

УДК 546+669.5

Памяти академика АН РУз Н.А. Парпиева (1931–2021)

КОМПЛЕКСЫ ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ТИАДИАЗОЛОВ-1,3,4

© 2024 г. К. Ш. Хусенов^{a, *} (<https://orcid.org/0000-0003-2849-8229>),

Б. Б. Умаров^b (<https://orcid.org/0000-0002-0479-3090>),

К. К. Тургунов^{c, d, **} (<https://orcid.org/0000-0001-5741-6347>),

О. Ж. Бахронова^a, Т. Б. Алиев^a, Б. Т. Ибрагимов^e (<https://orcid.org/0000-0002-9700-6227>)

^aНавоийский государственный горно-технологический университет, ул. Галаба шох, 76в, Навои, 210100 Узбекистан

^bБухарский государственный университет, ул. М. Икбола, 11, Бухара, 200117 Узбекистан

^cИнститут химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз, ул. М. Улугбека, 77, Ташкент, 100170 Узбекистан

^dТуринский политехнический университет в г. Ташкенте, Малая кольцевая дорога, 17, Ташкент, 100095 Узбекистан

^eИнститут биоорганической химии АН РУз, ул. М. Улугбека, 83, Ташкент, 100125 Узбекистан

*e-mail: kahramon.husenov71@gmail.com

**e-mail: kambarali@mail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2023 г.

После доработки 1210.2023 г.

Принята к публикации 13.10.2023 г.

Синтезированы комплексы Zn(II) состава $[ZnL_n^2X_2]$ и $[ZnL_n^3(NO_3)_2]$, где $n = 1, 2$; $X = Cl, Br, I$; $L^1 = 2$ -аминотиадиазол-1,3,4, $L^2 = 2$ -амино-5-метилтиадиазол-1,3,4. Полученные комплексы изучены методами элементного анализа, ИК- и 1H ЯМР- спектроскопии. Строение комплекса $[ZnL_2^2Br_2]$ определено методом РСА (CIF file CCDC № 2251742). Молекулы лигандов 2-амино-5-*R*-тиадиазолов-1,3,4 ($R = -H, -CH_3$) координируются монодентатно эндоциклическим атомом азота, расположенным в α -положении к аминогруппе. Полиэдром центрального атома галогенидных комплексов является слегка искаженный тетраэдр, в координационной сфере которого расположены два атома галогенида и два эндоциклических атома азота. Согласно спектральным данным, при комплексообразовании раствора комплекса $[ZnL_2^2Br_2]$ координированные лиганды L^2 подвергаются аминок-иминной таутомерии в гетероциклический амин с атомом азота в гетероцикле. Полиэдром центрального атома для нитратных комплексов является слегка искаженная тригональная бипирамида, в координационной сфере которой расположены в экваториальной плоскости три атома азота лигандов и в аксиальной позиции два атома кислорода двух нитратных анионов.

Ключевые слова: 2-аминотиадиазол-1,3,4, 2-амино-5-метилтиадиазол-1,3,4, комплексы цинка, рентгеноструктурный анализ, полиэдры

DOI: 10.31857/S0044457X24020061 **EDN:** ZHQWXS

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы на основе гетероциклических соединений составляют обширный класс координационных соединений, интенсивно изучаемых на протяжении многих лет [1–6]. С точки зрения структурной химии он отличается большим разнообразием структурных типов [7–16] в зависимости от условий синтеза, природы металла и органических и ацидолигандов, в структуре которых содержатся координационные полимеры [17–19] и N-, O-, S-донорные атомы, образующие дискретные комплексы различной ядерности [20–25].

Интерес к химии производных циклических тиадиазольных соединений объясняется прежде всего

тем, что они являются удобными объектами для изучения взаимного влияния атомов и групп различных таутомерных превращений. Кроме того, гетероциклы, особенно пятичленные, по своему значению занимают одно из ведущих мест среди уже известных биологически активных веществ [26–28]. Среди полидентатных органических лигандов для химии комплексных соединений особый интерес представляет 2-амино-1,3,4-тиадиазол. Это связано с наличием в его составе нескольких потенциальных донорных атомов и широким применением в медицине, сельском хозяйстве, промышленности [28–30].

