳолати эркин лиганднинг спектридаги ҳолати билан солиштирилганда аҳамиятли ўзгаришларга учради. $Cu(II)$ ацетати билан L^2 комплексининг ИҚ-спектрида оксадиазолин ҳалқасининг $C=N$ гуруҳини ассиметрик валент тебранишларига тегишли характерли ютилиш чизиғи 1431 см^{-1} да, симметрик валент тебранишлари эса 1296 см^{-1} соҳада аниқланди.

L^3 лиганд иштирокидаги спектрларда $C-O$ гуруҳининг валент тебранишларига хос бўлган ютилиш чизиқлари $1655-1577\text{ см}^{-1}$ соҳаларда кузатилди. Комплекс бирикмаларда эркин L^3 лигандининг ИҚ-спектридан фарқли равишда, қуйи частоталар соҳасида $700-726\text{ см}^{-1}$ да $S-M$ боғини валент тебранишларига хос бўлган кенгайган янги ютилиш чизиғи кузатилди ва $478-544\text{ см}^{-1}$ да эса $N-M$ боғини валент тебранишларига хос бўлган янги чизиқлар пайдо бўлди.

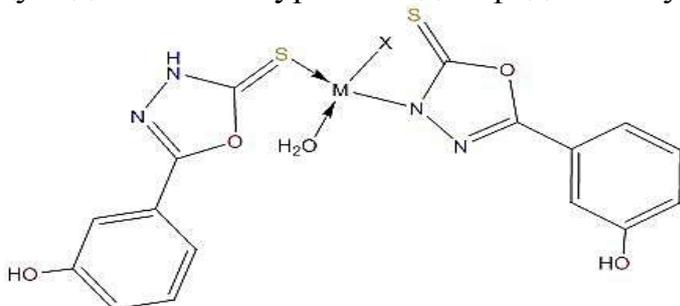
Барча синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг ИҚ-спектрларини таҳлилидан қуйидаги хулосалар қилинди: лигандларнинг комплекс ҳосил қилувчига координациялашуви тион гуруҳидаги олтингугурт ва имино гуруҳдаги азот атомлари орқали юзага келиб, $>C=S$ ва $>N-N$ гуруҳларини тебранишларига хос бўлган ўзгаришлар тасдиқлади. Барча ацидолигандлар уларнинг тузилишидан қатъий назар комплексларнинг ички сферасида жойлашиб, тетраэдрик тузилишдаги аралаш лигандли нейтрал комплексларни ҳосил қилиши аниқланди.

L^1 лигандининг ПМР-спектрида ўрта майдон соҳасида 7.45 , 7.60 , 7.85 ва 7.90 м.у. да 1,3-алмашинган ароматик ҳалқанинг CH -гуруҳига тегишли 4 та протон интенсивлигидаги интенсив сигналлар қайд этилди. Кучсиз майдон соҳа 8.2 м.у. да иминогуруҳ протонининг $1H$ интенсивликдаги синглет сигнали кузатилди. Кучли майдон соҳасидаги марказлари 2.70 ва 2.89 м.у. даги эритувчи протонларига тегишли бўлган иккита синглет сигналлар кузатилди. $Zn(II)$ ацетатининг L^1 билан комплексининг ПМР-спектрида эркин лиганднинг ПМР-спектридан фарқ қилади. Ароматик ҳалқадаги метилен гуруҳларини мультиплет сигналлари кучсиз майдон соҳасига бироз сурилган бўлиб, $\delta 7,50-7,65$ ва $\delta 7,80-7,94$ м.у. да намоён бўлди. Ацетатли

ацидолиганднинг CH_3 гуруҳи протонлари кучли майдон соҳасида δ 1,89 м.у. да синглет сигналини намоён қилди. Лиганд молекуласидаги водород сақлаган барча функционал гуруҳларга алоқадор сигналларининг кучсиз майдон соҳасига сурилиши, шунингдек ацетатли ацидолиганднинг протонларига хос янги сигналнинг пайдо бўлиши комплекс ҳосил қилувчи ионга координациялашувдан далолат беради.

Синтез қилинган комплексларда лигандлар табиатининг электрон ўтишларга таъсирини ўрганиш ва Co(II) , Ni(II) , Cu(II) ионларининг оксидланиш даражасини ҳамда фазовий жойлашишини аниқлаш учун комплекслар кукунларини диффуз қайтаришнинг электрон спектрлари олинди. Маълумки, $3d^9$ электрон конфигурацияли мис(II) иони ососий ҳолатда беш каррали тақсимланган 2D терм билан ифодаланади. Мис(II) ионлари учун лигандлар хоссаси ва сонига боғлиқ ҳолда ўзига хос электрон d-d ўтишли октаэдрик (O_h), текис квадратли (D_{4h}), тетраэдрик (T_d), квадрат–пирамида (C_{4h}) ва тригонал–бипирамида (D_{3h}) шаклларида белгиланиши мумкин. Системанинг икки каррали тақсимланган асосий ҳолатдаги (2E_g) симметрик конфигурацияси бекарор ва мис(II) ионларининг сохта тетраэдрик комплексларининг барқарорлигига олиб келувчи Ян-Теллер эффекти пайдо бўлиши сабабли тетрагонал бузилишларга учрайди. Тетраэдрнинг аксиал чўзилишининг чегаравий ҳолати аксиал лигандлар билан ўзаро таъсирга кирмайдиган Cu^{2+} катионларини текис квадратли координацияси ҳисобланади. Мис(II) ионларининг L^3 билан комплексининг ДҚЭС да L^3 лигандининг олтингугурт ва азот атомлари билан тетраэдрик координациясидаги Cu^{2+} нинг d-d ўтишларига тўғри келадиган 14598, 17762 ва 28089 cm^{-1} соҳаларда учта чизик кузатилди. 28089 cm^{-1} соҳадаги чизик текисланган молекула учун ютилишнинг эгилувчан чизиги катта энергиялар томонга силжиш сабабли ҳосил бўлган бўлиши мумкин. Шундай қилиб, Cu(II) комплексининг кукунини диффуз қайтарувчи электрон спектри натижалари таҳлил қилинганда куйидагиларни хулоса қилиш мумкин: аниқланган ютилиш чизиклари лигандларнинг кучли майдони сабабли координацион полиэдр сиқилиш даражасига мос равишда текис структура йўналишида катта частоталар томонга силжийди, бунинг натижасида Cu(II) комплексининг текисланган тетраэдрик – сурилган структураси ҳосил бўлди.

Спектроскопик тадқиқотлар натижаларига асосан мисол тариқасида L^1 лиганд иштирокидаги металлокомплекс бирикмаларининг тузилишини куйидаги смеха кўринишида ифодалаш мумкин:



бу ерда: $M - \text{Mn(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ ва Zn .

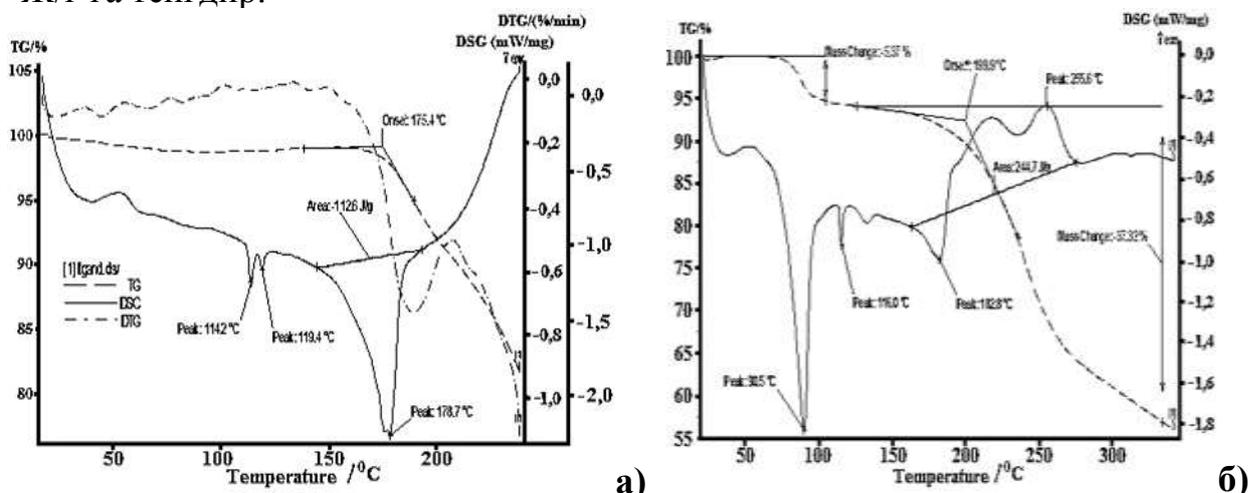
$X - \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$

Лигандлар ва уларнинг металлокомплекслари таркибини тузилиш хусусиятларини рентгенфазавий таҳлил ёрдамида ҳам таҳлил қилинди. Рентгенограммаларни таҳлилида олинган маълумотлар синтез қилинган

комплекслар кристаллографик маълумотлар базасида учрамайдиган ўзига хос хусусиятларга эга эканлигини кўрсатди. Жумладан, лиганд L^2 дифрактограммасида 2θ 16,12 град. (84,48 %), 23,52 град. (83,62 %), 27 град. (100 %), 27,96 град. (95,69 %) да чўққилар кузатилди. Лиганд L^2 дан фарқли равишда унинг комплекси $[CuL^2_2Cl \cdot H_2O]$ да 2θ 19,6 град. (96 %) ва 29,0 град. (100 %) да нисбатан интенсив чўққилар кузатилди. Комплексларнинг рентгенограммаларини тегишли ацидолигандлар билан таққослаганда L^{1-3} лигандлар асосидаги турли металл тузларининг барча комплекслари изоструктур эканлиги аниқланди.

Шунингдек, олинган комплекс бирикмаларнинг термик барқарорлиги ва таркибини аниқлаш мақсадида дифференциал термик таҳлили ўтказилди.

Мисол учун, лиганд L^3 нинг термограммасида 20-390^oC оралиғида 114,2 ва 119,4^oC да масса ўзгаришисиз иккита эндоэффект кузатилди (2а-расм). Биринчи эндоэффект метакристалл ҳолатдан барқарор кристалл ҳолатга полиморф ўтиш билан боғлиқ фазавий ўтишга мос келди. Иккинчи эффект эса намунанинг суюқланиши билан изоҳланади. 175^oC дан юқори ҳароратда (T=178,7^oC) намунанинг 1,5 %/мин тезлик билан парчаланиши юз берди. Парчаланиш энтальпияси ΔQ 112,6 Ж/г га тенг бўлиб эндотермик жараён содир бўлди. Дифференциал термик таҳлил давомида 20-400^oC оралиғида $[NiL^3_2Cl \cdot H_2O]$ комплекс бирикмасининг ўзгариши кузатилди (2б-расм). Бунда иккита босқичда масса ўзгариши аниқланди. Биринчи босқич – 85-95^oC ($\Delta m = -5,37\%$) сув молекуласининг йўқотилишига мос келди. Иккинчи босқич ($\Delta m = 37,32\%$) 199-400^oC оралиғида намунанинг парчаланишига мос келди. ДСК эгри чизигидаги биринчи тебраниш 90,5^oC да сув молекуласининг ажралишига мос келса (жараён энтальпияси $\Delta Q = -155,2$ Ж/г), иккинчи тебраниш эса 116^oC да кузатилди (жараён энтальпияси $\Delta Q = -5$ Ж/г). Шунингдек иккита тебраниш 182,8^oC да эндотермик эффектга ва 255,6^oC да экзотермик эффектга мос келди. Парчаланишнинг умумий энтальпияси 244,7 Ж/г га тенгдир.



2-расм. Лиганда L^3 ва унинг $NiCl_2$ билан комплексини термограммалари

Барча комплекс бирикмалар учун термик таҳлил натижаларини умумлаштириш шуни кўрсатадики, бу комплексларнинг термик парчаланиши молекуланинг органик қисмини бир вақтнинг ўзида ёниш, парчаланиш маҳсулотларини оксидлаш ва металл оксидларини ҳосил қилиш билан тузни

парчалаш жараёни бир неча босқичда бир хил ва босқичма-босқич давом этади. Лигандлар билан металл комплексларини термик парчаланиши кўйидаги кетма-кетликда камайиб боради: $Mn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cu(II) > Zn$.