В данной работе синтезированы комплексы галогенидов цинка(II) (I–IV) и нитрата цинка(II)

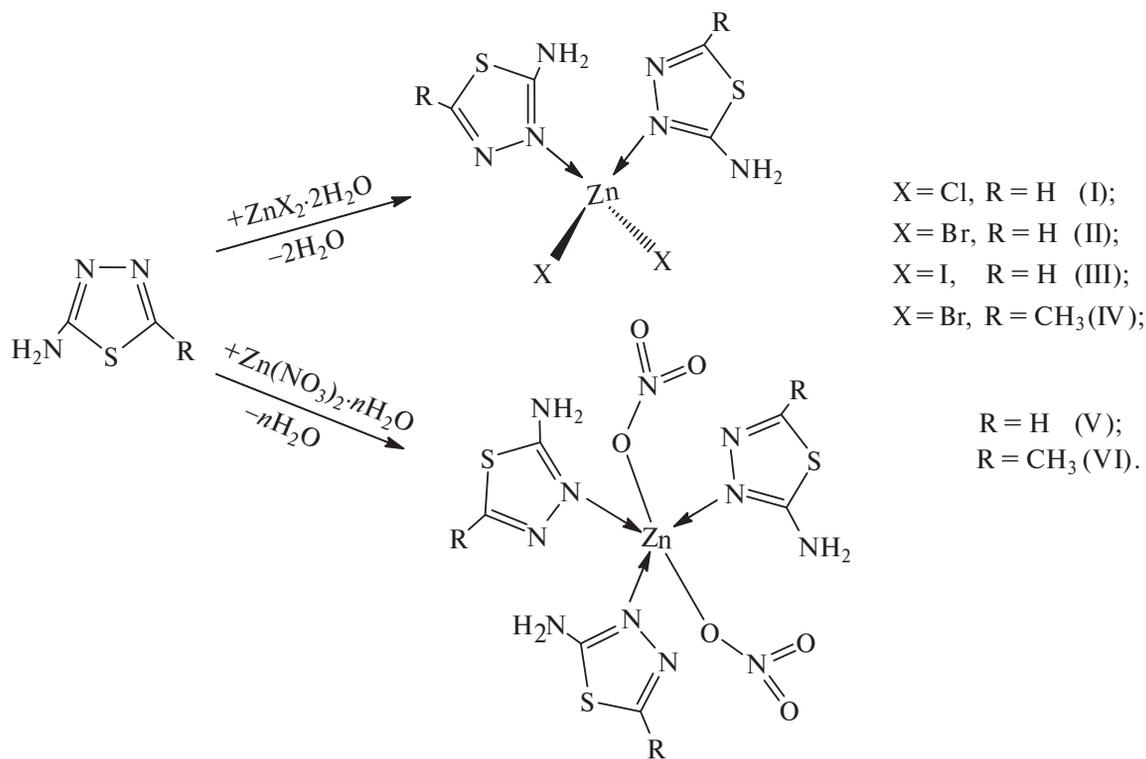


Схема 1.

(V–VI) с лигандами L^1 (2-аминотиадиазол-1,3,4) и L^2 (2-амино-5-метилтиадиазол-1,3,4) и определено их строение. Указанные комплексы получены по реакции (схема 1).

Цель настоящей работы – разработка методики синтеза моноядерных галогенидных и нитратных комплексов цинка(II) с новыми лигандами, исследование их состава и строения методами элементного анализа, ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (РСА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты, связанные с синтезом комплексов I–VI, проводили при температуре 70–75°C с использованием коммерчески доступных химических реактивов без дополнительной очистки: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.), 2-аминотиадиазола-1,3,4 ($\geq 99.0\%$), 2-амино-5-метилтиадиазола-1,3,4 ($\geq 98.0\%$) (Alibaba.com), а также растворителя EtOH (х. ч., перегнанный).

Синтез комплекса $[\text{ZnL}_2^1\text{Br}_2]$ (II). К горячему раствору 0.606 г (0.006 моль) лиганда L^1 в 50 мл этанола добавляли при постепенном перемешивании горячий раствор 0.78 г (0.003 моль) $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 35 мл этанола, затем нагревали с обратным холодильником в течение 1 ч и наблюдали образование поликри-

сталлов бежевого цвета. Через 2 сут выпавшие поликристаллы отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Аналогично были синтезированы комплексы $[\text{ZnL}_2^1\text{Cl}_2]$ (I) [31], $[\text{ZnL}_2^1\text{I}_2]$ (III) [32] и $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$ (IV).