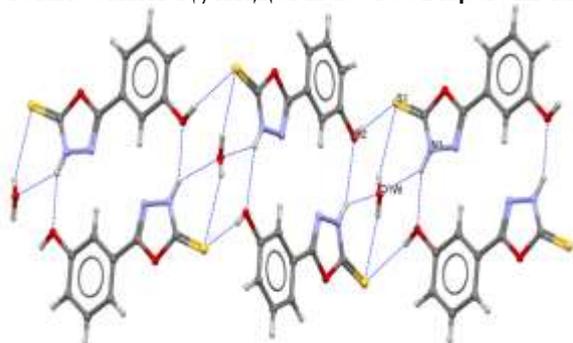
L^1 лиганднинг рентген структуравий таҳлили (2-жадвал) ўтказилди ва тузилишни аниқлашдан олинган маълумотлар Кембриж кристаллографик маълумотлар базасига жойлаштирилди. 2-жадвал натижаларига кўра, L^1 лиганди 293 К (20⁰С) ҳароратда молекуляр массаси 406,43 г/молга тенг бўлган $C_8H_6N_2O_2S \cdot 0,5H_2O$ ёки $2(C_8H_6N_2O_2S) \cdot H_2O$ таркибли кристаллогидрат кўринишида бўлади. Лиганд таркибида кристаллизацион сув ва электронодонор гуруҳларининг мавжудлиги водород боғларнинг пайдо бўлишига олиб келади ва унинг структурасининг барқарорлигини изоҳлайди. Водород боғлари нафақат молекулалараро, балки ички молекуляр таъсирлар натижасида юзага келади (3-расм).

2-жадвал

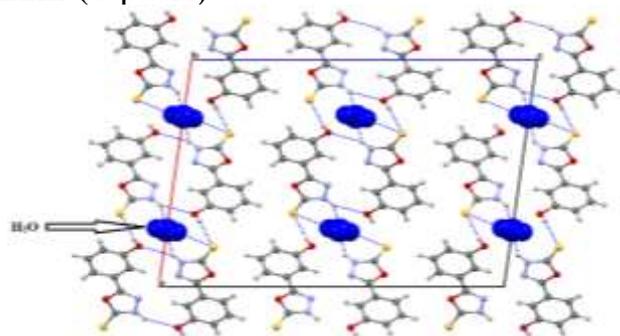
L^1 лигандининг кристаллографик маълумотлари ва структурасини деталлари

| Кўрсаткич | Қиймати | Кўрсаткич | Қиймати |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Формула | $2(C_8H_6N_2O_2S) \cdot H_2O$ | Кристал ўлчами, мм | 0.38 x 0.28 x 0.22 |
| Молекуляр масса | 406,43 | $T, ^\circ K$ | 293 |
| Сингония | Моноклин | θ^0 бўйича сканер. сох. | 4.0, 76.1 |
| Фазовий гуруҳи | I2/a (№15) | h,k,l интервали | -18: 20 ; -4: 5 ; -27: 27 |
| a, Å | 16.3881(12) | Жами рефлекс | 5850 |
| b, Å | 4.6912(3) | Мустақил аксланиш. | 1767 |
| c, Å | 22.4928(18) | $R_{\text{инт}}$ | 0,061 |
| α, β, γ , град. | 90, 97,512(7), 90 | Мувофиқлик сифати | 1.04 |
| V, Å ³ | 1714.4(2) | D, г/см ³ | 1.575 |
| Z | 4 | $\mu(CuK\alpha)$, мм ⁻¹ | 3.173 |

L^1 лиганди водород боғлари ҳосил бўлишида тетрадентат агент сифатида намоён бўлади. Бунда амалий жиҳатдан деярли барча потенциал электрон донор гуруҳлар (-OH, =S ва -NH) жалб этилади. Такдим этилган схемадан кўриш мумкинки (3-расм), молекулалараро водород боғларининг ҳосил бўлишида қатнашган олтингугурт ва азот атомлари транс-ҳолатда жойлашган бўлиб, бу эса энергиянинг минималлашувига ҳамда ўз навбатида системанинг барқарорлашувига олиб келади. Рентгенструктуравий таҳлил натижаларига кўра $2(C_8H_6N_2O_2S) \cdot H_2O$ кристаллогидратининг кристалл ячейкасини кўйидагича тасвирлаш мумкин (4-расм):



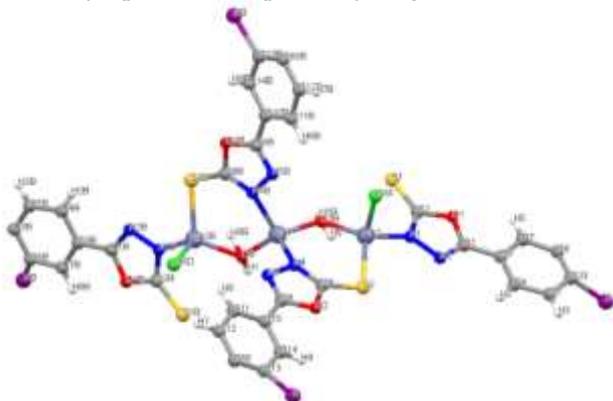
3-расм. $2(C_8H_6N_2O_2S) \cdot H_2O$ молекуласидаги водород боғлар системаси



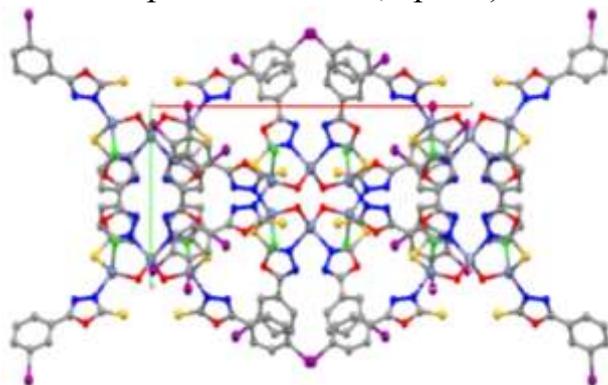
4-расм. $2(C_8H_6N_2O_2S) \cdot H_2O$ молекуласини тахлами (упаковкаси)

Тадқиқот давомида 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионнинг (L^2) рух хлоридли янги монокристалл комплекс бирикмаси синтез қилинди. Кристал тузилишдаги комплекс молекулаларининг ўзаро жойлашуви 5 ва 6

расмларда келтирилди. Комплекс кўп ўлчовли массив қатор бўлиб, координация марказларида Zn нинг учта ядродан иборат бўлимларидан ташкил топган. Моноклиник элементар ячейканинг асимметрик қисмида Zn иони, сув молекуласи, хорид аниони ва лигандлар жойлашади (5-расм).



5-расм. Рух хлориднинг L^2 билан учядроли полимер комплексининг тузилиши



6-расм. $[ZnL^2Cl \cdot H_2O]$ кристалл тузилишини молекуляр тахлами (упаковки)

Қизиғи шундаки, Zn ионлари турли хил координациялаш соҳаларига эга. L^2 билан рухнинг уч ядроли полимер комплексининг шифрланган тузилишида иккинчи тартибли ўқда жойлашган Zn(1) рух ионларидан бири иккита оксадиазолин гуруҳи ва сув молекулалари ҳамда хлорид ионидан иборат иккита кўприк орқали координацияланади. Олинган ZnN(2)O(2) тетраэдрик координацияси O(3A)-Zn(1)-O(3) 117,74 Å (9) бурчагига эга бўлган (6-расм) аниқ сезиларли сурилишларни намоён қилади. Қўшни Zn (2) иони атрофида тўрт хил турли функционал гуруҳлар билан боғланганлиги кристалл структура кайд этилган. Улар орасида битта хлорид иони, битта оксадиазолин, сув молекуласи ва олтингугурт донор атоми билан боғланганлигини кузатиш мумкин. Ушбу кристалл структурада O(3)-Zn(2)-N(1) нинг бурчаги 123,67 Å(7) га тенг бўлган сурилган тетраэдрик шаклдалиги (ZnNCISO) кузатилди. Шундай қилиб, уч координацияли Zn тетраэдри сув молекулалари орқали кўприк ҳосил қилиб уч ядроли бирлик билан мустаҳкам боғланган. Натижада қатламли тузилиш ҳосил бўлиб, унда Zn-O ва Zn-S- ва Zn-Cl кўприклари кристалл таркибидаги молекулаларнинг тўпламини барқарорлаштиради.

L^1 , L^2 , L^3 лигандлари билан Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) хлоридлари, нитратлари ва ацетатларини бирикишидан ҳосил бўлган барча комплексларнинг спиртли эритмадаги барқарорлик константалари фотометрик усулда аниқланди (3-жадвал). Ўрганилган системалар учун ютилиш спектрлари олинди. Эритмаларни тўлқин узунлигининг нур ютилиш максимумлари аниқланди. Комплексларнинг барқарорлик константалари Бабко усули билан ҳисобланди. Олинган тадқиқот натижаларига асосан, комплекс бирикмаларнинг барқарорлик қатори тузилди ва комплексларнинг барқарорлиги Mn(II)<Co(II)<Ni(II)<Cu(II) қаторда ортиб бориши аниқланди. Барқарорлик константаларини қийматларини таққослаш шуни кўрсатадики, ўрганилаётган лигандлар билан мис(II) ионларини комплекслари учун барқарорлик константалари бошқа металл ионларини комплексларига нисбатан юқори бўлиши ва бу олинган натижалар эса Ирвинг-Вильямс қаторининг қонуниятларига мос келиши аниқланди.

Бабкониинг суюлтириш усули билан L^1 , L^2 ва L^3 комплексларининг барқарорлик константаларини аниқлаш натижалари

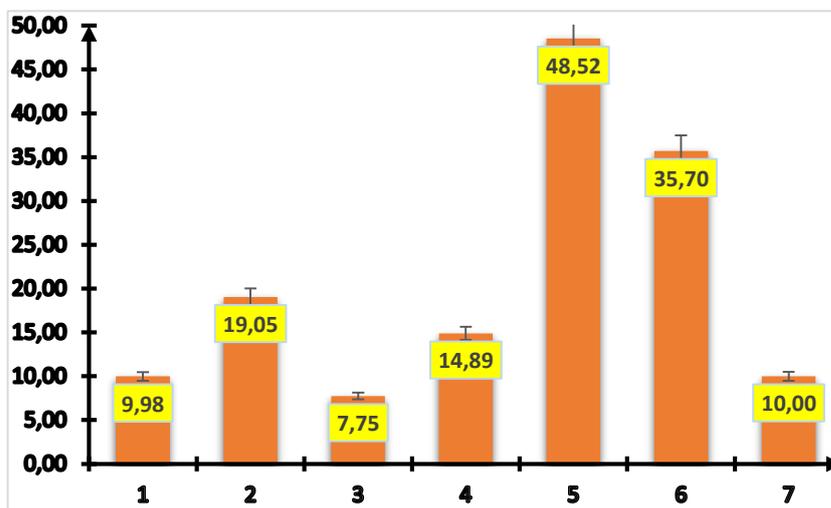
| № | Комплекс | $C_1 \cdot 10^{-5}$ | A_1 | $C_2 \cdot 10^{-5}$ | A_2 | $K_{\text{бар.}(ML^n)}$ | $\lg K_{\text{бар.}(ML^n)}$ |
|---|---------------------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|-------------------------|-----------------------------|
| 1 | $[MnL^1_2Cl \cdot H_2O]$ | 9,18 | 0,114 | 4,59 | 0,048 | $9,33 \cdot 10^4$ | 4,97 |
| 2 | $[MnL^1_2(NO_3) \cdot H_2O]$ | 9,18 | 0,180 | 4,59 | 0,084 | $6,94 \cdot 10^5$ | 5,84 |
| 3 | $[MnL^1_2(CH_3COO) \cdot H_2O]$ | 9,18 | 0,196 | 4,59 | 0,092 | $8,6 \cdot 10^5$ | 5,93 |
| 4 | $[CoL^2_2Cl \cdot H_2O]$ | 6,56 | 0,110 | 3,28 | 0,062 | $2,19 \cdot 10^5$ | 5,34 |
| 5 | $[CoL^2_2(NO_3) \cdot H_2O]$ | 6,56 | 0,128 | 3,28 | 0,072 | $2,37 \cdot 10^5$ | 5,37 |
| 6 | $[CoL^2_2(CH_3COO) \cdot H_2O]$ | 6,56 | 0,136 | 3,28 | 0,060 | $2,68 \cdot 10^5$ | 5,42 |
| 7 | $[CuL^3_2Cl \cdot H_2O]$ | 8,96 | 0,198 | 4,48 | 0,096 | $4,00 \cdot 10^7$ | 7,60 |
| 8 | $[CuL^3_2(NO_3) \cdot H_2O]$ | 8,96 | 0,186 | 4,48 | 0,094 | $3,39 \cdot 10^8$ | 8,53 |
| 9 | $[CuL^3_2(CH_3COO) \cdot H_2O]$ | 8,96 | 0,246 | 4,48 | 0,124 | $6,3 \cdot 10^8$ | 8,80 |

Бундан ташқари, ацидолигандлар табиатининг барқарорлик константалари қийматига таъсири солиштирилганда ҳам мис(II) ацетатли комплекслар бошқа металлларнинг нитратли ва хлоридли ацидолигандларга нисбатан барқарор эканлиги аниқланди. Ацидолигандларни таъсири таҳлил қилинганда, $Cl^- < NO_3^- < CH_3COO^-$ қаторида комплекс бирикмаларнинг барқарорлигини ортиб бориши кузатилди.

Гетероциклик лигандлар (L^{1-3}) ёки ўринбосарлар ($\Gamma < OH^- < NO_2^-$) табиатининг барқарорлик константаларига таъсирга келсак, $L^2 < L^1 < L^3$ ($\Gamma < OH^- < NO_2^-$) тартибда ортиб бориши аниқланди. Комплекс бирикмаларнинг тузилиши ва барқарорлигига комплекс ҳосил қилувчи лиганд ўринбосарларидаги энергия сатҳини парчаланиш хусусияти таъсир қилади. Эркин атом ёки ион ҳолатида d-орбиталларни битта ёки бир нечта энергетик сатҳлари бир хил бўлади. Аммо лигандлар электростатик майдонининг таъсири марказий иондаги d-орбиталларнинг энергия сатҳининг бўлинишига олиб келади ва бўлиниш қанча катта бўлса (худди шу комплекс ҳосил қилувчи ион билан) лигандлар ҳосил қилган майдон кучлироқ бўлади. Тадқиқот натижалари L^3 лиганд яъни 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион билан ҳосил қилинган комплекс бирикмаларда барқарорлик константаларини юқори бўлишини, лиганд ўринбосарларидаги энергия сатҳининг бўлиниш хусусиятини таъсири исботлади.

Синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг антиоксидантлик фаоллигини аниқлаш мақсадида, 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион ва унинг Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn тутган комплекслари модел препаратлар сифатида танлаб олинди (7-расм). Синтез қилинган бирикмаларнинг антиоксидантлик фаоллиги *in vitro* адреналинни автоматик оксидланишига тўсқинлик қилиш қобилиятига қараб баҳоланади ва кислороднинг актив ҳолатда шаклланишини олдини олади. Диаграммада (7-расм) келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, ўрганилган препаратлар орасида $[MnL^3_2Cl \cdot H_2O]$ (CP-1) препарати анча самарали таъсирга эга.

Мазкур комплекс бирикма шартли равишда CP-1 препарати деб номланди ва 2018-2019 йилларда Тошкент вилояти Оққўрғон туманидаги фермер хўжаликлари майдонларида олиб борилган тадқиқотлар натижасида унинг ғўза ва буғдой ривожланишининг барча босқичларига таъсир кўрсатувчи стимуляторлик хусусияти борлиги аниқланди.



7-расм.
 Препаратларнинг антиоксидантлик фаоллигини аниқлаш натижалари (%).
 (1 - L³, 2 - [NiL³Cl·H₂O], 3-[ZnL³₂(CH₃COO)·H₂O], 4 - [CoL³₂Cl·H₂O], 5 - [MnL³₂Cl·H₂O], 6 - кварцитин, 7 - гликозид)

“Қобул Ағзам Файз” ва “Қувват” фермер хўжаликларидида СР-1 препарати 0,1 % ли сувли эритмаси билан 10 гектар майдонга буғдойнинг («Краснодар» ва «Таня» навлари) униш даврида ва 0,5 % ли сувли эритмаси буғдойнинг вегетация даврида ишлов берилди. Натижада буғдойнинг униб чиқиши 1–2 кунга тезлашганлиги, буғдой донининг етилиши 8–10 кунга қисқарганлиги, ҳосилдорлик 15–20 % га ошганлиги ва стимулятор модда ҳисобига бўлган иқтисодий самарадорлик 14 600 000 сўмни ташкил этганлиги аниқланди.

“Қобул Ағзам Файз” ва “Қувват” фермер хўжаликларидида СР-1 нинг 0,1 % ли сувли эритмалари 12,5 гектар майдонга чигитнинг униш даврида ва 0,5 % ли сувли эритмалари пахтанинг вегетация даврида ишлов берилди. Натижада пахтанинг шоналаши ва гуллаши 2–4 кунга тезлашганлиги, пахтанинг очилиши 6–9 кунга қисқарганлиги, ҳосилдорлик 24–32 % га ошиб, ўсимликдаги сувнинг транспирация жараёни 14–18 % га камайганлиги аниқланди. Ушбу ҳолатда суғориш жараёни ҳам бир мартага камайиб, илдиз орқали тупроқдаги фойдали микроорганизмлар ҳисобланган аммонификатор, бацилла ва олигатроп каби микроорганизмлар сони ошиб, полифункционал таъсир кузатилди. Агрокимёвий тадқиқотлар асосида қишлоқ хўжалиги ўсимликлари учун [MnL³Cl]·H₂O комплекс бирикмасининг стимуляторлик хоссаси аниқланди, бу эса комплекс бирикма таркибида бир вақтнинг ўзида биометалл ва биолиганднинг мажудлиги ҳисобига вужудга келадиган синергетик эффект туфайли содир бўлишига боғлиқлигини исботлади.

Ўзбекистон Республикаси Давлат Кимё комиссияси томонидан ружсат этилган “ЭНТОЖЕАН” стимулятори билан солиштирилганда, юқоридаги олинган кўрсаткичлар фермер хўжаликларидан олинган синов далолатномалари асосида СР-1 препаратининг эталонга нисбатан 5–10% га самарали эканлигини тасдиқлади. СР-1 препарати пахта ва буғдой экинлари учун стимулятор сифатида тавсия этилди.

ХУЛОСА

1. Илк бор Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ва Zn каби 3d-металларнинг хлоридли, нитратли ҳамда ацетатли тузларини гетероциклик лиганд 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан 45 та янги комплекс бирикмалари синтез қилинди шунингдек, элемент, энерго-дисперсион, термик, рентгенфазавий,

- рентгенструктуравий таҳлил, электрон, ИҚ- ва ПМР спектроскопия усуллари ёрдамида уларнинг таркиби ва тузилиши тадқиқотидан гетероҳалқадаги олтингугурт ҳамда азот атомлари орқали монодентат координацияли сурилган тетраэдрик шаклдаги координацион бирикмалар ҳосил бўлиши кўрсатилди.
2. Кўпфункционал лигандларнинг электрон тузилиши квант-кимёвий ҳисоблашлар орқали таҳлил қилинди ва 3d-металл ионлари билан афзалроқ координацияга кириша оладиган марказлари аниқланиб, минимал ҳосил бўлиш иссиқлик принципига асосан лигандлар ва уларнинг комплекс бирикмалари учун координацион тугуннинг тузилиши, геометрияси, валент бурчаклари, боғ узунликлари ва атомлардаги зарядларнинг тақсимланиши ҳисобланди ва натижада металлокомплекс бирикмаларда координацион боғ ҳосил бўлишида полидентат лигандлар олтингугурт ва азот атомлари орқали монодентатликни намоён қилиши мумкинлиги тавсия этилди.
 3. Дастлабки лигандлар ва синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг термограммаларидаги эндо- ва экзоэффектларнинг ҳосил бўлиш сабаблари аниқланиб, термик деструкция маҳсулотлари идентификацияланди шунингдек, комплексларнинг термик парчаланиши молекуланинг органик қисмини ёниши билан биргаликда тузнинг парчаланиши, парчаланиш маҳсулотларининг оксидланиши ва металл оксидларининг ҳосил бўлиши каби бир хил бўлган бир неча босқичда ўтиши кўрсатилди.
 4. Комплекс ҳосил бўлишнинг фотометрик тадқиқоти ўтказилди ҳамда Бабко усули бўйича Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) хлоридлари, нитратлари ва ацетатларининг 1,3,4-оксадиазолин-2-тион ҳосилалари билан комплекс ҳосил бўлишининг барқарорлик константалари ҳисобланиб, комплекс бирикмаларнинг барқарорлигига ацидолигандларни таъсири $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$ қаторида, металл табиатининг таъсири $\text{Mn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$ қаторида, гетероҳалқали лигандлар таъсири $\text{L}^2 < \text{L}^1 < \text{L}^3$ ($\text{Г} < \text{OH}^- < \text{NO}_2^-$) қаторида ортиб бориши асослаб берилди.
 5. Илк бор рентгенструктуравий таҳлил усули ёрдамида 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидратининг тузилиши ички ва молекулалараро водород боғларнинг роли ҳамда 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионнинг рух хлоридли уч ядроли полимер комплекс бирикмасининг кристалл тузилиши исботланди ва комплекснинг геометрияси $[\text{ZnClONS}]$ сурилган тетраэдрик шаклда эканлиги аниқланди.
 6. Фитокимёвий тадқиқотлар асосида синтез қилинган комплексларнинг антиоксидантлик фаоллиги аниқланди ва уларнинг ичидан $[\text{NiL}^3_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ва $[\text{MnL}^3_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ энг юқори даражадаги фаолликка эгаллиги исботланди ва CP-1 $[\text{MnL}^3_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ препарати қишлоқ хўжалиги ўсимликлари учун стимулятор сифатида тавсия этилди.

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

РАЗЗОКОВА СУРАЙЁ РАЗЗАКОВНА

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ 3d-МЕТАЛЛОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ
ОКСАДИАЗОЛИНА**

02.00.01– Неорганическая химия

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

Ташкент – 2020

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.2.PhD/К172.

Докторская диссертация выполнена в Национальном университете Узбекистана.

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

| | |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Научный руководитель: | Кадирова Шахноза Абдухалиловна доктор химических наук, профессор |
| Официальные оппоненты: | Умаров Бақо Бафоевич доктор химических наук, профессор Даминова Шахло Шариповна доктор химических наук, доцент |
| Ведущая организация: | Институт общей и неорганической химии |

Защита диссертации состоится «___» _____ 2020 г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.03/30.12.2019. K.01.03 при Национальном университете Узбекистана. (Адрес: 100174, г. Ташкент, ул. Университетская, 4. Тел.: (998 71) 246-07-88; (998 71) 227-12-24, факс: (+99871) 246-53-21; 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

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

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2020 г.

(протокол рассылки №___ от «___» _____ 2020 г).

Х.Т. Шарипов
Председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

Д.А. Гафурова
Ученый секретарь Научного совета по
присуждению ученых степеней, д.х.н.

Н.А. Парпиев
Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
ученых степеней, д.х.н., профессор, академик

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии PhD)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире синтез комплексных соединений гетероциклических лигандов с 3d-металлами и определение их свойств имеют важное теоретическое и практическое значение. Систематическое варирование заместителей в исходных лигандах позволяет решать вопросы конструирования различных конфигураций комплексов и разработки способов направленного синтеза координационных соединений с заданным строением и свойствами. На сегодняшний день применение таких металлокомплексных соединений в качестве биологически активных соединений, антиоксидантов в медицине, стимуляторов в сельском хозяйстве, фотосенсибилизаторов, красителей, различных присадок, ингибиторов коррозии в различных промышленных отраслях способствует увеличению производительности.

В мире проводятся исследования по оптимизации условий синтеза эффективных биологически активных соединений и стимуляторов. В этой связи обоснование научных решений по теоретическим основам создания стимуляторов, сокращающих сроки вегетации растений, в частности, разработка оптимальных условий по синтезу металлокомплексных соединений ионов 3d-металлов с гетероциклическими полидендантными лигандами; определение их состава и свойств, механизма координации лигандов центральным ионом и природы образовавшейся связи между ними, физико-химических и биологических свойств синтезированных соединений являются важными задачами.

В нашей Республике в развитии сельского хозяйства достигнуты определенные успехи по созданию и внедрению в практику различных высокоэффективных, импортозамещающих, дешевых средств новых видов стимуляторов на основе местного сырья, обладающих способностью сокращать вегетационный период растений и стимулировать их рост. В Стратегии действия по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены важные задачи по «динамичному развитию сельскохозяйственного производства, дальнейшему укреплению продовольственной безопасности страны, расширению производства экологически чистой продукции, значительному повышению экспортного потенциала аграрного сектора». В связи с этим настоящая работа, направленная на разработку дешевых, обладающих способностью увеличить урожайность растений, сокращать сроки их созревания и времени транспирации воды, водосберегающих препаратов новых видов имеет особое значение.

Данное диссертационное исследование в определенной степени направлено на выполнение задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан в 2017-2021 годах» и Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

промышленности и повышению ее инвестиционной привлекательности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

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

Степень изученности проблемы. В мире широкоплановым исследованиям по синтезу, изучению состав, строения, термической стабильности, электронного строения, реакционной и биологической активности металлокомплексных соединений гетероциклических лигандов с ионами переходных металлов посвящены научные изыскания Балашовой О.Г., Цаплина Г.В., Сингх Р.К.П., Кузьминой Н.Е., Палкиной К.К., Пенланда Р.Б., Ray Т.Ф., Дурсун А.К., E.L.Piatnitski, Yuanyuan Xie, Aziz-ur-Rehmana, Othman A.A. и других известных ученых.

На сегодняшний день собрано большое количество информации по синтезу комплексных соединений на основе производных оксадиазолов химическими и электрохимическими методами. В этом направлении заслуживает особого внимания исследования таких ученых как Kido J., Pengfei N, Kavitha S., Shakir R.M., Zhou J.A., Khan M.S.Y., Кошелева В.Н., Балашова И.О., Страшнова П.В., Примерова О.В., Газизова Е.И., Анурова О.М.

В нашей республике по синтезу ряда биологически активных комплексных соединений, нашедших применение в медицине, сельском хозяйстве и других отраслях, работает научная школа под руководством академика Парпиева Н.А. научная группа проф. Шарипова Х.Т. проф. Умаров Б.В., проф. Шабилалов А.А. и проф. Азизов Т.А., проф. Ходжаев О.Ф., проф. Хакимов Х.Х. и их ученики. Вместе с этим, как показывает анализ открытых источников, несмотря на огромное количество экспериментальных данных по комплексам солей переходных металлов с гетероциклическими лигандами металлокомплексные соединения 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазолина мало изучены. В этой связи синтез комплексных соединений на основе 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона и определение их физико-химических и биологических свойств представляет особый научный интерес.

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

Целью исследования является синтез, определение строения и свойств металлокомплексных соединений солей Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn на основе производных 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона.

Задачи исследования: синтез металлокомплексных соединений солей некоторых 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона;

анализ состава, строения и свойств синтезированных соединений с помощью современных физико-химических методов, определение устойчивости комплексов в растворе;

расчет электронного строения, энергетических и геометрических параметров, а также реакционной способности комплексов 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона квантово-химическими методами;

оценка биологической активности и антиоксидантных свойств синтезированных новых соединений;

установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами новых комплексных соединений.

Объектами исследования являются производные 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона и их комплексные соединения с солями 3d-металлов – марганца(II), кобальта(II), меди(II), никеля(II) и цинка.

Предметом исследований являются состав, индивидуальность, физико-химические и биологические свойства комплексных соединений гетероциклических лигандов с 3d-металлами.

Методы исследования. В качестве методов исследования использованы элементный, энерго-дисперсионный (СЭМ-ЭДА), дифференциально-термический, рентгенофазовый, монокристалльный рентгеноструктурный анализ, электронная (ЭСДО), ИК- и ПМР-спектроскопия, современные квантово-химические вычисления и методы определения биоактивности.

Научная новизна исследований заключается в следующем:

впервые синтезировано 45 новых комплексных соединений Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона;

квантово-химическими методами выявлены геометрические и энергетические параметры, распределение зарядов на атомах, геометрия и реакционная способность лигандов и синтезированных соединений;

методами элементного, энерго-дисперсионного, дифференциально-термического, ИК- и ПМР-спектроскопии установлены индивидуальность синтезированных новых соединений, а также координация гетероциклических лигандов к ионам 3d-металлов в кристаллическом состоянии и растворах;

впервые установлена кристаллическая структуры $[2(C_8H_6N_2O_2S)] \cdot H_2O$ –5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидрата и нового комплексного соединения 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона с хлоридом цинка, в строении которого наблюдается искаженная тетраэдрическая геометрия $[ZnNClSO]$;

впервые определены константы устойчивости комплексообразования хлоридов, нитратов и ацетатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона и получен ряд возрастания констант устойчивости $Mn(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$, который соответствует закономерностям ряда Ирвинга-Вильямса;

впервые создан новый эффективный стимулятор для ускорения роста и повышения урожайности хлопчатника и пшеницы.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия синтеза комплексных соединений 3d-металлов таких, как Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона;

доказано пространственное строение и все кристаллографические показатели полученного соединения – 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион моногидрата, которые включены в международную кристаллографическую базу данных Cambridge Crystallographic Data Center;

установлена специфичность во взаимосвязи физико-химических свойствах (тип соединения, природа центрального иона, координация нейтральных и гетероатомных лигандов, биологическая активность) синтезированных новых комплексов и определены условия синтеза биологически активных соединений;

расчетом электронного строения и изучением термических свойств комплексных соединений определена их реакционная способность;

создан эффективный стимулятор, содержащий $MnL_2 \cdot 3Cl \cdot H_2O$, ускоряющий созревание и увеличивающий урожайность сельскохозяйственных растений.

Достоверность результатов исследования доказана такими современными исследовательскими методами как электронная, ИК- и ПМР-спектроскопия, рентгенофазный, элементный, энерго-дисперсионный, дифференциально-термический, монокристалльный рентгеноструктурный, биологический анализ и квантово-химические расчеты. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования состоит в определении оптимальных условий синтеза комплексных соединений хлоридов, нитратов и ацетатов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона, выделении в виде стабильных кристаллов моногидрата 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона и обогащении химии координационных соединений результатами и выводами о составе, строении, устойчивости и свойствах новых комплексных соединений металлов с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона, полученными при совокупности современных физико-химических методов исследования.

Практическая значимость результатов исследования заключается во включении кристаллографических данных моногидрата 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона в Кембриджскую международную базу данных и создание эффективного стимулятора роста и урожайности сельскохозяйственных растений.

Внедрение результатов исследования. На основе научных результатов по синтезу и определению физико-химических и биологических свойств новых биологически активных металлокомплексных соединений 3d-металлов с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона:

результаты рентгеноструктурного анализа моногидрата 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (Cambridge Structural Database, <https://doi.org/10.1107/S2414314619015323>, CCDC 1965447). В результате

выявлена возможность синтезировать и сравнительно характеризировать подобные соединения;

внедрен в практику стимулятор СР-1 на площадях фермерских хозяйств Ташкентской области (справка Министерства сельского хозяйства Республики Узбекистана 02/025-1824 от 16 августа 2019 года). В результате применения стимулятора СР-1 выявлена возможность сокращения сроков бутонизации и цветения хлопчатника на 2–4 дня, цветения на 6–9 дней, увеличения урожайности на 24–32 % и уменьшения времени транспирации воды в растениях на 14–18 %, а также ускорения прорастания пшеницы на 1–2 дня, сокращения срока созревания на 8–10 дней, увеличения урожайности на 15–20 %;

методика синтеза и результаты физико-химических исследований строения и свойств комплексных соединений были использованы в фундаментальном проекте ВА-ФА-Ф7-004 “Изучение влияния температуры на строение металлокомплексов биологических активных веществ” (справка 4/1255-193 Академии наук Республики Узбекистан от 21 января 2020 года). В результате выявлена возможность получения новых комплексов на основе 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона и определения их пространственного строения и свойств.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были доложены и обсуждены на 15 научно-практических конференциях, в том числе на 4 международных и 11 Республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 21 научных работ, из них 5 научных статей, в том числе 2 в Республиканских и 3 международных журналах, рекомендованных для публикации основных научных результатов диссертации доктора философии (PhD) Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Объём диссертации составляет 117 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

В первой главе диссертации «**Получение и свойства производных 1,3,4-оксадиазолинов и комплексных соединений на их основе**» рассмотрены литературные источники по синтезу, физико-химическим свойствам, биологической активности и сферам применения производных гетероциклических лигандов и комплексных соединений с их участием.

Раскрыты комплексные свойства 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона в качестве органического лиганда и перспективы их применения в медицине, электронике, сельском хозяйстве и других сферах.

Во второй главе диссертации **«Синтез комплексных соединений производных 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона с ионами 3d-металлов»** приведены характеристики использованных приборов и реактивов, подход к методам синтеза целевых соединений, методы получения производных 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона, их физико-химические свойства и биологическая активность.

В качестве синтеза целевых комплексов выбран дешевый и удобный метод синтеза из спиртовых растворов, не требующий дорогостоящих органических растворителей и отделения растворителей от продуктов реакций. Для этого к этанольным растворам хлоридных, нитратных и ацетатных солей 3d-металлов при постоянном перемешивании по каплям добавляли горячий спиртовый раствор производного 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона в соотношении 1:2. В качестве лигандов выбраны: 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион (L^1), 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион (L^2) и 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион (L^3). Образованную смесь нагревали в течение 1,5 часа, затем фильтровали в горячем виде и оставляли для кристаллизации. После нескольких суток осадок в виде цветных кристаллов отфильтровывали, несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе. Через несколько дней осадок в виде цветных кристаллов отделяли, несколько раз промывали этанолом и сушили на воздухе.

В третьей главе диссертации **«Физико-химическое исследование комплексных соединений производных 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона с 3d-металлами и их биологическая активность»** приведены результаты физико-химического анализа гетероциклических лигандов и их комплексных соединений с 3d-металлами совокупностью современных методов исследования, квантово-химических расчетов их структурных особенностей и биологическая активность, и возможности применения в практике новых комплексных соединений. С применением пакета программа Biovia Accelrys Materials Studio (полуэмпирический метод PM-6) определены электронное строение полифункциональных лигандов и их предпочтительные электронодонорные центры для координации с ионами 3d-металлов.

Анализ геометрического строения молекул лигандов L^1 - L^3 показал, что бензольное и оксадиазолинное кольца находятся в одной плоскости. Атомы серы расположены в одной плоскости с кольцом оксадиазолина, что способствует эффективному перераспределению электронной плотности и образованию сопряженной ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь). Анализируя значения зарядов и локализацию ВЗМО можно судить о том, что вероятными центрами координации с ионом металла в молекуле лиганда являются донорные атомы азота (N) (-0.372) оксадиазолинового кольца и серы C=S группы (-0.387). Эти атомы имеют приблизительно равные значения локализованных зарядов. Несмотря на высокую концентрацию эффективного отрицательного заряда на атомах заместителей бензольного кольца практически полное отсутствие локализации ВЗМО на атомах кислорода ОН

группы и NO₂⁻ группы в бензольном кольце не способствует координации через эти группы, несмотря на то, что кислород в гидроксид-радикале и нитрогруппе имеет наиболее высокое отрицательное значение (табл. 1).

Таблица 1

Рассчитанные электронные плотности на донорных атомах лигандов электродонорных атомов заместителей и оксадиазолинного кольца

| Лиганд | Заместитель | | | Оксадиазолинное кольцо | | | |
|----------------|-------------------|----------|------------------|------------------------|--------|--------|--------|
| | | | | -NH (C) | = O | = S | =N(N) |
| PM6 | | | | | | | |
| L ¹ | - OH | - I, +M | -0.503 | -0.372 | -0.304 | -0.387 | -0.238 |
| L ² | - J | - I, + M | -0.090 | -0.370 | -0.313 | -0.386 | -0.243 |
| L ³ | - NO ₂ | - I, - M | -0.442 -0.441 | -0.370 | -0.305 | -0.361 | -0.219 |

Также отрицательный заряд сконцентрирован на атоме кислорода O оксадиазолинного кольца (-0.304; -0.313). Однако, сравнивая значения отрицательных зарядов и локализацию ВЗМО при наличии соседних атомов вблизи потенциальных центров координации можно сделать вывод, что наиболее вероятными центрами координации будут атомы серы и азота, расположенный рядом с атомом серы, которые обладают сравнительно высокими значениями отрицательного эффективного заряда (-0,387; -0.361 и -0,372; -0.370 эВ соответственно). Если учесть, что атомы кислорода (O) гидроксогруппы и нитрогруппы могут оказывать некий стерический эффект, то можно предположить, что вероятность лиганда координироваться посредством атома серы возрастает.

Как показывают расчеты, заместители фенильного кольца оказывают разнонаправленное влияние на потенциальные электродонорные атомы оксадиазолинового кольца. Рассматривая эффекты заместителей, следует отметить, что -OH, -J группы являются ориентантами I рода, проявляющими электродонорные свойства, как правило, повышают электронную плотность в бензольном кольце. В результате чего эффективный заряд атомов кислорода гидроксогруппы в L¹ сравнительно высокий, вследствие незначительного сопряжения ВЗМО с копланарной π-ароматической системой и оксадиазолинновым кольцом. Примечательно, что йод, являясь также ориентантом первого рода, в отличие от гидроксильной группы проявляя электроакцептерные свойства, имеет относительно низкий отрицательный заряд, несмотря на сильный индукционный (-I) эффект электроотрицательного атома галогена, понижающий электронную плотность в бензольном кольце. Мезомерный эффект -J группы превалирует над отрицательным индукционным эффектом, в результате чего электронный заряд на *o*- и *n*-атомах углерода, относительно галогена увеличивается с соответствующей локализацией ВЗМО на этих атомах. Наиболее сильное влияние на электронные заряды в потенциальных центрах оксадиазолинового кольца оказывает -NO₂ группа, которая имеет сильный отрицательный индукционный и мезомерный эффекты. В результате электронные заряды атомов N и S несколько уменьшаются до -0,370 и -0,361 эВ соответственно.

Основываясь на результатах квантово-химических расчетов лиганды по способности уменьшать электронный заряд соответственно суммарным

электронным эффектам заместителей в оксадиазолиновом кольце можно расположить в следующий ряд: $L^3 > L^1 > L^2$ ($-\text{NO}_2 > -\text{OH} > -\text{J}$).

Основываясь на принципе минимальной теплоты образования рассчитаны строение, геометрия координационного узла, валентные углы, длины связей и распределение зарядов в атомах для лигандов и их синтезированных комплексных соединений. Определены энергии металло-комплексов с участием потенциальных центров координации. Теплоты образования при связывании лигандов с различными металлами (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn) моно- и бидентатно в разных вариантах координации отличаются по значению. Подтверждена высокая вероятность образования сразу нескольких координационных центров, соответственно наблюдаемым значительным увеличением теплот образования при изменении типа связывания через различные электронодонорные атомы и атомы 3d-металла. При этом, как показывают расчеты, наиболее энергетически выгодными вариантами являются комплексы, образованные с участием протонированного азота и серы. Во всех трех вариантах теоретической модели лиганды L^1 - L^3 проявляют монодентатную (S-, N- моно (70%) или N-моно (<1%) и бидентатную координирующую способность (S-, N-би (29%)). Таким образом, на основании квантово-химического расчета методом РМ-6 можно сделать качественный вывод о том, что при реакции комплексообразования лиганд будет координироваться к иону-комплексообразователю за счет атомов серы тиольного заместителя и атомов азота оксадиазолинового кольца в зависимости от электронной конфигурации иона металла и стерических эффектов ацидолигандов.

Методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для анализа материалов нашли широкое применение в решении конкретных научных и технологических задач вследствие их высокой информативности и достоверности получаемых результатов исследования. Количество азота, серы и металла в полученных комплексных соединениях также были определены методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА). На основании данных СЭМ и ЭДА можно заключить, что комплексообразование ионов металлов с органическими лигандами приводит к изменению их микроструктуры, в частности, зафиксированы многочисленные пики, характерные для иона металла, что подтверждено ЭДА (рис. 1).

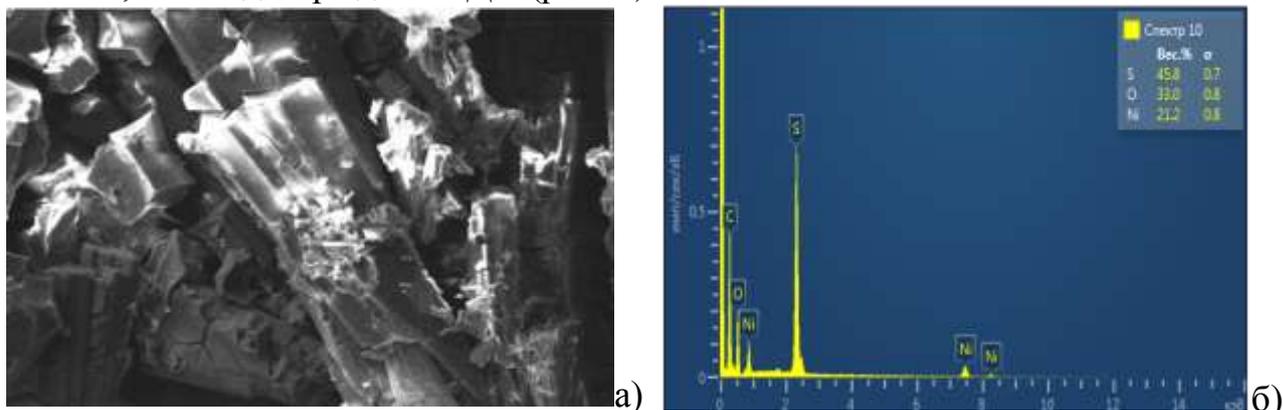


Рис. 1. Микроструктура комплексного соединения $[\text{NiL}_2(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (а) и данные СЭМ-ЭДА (б)

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

В ИК-спектре комплекса хлорида $Co(II)$ с L^1 обнаружена характеристическая полоса поглощения при 1637 см^{-1} , отнесенная к ассиметричным валентным колебаниям $C=N$ группы оксадиазолинового кольца, симметричные валентные колебания обнаружены при 1579 см^{-1} . Полоса поглощения, ответственная валентным колебаниям $C-O$ группы, обнаружена при 1502 см^{-1} . Полоса валентного колебания $=N-N-$ связи отмечена при 1146 см^{-1} . Наличие молекул воды в составе комплексов подтверждается широкими полосами валентных колебаний в области 3546 и 1640 см^{-1} , которые характерны для валентных и деформационных колебаний $O-H$. В области низких частот при 662 см^{-1} в отличие от ИК-спектра свободного лиганда L^1 проявляется новая уширенная полоса поглощения, ответственная за валентные колебания связи $S-M$.

Сравнительный анализ ИК-спектров комплексов со спектром свободного L^2 показал, что значительным изменениям подвергаются положения полос поглощения колебаний связей $C=S$, $C=N$, $C-O-C$ в высокочастотную область на $\sim 51-14\text{ см}^{-1}$ по сравнению с их положением в спектре свободного лиганда. В ИК-спектрах комплекса ацетата $Cu(II)$ с L^2 обнаружена характеристическая полоса поглощения при 1431 см^{-1} , отнесенная к ассиметричным валентным колебаниям $C=N$ группы оксадиазольного кольца, симметричные валентные колебания обнаружены при 1296 см^{-1} .

В спектрах с участием лиганда L^3 наблюдается полоса поглощения, ответственная за валентные колебания $C-O$ группы, обнаружена при $1655-1577\text{ см}^{-1}$. В области низких частот в отличие от ИК спектра свободного лиганда при $700-735\text{ см}^{-1}$ проявляется новая уширенная полоса поглощения, ответственная валентным колебаниям связи $S-M$ и $478-544\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, обусловленные валентными колебаниями связи $N-M$.

Из расшифровки ИК спектров всех синтезированных комплексов можно сделать вывод о том, что координация лиганда к комплексообразователю происходит через атом серы тионной группы и атом азота иминогруппы лиганда, о чем свидетельствуют изменения в положениях колебаний $>C=S$ и $>N-N$ групп. Все ацидолиганды вне зависимости от их строения находятся во внутренней сфере комплексов, тем самым образуя смешаннолигандные нейтральные комплексы с возможной тетраэдрической конфигурацией.

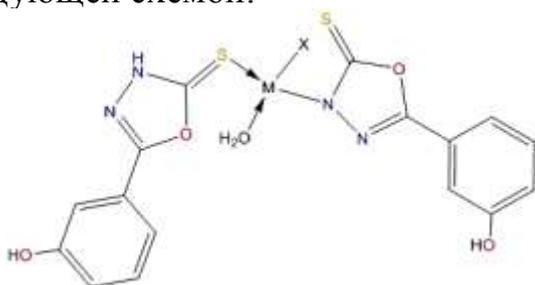
В ПМР спектре лиганда L^1 в области среднего поля при 7.45 , 7.60 , 7.85 и 7.90 м.д. зафиксированы мультиплетные сигналы с интенсивностью в четыре протона от протонов $CH-$ групп 1,3-замещенного ароматического кольца. В области слабого поля при 8.2 м.д. наблюдается синглетный сигнал с интенсивностью 1H от протона иминогруппы. В области сильного поля наблюдаются два синглетных сигнала с центрами при $2,70$ и $2,89$ м.д. отнесенные к сигналам от протонов растворителя. ПМР-спектр комплекса ацетата $Zn(II)$ с L^1 отличается от ПМР-спектра свободного лиганда. Положение мультиплетных сигналов метиленовых групп ароматического кольца немного смещаются в область слабого поля, проявляясь при $\delta 7,50-$

7,65 и δ 7,80-7,94 м.д. В области сильного поля синглетный сигнал при δ 1,89 м.д. отнесен к протонам CH_3 группы ацетатного ацидолиганда. Смещение всех сигналов, ответственных водородсодержащим функциональным группам в молекуле лиганда в область слабого поля, а также появление нового сигнала от протонов ацетатного ацидолиганда свидетельствует о происходящей координации к иону комплексообразователя.

Для изучения влияния природы лигандов на электронные переходы в синтезированных комплексах, а также установления степени окисления и пространственного окружения ионов Co(II) , Ni(II) и Cu(II) получены электронные спектры диффузного отражения порошков комплексов.

Известно, что ионы меди (II) с электронной конфигурацией $3d^9$ описываются пятикратно вырожденный 2D -термом главного состояния. В зависимости от свойства и числа лигандов для ионов меди(II) может отмечаться октаэдрический (O_h), плоскоквадратный (D_{4h}), тетраэдрический (T_d), квадратно-пирамидальный (C_{4h}) и тригонально-бипирамидальный (D_{3h}) типы окружения с характерными электронными $d-d$ переходами. Симметричная конфигурация системы (O_h) с двукратно вырожденным основным состоянием (2E_g) неустойчива и подвержена тетрагональному искажению за счет проявления эффекта Яна-Теллера, что приводит к стабилизации псевдотетраэдрических комплексов ионов меди(II). Предельным случаем аксиального растяжения тетраэдра является плоскоквадратная координация катионов Cu^{2+} , в которой они не чувствуют взаимодействия с аксиальными лигандами. В ЭСДО комплекса Cu(II) с L^3 наблюдаются три полосы при 14598, 17762 и 28089 см^{-1} , соответствующие $d-d$ переходам Cu^{2+} в тетраэдрической координации с атомами серы и азота лиганда. Полоса при 28089 см^{-1} возможно возникает вследствие того, что для сплюсненной молекулы огибающая полоса поглощения должна смещаться в сторону больших энергий. Таким образом, анализируя спектр диффузного отражения порошка комплекса Cu(II) можно сделать вывод, что обнаруженные полосы поглощения из-за сильного поля лигандов смещаются в сторону больших частот соответственно степени сжатия координационного полиэдра в направлении плоской структуры, в результате чего реализуется сплюсненная искаженно-тетраэдрическая структура комплекса Cu(II) .

На основании спектроскопических исследований структуру металлокомплексов, в частности с участием лиганда L^1 , можно представить следующей схемой:



где: $M = \text{Mn(II)}, \text{Co(II)},$
 $\text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$ и Zn .
 $X = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$

Структурные особенности строения лигандов и их металлокомплексов также были исследованы рентгенофазовым анализом. Анализ данных, полученных при расшифровке рентгенограмм, показал, что синтезированные

комплексы обладают индивидуальностью, которая не отражена в кристаллографической базе данных. Так, в частности, наблюдались интенсивные пики в дифрактограмме лиганда L^2 при 2θ 16,12 град. (84,48 %), 23,52 град. (83,62 %), 27 град. (100 %), 27,96 град. (95,69 %). В отличие от лиганда L^2 в дифрактограмме его комплекса $[CuL^2_2Cl \cdot H_2O]$ наиболее интенсивные пики наблюдались при углах (2θ): 19,6 град. (96 %) и 29,0 град. (100 %). Из сопоставления рентгенограмм комплексов с соответствующими ацидолигандами установлено, что все комплексы различных солей металлов на основе лигандов L^{1-3} являются изоструктурными.

Для выявления термической стабильности и состава полученных комплексных соединений был также проведен дифференциально-термический анализ. К примеру, в термограмме лиганда L^3 (рис. 2а) в интервале 20-390^oC наблюдаются два эндозфекта при 114,2 и 119,4^oC без изменения массы образца. Первый эндозфект соответствует фазовому переходу, полиморфный переход с метакристаллической фазы к стабильной кристаллической фазе. Второй эффект объясняется плавлением образца. Выше 175^oC происходит разложение образца со скоростью 1,5%/мин ($T=178,7^{\circ}C$). Энтальпия разложения ΔQ равна -112,6 Дж/г – эндотермический процесс. Общая потеря массы лиганда в ходе термического анализа составляет 25%. Наблюдалось изменение комплексного соединения $[NiL^3_2Cl \cdot H_2O]$ в ходе дифференциально-термического анализа (рис. 2б) в температурном диапазоне 20-400^oC. При этом наблюдалось изменение массы в двух стадиях. Первая стадия – 85-95^oC ($\Delta m=-5,37\%$) соответствует потере молекул воды. Вторая стадия ($\Delta m=37,32\%$) соответствует разложению образца в интервале 199-400^oC. На кривых ДСК первое колебание соответствует выделению молекулы воды при 90,5^oC (энтальпия процесса $\Delta Q=-155,2$ Дж/г), второе колебание наблюдается при 116^oC (энтальпия процесса $\Delta Q=-5$ Дж/г). Также два колебания соответствуют эндотермическому эффекту при 182,8^oC и экзотермическому эффекту при 255,6^oC, обусловленных плавлением и разложением образца соответственно. Общая энтальпия разложения равна 244,7 Дж/г.

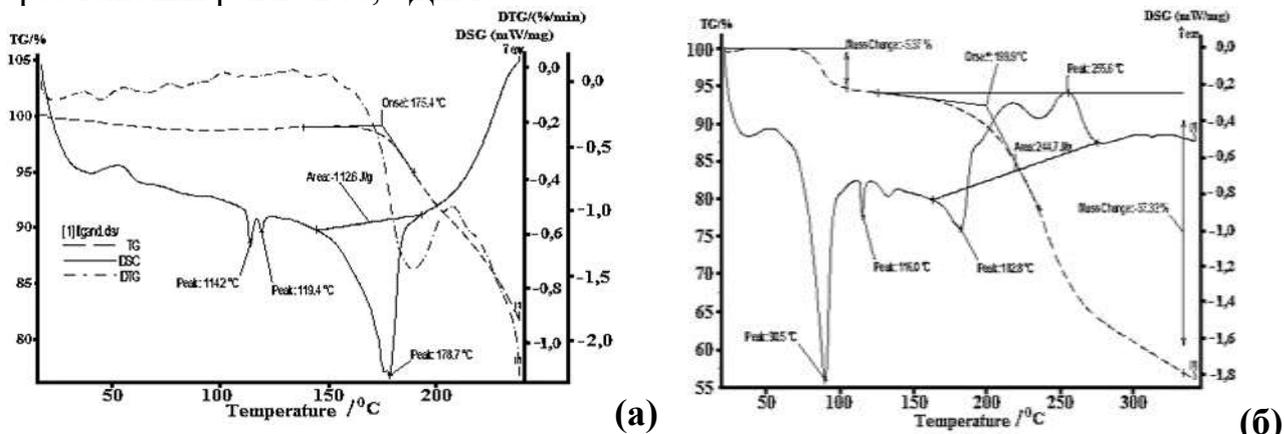


Рис. 2. Термограммы лиганда L^3 и его комплекса с $NiCl_2$

Обобщение результатов термического анализа для всех комплексных соединений показывает, что их термическое разложение протекает однотипно и ступенчато в несколько стадий с разложением соли с одновременным выгоранием органической части молекулы, окислением

продуктов разложения и формированием оксидов металлов. Начало термического разложения комплексов металлов с лигандами понижается в ряду: Mn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cu(II) > Zn.

Для более глубокого анализа структуры лиганда L¹ был проведен рентгеноструктурный анализ, результаты которого внесены в Кембриджскую базу кристаллографических данных (табл. 2). Как можно убедиться из представленных в табл. 2 данных при 293 К (20⁰С) лиганд L¹ находится в виде кристаллогидрата C₈H₆N₂O₂S·0,5H₂O или 2(C₈H₆N₂O₂S)·H₂O с молекулярной массой 406,43 г/моль. Наличие кристаллизационной воды и электронодонорных групп в составе лиганда приводит к возникновению водородных связей, чем объясняется стабильность структуры кристаллогидрата. Водородные связи образованы как за счет межмолекулярных взаимодействий, так и внутримолекулярных взаимодействий (рис. 3).

Таблица 2

Основные кристаллографические данные и детали структуры лиганда L¹

| Параметр | Значение | Параметр | Значение |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| Формула | 2(C ₈ H ₆ N ₂ O ₂ S)·H ₂ O | Размер кристалла, мм | 0.38x0.28x0.22 |
| Молекулярная масса | 406,43 | T, ⁰ К | 293 |
| Сингония | Моноклинная | Обл. сканирования по θ ⁰ | 4.0, 76.1 |
| Пространствен. групп. | I2/a (№15) | Интервал h,k,l | -18:20; -4:5; -27:27 |
| a, Å | 16.3881(12) | Всего рефлексов | 5850 |
| b, Å | 4.6912(3) | Независимые отраж. | 1767 |
| c, Å | 22.4928(18) | R _{инт} | 0,061 |
| α, β, γ, град. | 90, 97,512(7), 90 | Качество соответствия | 1.04 |
| V, Å ³ | 1714.4(2) | D, г/см ³ | 1.575 |
| Z | 4 | μ(CuKα), мм ⁻¹ | 3.173 |

В возникновении водородных связей лиганд выступает как тетрадентатный агент, в котором задействованы практически все потенциальные электронодонорные центры (-ОН, =S и -NH группы). Как можно заметить из представленной схемы (рис. 3) атомы серы и азота, задействованные в образовании межмолекулярных водородных связей, находятся в транс-состоянии, что приведет к минимализации энергии и, в свою очередь, к стабилизации системы. На основании данных рентгеноструктурного анализа кристаллическую ячейку кристаллогидрата 2(C₈H₆N₂O₂S)·H₂O можно представить следующим образом (рис. 4):

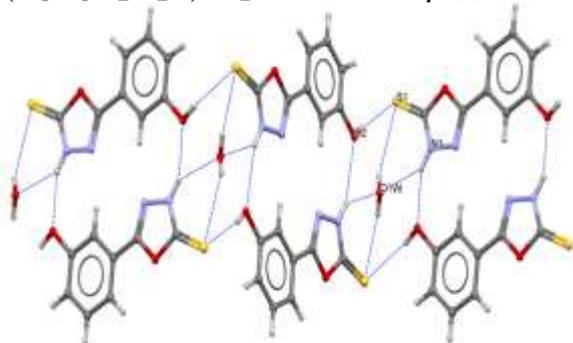


Рис. 3. Система водородных связей в молекуле 2(C₈H₆N₂O₂S)·H₂O

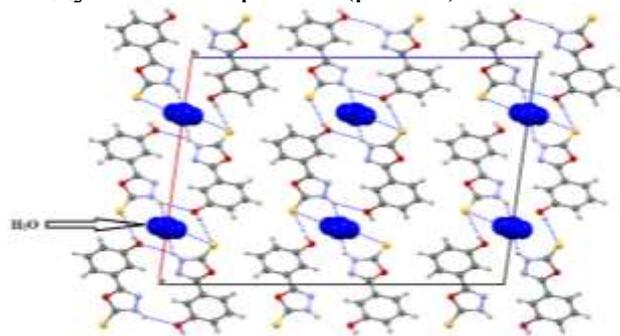


Рис. 4. Упаковка молекул 2(C₈H₆N₂O₂S)·H₂O

В ходе исследования было синтезировано новое монокристаллическое комплексное соединение 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона (L^2) с хлоридом цинка. Взаимное расположение молекул комплекса в кристалле показано на рис. 5 и 6. Комплекс представляет собой многомерный координационный массив с трехъядерными субъединицами Zn. Асимметричная часть моноклинной элементарной ячейки состоит из ионов Zn, молекул воды, хлорид-аниона и лигандов (рис. 5).

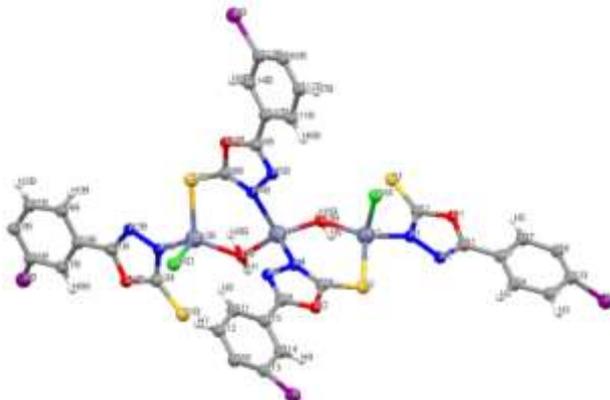


Рис. 5. Структурная единица трехъядерного полимерного комплекса хлорида цинка с L^2

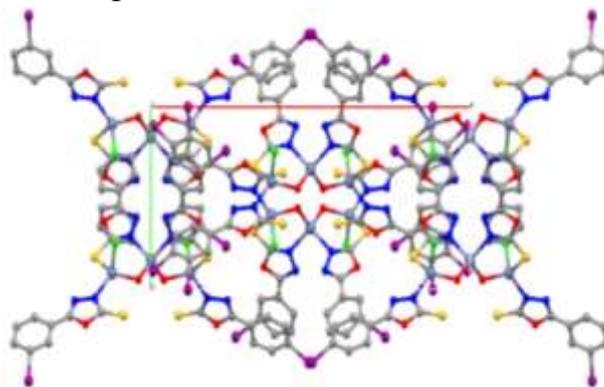


Рис. 6. Молекулярная упаковка в кристаллической структуре $[ZnL^2_2Cl \cdot H_2O]$

Интересно, что ионы Zn имеют разные сферы координации. В расшифрованной структуре трехъядерного полимерного комплекса цинка с L^2 один из ионов цинка Zn(1), расположенный на оси второго порядка, координируется с двумя оксадиазолиновыми группами и двумя мостиками, состоящими из молекул воды и хлорид-иона. Образующаяся тетраэдрическая координация ZnN(2)O(2) имеет значительные искажения, которые наиболее выражены в случае угла O(3A)-Zn(1)-O(3) 117,74° (9). Соседний ион Zn(2) связывает четыре различные функциональные группы, включающие один хлорид-ион, один оксадиазолин, молекулу воды и донорный атом серы. В данном случае также наблюдается искаженная тетраэдрическая геометрия (ZnNClSO) с углом O(3)-Zn(2)-N(1) 123,67° (7). Таким образом, три координационных тетраэдра Zn связаны в трехъядерную единицу, которая фиксируется мостиковыми связями через молекулы воды. Как следствие, образуется слоистая сетчатая структура, в которой мостиковые связи Zn-O и Zn-S-и Zn-Cl стабилизируют упаковку молекул в кристалле (рис. 6).

Фотометрическим методом в спиртовом растворе определены константы устойчивости комплексов, полученных взаимодействием лигандов L^1 , L^2 , L^3 с хлоридами, нитратами и ацетатами Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II). Сняты спектры поглощения для изученных систем, определены длины волн максимального поглощения растворов. Константы устойчивости комплексов рассчитаны методом Бабко (табл. 3). По результатам исследований составлен ряд комплексообразователей, в котором устойчивость комплексных соединений растет Mn(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II). Сопоставление значений констант устойчивости (табл. 3) показывает, что эти величины для комплексных соединений ионов меди с исследованными лигандами почти во

всех случаях выше, чем для комплексов с другими ионами металлов, что согласуется с известной закономерностью ряда Ирвинга-Вильямса.

Таблица 3

Результаты определения констант устойчивости комплексов L^1 , L^2 и L^3
по методу разбавления (метод Бабко)

| № | Комплекс | $C_1 \cdot 10^{-5}$ | A_1 | $C_2 \cdot 10^{-5}$ | A_2 | $K_{уст.(ML^n)}$ | $lgK_{уст.(ML^n)}$ |
|---|---------------------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|-------------------|--------------------|
| 1 | $[MnL^1_2Cl \cdot H_2O]$ | 9,18 | 0,114 | 4,59 | 0,048 | $9,33 \cdot 10^4$ | 4,97 |
| 2 | $[MnL^1_2(NO_3) \cdot H_2O]$ | 9,18 | 0,180 | 4,59 | 0,084 | $6,94 \cdot 10^5$ | 5,84 |
| 3 | $[MnL^1_2(CH_3COO) \cdot H_2O]$ | 9,18 | 0,196 | 4,59 | 0,092 | $8,6 \cdot 10^5$ | 5,93 |
| 4 | $[CoL^2_2Cl \cdot H_2O]$ | 6,56 | 0,110 | 3,28 | 0,062 | $2,19 \cdot 10^5$ | 5,34 |
| 5 | $[CoL^2_2(NO_3) \cdot H_2O]$ | 6,56 | 0,128 | 3,28 | 0,072 | $2,37 \cdot 10^5$ | 5,37 |
| 6 | $[CoL^2_2(CH_3COO) \cdot H_2O]$ | 6,56 | 0,136 | 3,28 | 0,060 | $2,68 \cdot 10^5$ | 5,42 |
| 7 | $[CuL^3_2Cl \cdot H_2O]$ | 8,96 | 0,198 | 4,48 | 0,096 | $4,00 \cdot 10^7$ | 7,60 |
| 8 | $[CuL^3_2(NO_3) \cdot H_2O]$ | 8,96 | 0,186 | 4,48 | 0,094 | $3,39 \cdot 10^8$ | 8,53 |
| 9 | $[CuL^3_2(CH_3COO) \cdot H_2O]$ | 8,96 | 0,246 | 4,48 | 0,124 | $6,3 \cdot 10^8$ | 8,80 |

Далее можно отметить влияние на величину константы устойчивости природы ацидолигандов. Комплексы с ацетатом меди(II) более устойчивы по сравнению с комплексными соединениями исследуемых металлов с нитратными и хлоридными ацидолигандами. Устойчивость комплексов в зависимости от природы ацидолиганда возрастает в ряду $Cl < NO_3^- < CH_3COO^-$.

Что касается влияния природы – гетероциклических лигандов (L^{1-3}) или заместителей ($\Gamma < OH^- < NO_2^-$) на величину констант устойчивости возрастает в ряду $L^2 < L^1 < L^3$ ($\Gamma < OH^- < NO_2^-$). На строение и устойчивость комплексных соединений оказывает влияние характер расщепления энергетических уровней в комплексообразующих лигандных заместителях. d-электроны одного и того же энергетического уровня одинаковы в случае свободного атома или иона. Но действие электростатического поля лигандов способствует расщеплению энергетических уровней d-орбиталей в центральном ионе и расщепление тем больше (при одном и том же комплексообразователе), чем сильнее поле, создаваемое лигандами. Исследования показали, что высокая константа устойчивости в комплексных соединениях, образованных с лигандом L^3 (5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион), доказывает характер расщепления энергетического уровня заместителя лиганда.

Для выявления антиоксидантной активности в качестве модельных препаратов были выбраны лиганд 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона и его Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn содержащие комплексы (рис. 7).

Об антиоксидантной активности синтезированных соединений судили по их способности ингибировать аутоокисление адреналина *in vitro* и тем самым предотвращать образование активных форм кислорода. Из диаграммы (рис. 7) видно, что, наибольшей эффективным действием среди изученных препаратов обладает $[MnL^3_2Cl \cdot H_2O]$ (CP-1).

Данный препарат также был исследован на полях фермерских хозяйств Оккурганского района Ташкентской области в 2018-2019 годах и было выявлено его стимулирующее действие на хлопчатник и пшеницу в различных стадиях их роста.

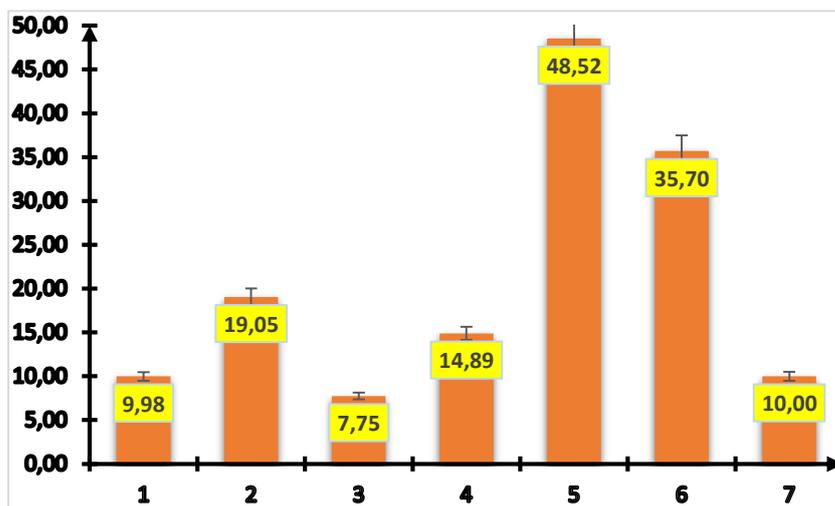


Рис. 7. Определение антиоксидантной активности препаратов (%). (1 - L^3 , 2- $[NiL^3_2Cl \cdot H_2O]$, 3- $[ZnL^3_2(CH_3COO) \cdot H_2O]$, 4- $[CoL^3_2Cl \cdot H_2O]$, 5- $[MnL^3_2Cl \cdot H_2O]$, 6- кварцитин, 7-гликозид)

При обработке препаратом СР-1 площади посева пшеницы сортов «Краснодар» и «Таня» 10 га 0,1 %-ным раствором на стадии роста и 0,5 %-ным раствором на стадии вегетации на фермерских хозяйствах «Кобул Агзам Файз» и «Кувват» наблюдалось ускорение прорастания на 1–2 дня, сокращение срока созревания на 8–10 дней, увеличение урожайности на 15–20 %. При этом экономическая эффективность составляет 14 600 000 сумов.

На фермерских хозяйствах «Кобул Агзам Файз» и «Кувват» препаратом СР-1 также был обработан хлопчатник: 0,1 %-ным раствором на стадии роста и 0,5 %-ным раствором на стадии вегетации. В результате достигнуто ускорение бутонизации и цветения на 2–4 дня, сокращение расцветения на 6–9 дней, увеличения урожайности на 24–32 % и уменьшения времени транспирации воды в растениях на 14–18 %. При этом количество полива сокращается на один раз и наблюдается полифункциональное влияние, приводящее к увеличению числа полезных микроорганизмов таких, как аммонификатор, бацилл и олигатроп, переходящих из почвы в хлопчатник через корни. Агрохимическими исследованиями была установлена ростостимулирующая активность комплексного соединения $[MnL^3_2Cl \cdot H_2O]$ для сельскохозяйственных растений, что связано с влиянием синергетического эффекта от одновременного присутствия биолиганда и биометалла в составе комплексного соединения.

Вышеуказанные показатели подтвердили эффективность препарата СР-1 на 5–10% по сравнению со стимулятором «ЭНТОЖЕАН», одобренным Государственной химической комиссией Республики Узбекистан, использованным в качестве эталона на основании отчетов об испытаниях, полученных от фермерских хозяйств. Препарат СР-1 рекомендован как стимулятор роста для хлопчатника и пшеницы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработаны способы синтеза и получено 45 новых комплексных соединений хлоридов, нитратов и ацетатов $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$ и Zn с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона, из исследования методами элементного, энерго-дисперсионного, термического, рентгенофазового анализов, электронной, ИК- и ПМР-спектроскопии, РСА их состава и

- строения показано, что образуются координационные соединения с искаженно-тетраэдрической структурой с монодентатной координацией лигандов через атомы серы и азота гетероциклов.
2. Квантово-химическими расчетами исследовано электронное строение полифункциональных лигандов и определены их предпочтительные центры координации с ионами 3d-металлов, на основании принципа минимальной теплоты образования рассчитаны строение, геометрия координационного узла, валентные углы, длины связей и распределение зарядов в атомах для лигандов и их комплексных соединений и предложено, что полидентатные лиганды могут проявлять монодентатность за счет атомов серы и азота в образовании координационных связей в металлокомплексных соединениях.
 3. Выяснены причины образования эндо- и экзоэффектов в термограммах исходных лигандов и синтезированных комплексных соединений, и идентифицированы продукты термической деструкции, а также показано, что термическое разложение комплексов протекает однотипно и ступенчато в несколько стадий с разложением соли с одновременным выгоранием органической части молекулы, окислением продуктов разложения, и формированием оксидов металлов.
 4. Проведено фотометрическое исследование реакции комплексообразования и по методу Бабко рассчитаны константы устойчивости комплексообразования хлоридов, нитратов и ацетатов Mn(II), Co(II), Ni(II) Cu(II) с производными 1,3,4-оксадиазолин-2-тиона. Обосновано, что устойчивость комплексов в зависимости от природы ацидолиганда возрастает в ряду $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{CH}_3\text{COO}^-$, от природы металла в ряду $\text{Mn(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)}$, от влияния гетероциклических лигандов в ряду $\text{L}^2 < \text{L}^1 < \text{L}^3$ ($\text{Г} < \text{OH}^- < \text{NO}_2^-$).
 5. Впервые методом рентгеноструктурного анализа доказана структура моногидрата 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона, роль межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей и кристаллическая структура трехядерного полимерного комплексного соединения хлорида цинка с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом и зафиксирована искаженная тетраэдрическая геометрия $[\text{ZnNCISO}]$ комплекса.
 6. Фитохимическими исследованиями была определена антиоксидантная активность у синтезированных комплексов и доказано, что среди них в наибольшей степени активностью обладают $[\text{NiL}^3_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ и $[\text{MnL}^3_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, и кроме того, препарат СР-1 $[\text{MnL}^3_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ рекомендован как стимулятор роста для сельскохозяйственных растений.

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

NATIONAL UNIVERSITY OF UZBEKISTAN

RAZZOKOVA SURAYYO

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPLEX
COMPOUNDS OF 3d-METALS WITH OXADADIAZOLINE
DERIVATIVES**

02.00.01 – Inorganic chemistry

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

Tashkent-2020

The title of the dissertation of Doctor of Philosophy (PhD) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration number of B2019.2.PhD/K172.

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

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

| | |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Scientific supervisor: | Kadirova Shakhnoza Doctor of Chemical Sciences, Professor |
| Official opponents: | Umarov Bako Doctor of Chemical Sciences, Professor Daminova Shaxlo Doctor of Chemical Sciences, Docent |
| Leading organization: | Institute of General and Inorganic Chemistry |

The defense of the dissertation will take place on «__» _____ 2020 at ____ o'clock at a meeting of the Scientific council DSc.03/30.12.2019.K.01.03 at the National university of Uzbekistan. (Address: 100174, Tashkent, University str. 4. Ph.: (998 71) 227-12-24, fax: (998 71) 246-53-21; (998 71) 246-02-24, e-mail: chem0102@mail.ru).

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

The abstract of the dissertation has been distributed on «__» _____ 2020 year.

(protokol at the registr № _____ dated «__» _____ 2020 year)

Kh. Sharipov
Chairman of Scientific Council for
awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor.

D. Gafurova
Scientific Secretary of Scientific
Council on awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Science.

N. Parpiev
Chairman of Scientific Seminar
Council for awarding of scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences,
Professor, Academician

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

The aim of research work is the synthesis, determination of the structure and properties of metal complex compounds of salts Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn on the base of derivatives of 1,3,4-oxadiazolin-2-thione.

The objects of research work are derivatives of 1,3,4-oxadiazolin-2-thione and their complex compounds with salts of 3d metals - manganese(II), cobalt(II), copper(II), nickel(II) and zinc.

The scientific novelty of the research work is in follows:

for the first time 45 new complex compounds Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn with derivatives of 1,3,4-oxadiazolin-2-thione were synthesized;

by quantum-chemical methods geometric and energy parameters, charge distribution on atoms, geometry and reactivity of ligands and synthesized compounds have been revealed;

by the methods of elemental, energy dispersive, differential thermal, IR and PMR spectroscopy the individuality of the synthesized new compounds and the coordination of heterocyclic ligands to 3d metal ions in a crystalline state and in solutions have been established;

for the first time the crystal structure $[2(C_8H_6N_2O_2S)] \cdot H_2O$ – 5-(3-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-thion monohydrate and the new complex compound 5-(3-iodophenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-thione with zinc chloride was established, in the structure of which a distorted tetrahedral geometry $[ZnNCISO]$ is observed;

the thermal properties of the synthesized compounds are determined and the products of thermal degradation are identified. It was shown that the studied complex compounds are more thermally stable compared to ligands, and are in the form of crystalline hydrates;

for the first time the stability constants of the complexation of chlorides, nitrates and acetates Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) with derivatives of 1,3,4-oxadiazolin-2-thione were determined and a row of increasing stability constant $Mn(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II)$, was established which corresponds to the well-known Irving-Williams row;

a new effective stimulant to accelerate growth and increase the productivity of cotton and wheat has been elaborated.

Implementation of the research results. On the base of scientific results by synthesis and determination of physico-chemical and biological properties of new biologically active metal-complex compounds of 3d metals with derivatives of 1,3,4-oxadiazolin-2-thione:

results of X-ray diffraction analysis of 5-(3-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-thione monohydrate were included in the Cambridge Crystallographic Database (Cambridge Structural Database, <https://doi.org/10.1107/S2414314619015323>, CCDC 1965447). As a result it became possible to synthesize and comparatively characterize such compounds;

the SR-1 stimulator was introduced in practice on the areas of farms in the Tashkent region (reference of the Ministry of Agriculture of the Republic of Uzbekistan 02/025-1824 of August 16, 2019). As a result of the using of the SR-1 stimulator it became possible to shorten the time of budding and flowering of cotton by 2 – 4 days, bloom by 6 – 9 days, to increase yield by 24 – 32% and to reduce the time of water transpiration in plants by 14–18% and accelerate wheat germination by 1 – 2 days, to reduce the ripening period by 8 – 10 days and increase yields by 15 – 20%;

the synthesis methodology and the results of physicochemical studies of the structure and properties of complex compounds were used in the fundamental project VA-FA-F7-004 “Study of the effect of temperature on the structure of metal complexes of biological active substances” (reference 4/1255-193 of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan dated January 21, 2020). As a result the possibility of obtaining new complexes based on 5-(3-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolin-2-thione and determining their spatial structure and properties was revealed.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists from introduction, three chapters, conclusion, list of references and applications. The volume of the thesis is 117 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLICATIONS

I бўлим (I часть; part I)

1. Раззакова С.Р., Кадирова Ш.А. 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионнинг Cu(II) ва Zn(II) сульфатлари билан комплекс бирикмалари // Композиционные материалы. -Ташкент, 2020. -№1.-С.19-22.(02.00.00. №4).
2. Раззакова С.Р., Кадирова Ш.А., Зияев А.А., Шерматов Д.У. Синтез и свойства комплексных соединений Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn на основе 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона // Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. – 2020. – № 4(70). – С. 33-39. URL: (<http://7universum.com/ru/nature/archive/item/9218>). (02.00.00. №2).
3. Раззакова С.Р., Кадирова Ш.А., Зияев А.А. Синтез и исследование комплексов 3d-металлов с производным оксадиазолина методами спектроскопии // Universum: химия и биология. Россия, 2019. – № 5 (59). – С. 38-42. <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7181>. (02.00.00. №2).
4. Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А., Раззакова С.Р., Рахмонова Д.С., Зияев А.А. Синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с производными оксадиазолина // Universum: химия и биология. Россия, 2019. –№ 9 (63). –С. 29-33. URL:<http://7universum.com/ru/nature/archive/item/7762>. (02.00.00. №2).
5. Раззакова С.Р., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А., Зияев А.А. Синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Вестник НУУз. – Ташкент, 2018. – №1/3. – С. 501-505. (02.00.00. №12).

II бўлим (II часть; part II)

6. Razzoqova S.R., Kadirova Sh.A., Ashurov J.M. Rakhmonova D.S., Ziyaev A.A., Parpiev N.A. 5-(3-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2(3H)-thione hemi-hydrate // Journal the International Union of Crystallography (IUCr) Data. – Vol. 4. – Part. 11. – November 2019, x1915322019. <https://doi.org/10.1107/S2414314619015323>.
7. Razzoqova S.R., Kadirova Sh.A., Ashurov J.M. Ziyaev A.A., Parpiev N.A. Synthesis and crystallization of 5-(3-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoline-2-thione hemihydrate // Morden satate and perspectives of scince about functional polymers. Materials of scince-practical conference of professor-teacher staff and young sciensers. Tashkent, – 2020, – p. 245-248.
8. Раззакова С.Р., Кадирова Ш.А., Хайруллаев Ғ.У. Термическое поведение комплексных соединений 3d-металлов с 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона // Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах. Материалы научно-практической

- конференции профессорско - преподавательского состава и молодых ученых. Ташкент, – 2020. С. 309.
9. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Садуллаева Г.Б. Синтез и спектроскопическое исследование комплексов Co(II), Ni(II) и Zn(II) с 5-(3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом// Академик А.Ф. Ганиевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. Термез, 24-26 апреля, 2020, – С. 317-320.
 10. Раззокова С.Р., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А. Термический анализ координационного соединения 3d-металлов с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом// Академик А.Ф. Ганиевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. Термез, 24-26 апреля, 2020, – С. 286-287.
 11. Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р. Синтез и кристаллическая структура комплексного соединения хлорида цинка с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом// Академик А.Ф. Ганиевнинг 90 йиллигига бағишланган “Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” VI Республика илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. Термез, 24-26 апреля, 2020, – С. 321-324.
 12. Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Алланазарова Д.М. Термический анализ координационного соединения 3d-металлов с 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом// «Биохилма-хилликни сақлаш ва ривожлантириш» республика онлайн илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Гулистон, 17-18 апреля, – 2020, – С. 234-237.
 13. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Алланазарова Д.М. ИК-спектроскопическое исследование комплексных соединений 3d-металлов с 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // «Биохилма-хилликни сақлаш ва ривожлантириш» республика онлайн илмий-амалий конференцияси материаллари тўплами. – Гулистон, 17-18 апреля, – 2020, – С. 342-346.
 14. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Баракаева Д.Б. Синтез и исследование комплексных соединений 3d- металлов с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тиона // Аграр соҳани истиқболли ривожлантиришда ресурс тежовчи инновацион технологиялардан самарали фойдаланиш мавзусидаги Халқаро илмий-техник анжуман мақолалари тўплами. – Андижон. – 2019, –Т 3. – С. 151-155.
 15. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р., Пиримова М.А. 5-(*n*-нитрофенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тион асосида синтез қилинган комплекс бирикмаларни биологик фаоллигини ўрганиш // Аграр соҳани истиқболли ривожлантиришда ресурс тежовчи инновацион технологиялардан самарали фойдаланиш мавзусидаги Халқаро илмий-техник анжуман мақолалари тўплами. Андижон, – 2019, – Т 2. –С. 273-278.

16. Раззокова С.Р., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А., Зияев А.А. Синтез и исследование комплексных соединений переходных металлов с производными оксадиазолина // XXVI международная научно-практическая конференция «Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования» – Москва, – 2019, – № 8 (18). – С.18-23.
17. Кадирова Ш.А., Раззокова С.Р. Термолиз комплексных соединений Co(II) и Ni(II) на основе 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Proceedings of the International conference «Modern innovation: chemistry and chemical technology of acetylene compounds. Petroleum chemistry. Catalysis». –Ташкент, 2018, – С. 299.
18. Раззокова С.Р., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А., Зияев А.А. Координационные соединения ацетатов некоторых 3d-металлов с *n*-5-нитрофенил-1,3,4-оксодиазолин-2-тионом // Н.Т.Турабовнинг 70 йиллик юбилейига бағишланган XXI-аср аналитик кимёси: муаммолари ва ривожланиш истикболлари илмий-амалий анжумани материаллари. – Ташкент, 10 декабрь, – 2018, – С. 55.
19. Раззокова С.Р., Кадирова Ш.А., Парпиев Н.А., Каримова М.С., Изучение термического и элементного анализа комплексов некоторых 3d-металлов с *p*-5-нитрофенил-1,3,4-оксодиазолин-2-тионом // “Кимё фанининг долзарб муаммолари” илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. – Ташкент, 25 май, – 2013, – С. 20-22.
20. Раззокова С.Р., Кадирова Ш.А., Рахмонова Д.С. Миралиев Н.Т. Исследование комплекса ацетата Zn(II) с 5-(3-йодфенил)-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Респ. науч.-прак. конф. «Роль инновационных технологий в решении актуальных проблем производственных предприятий». – Карши, 2013, – С.22-23.
21. Раззокова С.Р., Парпиев Н.А., Кадирова Ш.А. Спектроскопическое изучение комплексов некоторых 3d-металлов с *n*-3-нитрофенил-1,3,4-оксадиазолин-2-тионом // Фармацияда таълим, фан ва ишлаб чиқариш интеграцияси илмий-амалий конф. матер. – Ташкент, – 2012, – С. 389-390.

Автореферат «ЎЗМУ хабарлари» журнали тахририятида тахрирдан ўтказилди.

Босишга рухсат этилди: 10.07.2020 йил.
Қоғоз бичими 60x84 1/16. Адади 100 нусха.
Буюртма №286.

“Sano-standart” МЧЖ босмахонасида чоп этилди.
Тошкент ш., Широқ кўчаси, 100