Синтез комплекса $[\text{ZnL}_3^2(\text{NO}_3)_2]$ (VI). К горячему раствору 1.036 г (0.009 моль) лиганда L^2 в 50 мл этанола добавляли при постепенном перемешивании горячий раствор 0.57 г (0.003 моль) нитрата цинка(II) в 50 мл этанола, затем нагревали с обратным холодильником в течение 1 ч, отфильтровывали и оставляли для кристаллизации. Через сутки выпавшие кристаллы бежевого цвета отфильтровывали и высушивали на воздухе.

Аналогично синтезирован комплекс $[\text{ZnL}_3^1(\text{NO}_3)_2]$ (V) [33]. Элементный анализ соединений на C, H, N выполняли на приборе EA 1108 Carlo Erba, Zn определяли на приборе Perkin Elmer 3030B. Перекристаллизацией $[\text{ZnL}_2^2\text{Br}_2]$ из этанола получены монокристаллы $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2\text{Zn}$, пригодные для РСА.

ИК-спектры поглощения записывали на спектрометре Spectrum 3 FT-IR Spectrometer by PerkinElmer Inc в области 400–4000 cm^{-1} . Температуру плавления определяли в запаянных вакуумированных капиллярах.

L¹: бледно-желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 191\text{--}192^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 23.36; H 3.13; N 41.51.

Для C₂H₃N₃S
вычислено, %: C 23.75; H 3.00; N 41.50.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1615 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1020 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3279, 3090, 3017 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1506 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 890 $\nu(\text{C}-\text{S})$.

L²: бледно-желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 225^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 32.00; H 4.49; N 37.02.

Для C₃H₅N₃S
вычислено, %: C 31.28; H 4.38; N 36.49.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1640 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1072 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3216, 3065, 2966 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1505 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 977 $\nu(\text{C}-\text{S})$.

I: бледно-желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 236^\circ\text{C}$, выход 0.972 г (86.0% в расчете на [ZnL₂¹Cl₂]).

Найдено, %: C 14.46; H 1.45; N 24.52; Zn 19.10.

Для C₄H₆N₆S₂Cl₂Zn
вычислено, %: C 14.19; H 1.79; N 24.83; Zn 19.31.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1640, 1590 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1030, 1020 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3384, 3336, 3287 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1512 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 899 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 467 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

II: бледно-желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 228\text{--}230^\circ\text{C}$, выход 1.17 г (84.0% в расчете на [ZnL₂¹Br₂]).

Найдено, %: C 11.04; H 1.40; N 19.29; Zn 15.43.

Для C₄H₆N₆S₂Br₂Zn
вычислено, %: C 11.24; H 1.41; N 19.66; Zn 15.29.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1639, 1598 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1100, 1042 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3385, 3339, 3291, 3106 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1523 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 894 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 452 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

III: желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 224^\circ\text{C}$, выход 1.32 г (79.0% в расчете на [ZnL₂¹I₂]).

Найдено, %: C 9.43; H 2.34; N 16.51; Zn 13.19.

Для C₄H₆N₆S₂I₂Zn
вычислено, %: C 9.21; H 1.16; N 16.12; Zn 12.54.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1638, 1588 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1038, 1025 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3376, 3324, 3265, 3111 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1539 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 897 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 449 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

IV: бледно-желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 242^\circ\text{C}$, выход 1.224 г (83.0% в расчете на [ZnL₂²Br₂]).

Найдено, %: C 15.74; H 2.16; N 18.58; Zn 14.42.

Для C₆H₁₀N₆S₂Br₂Zn
вычислено, %: C 15.82; H 2.22; N 18.45; Zn 14.35.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1598, 1550 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1080, 1046 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3364, 3250, 3188, 3167 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1550 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 972 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 455 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

V: бледно-желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 183\text{--}185^\circ\text{C}$, выход 1.24 г (84.0% в расчете на [ZnL₃¹(NO₃)₂]).

Найдено, %: C 14.48; H 2.13; N 31.21; Zn 13.09.

Для C₆H₉N₁₁S₃O₆Zn
вычислено, %: C 14.62; H 1.84; N 31.27; Zn 13.27.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1622, 1588 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1050, 1015 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3281, 3139 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1543 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 930 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 439 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

VI: бледно-желтые кристаллы, $t_{\text{пл}} = 195^\circ\text{C}$, выход 1.36 г (85.0% в расчете на [ZnL₃²(NO₃)₂]).

Найдено, %: C 20.65; H 2.94; N 28.42; Zn 12.12.

Для C₉H₁₅N₁₁S₃O₆Zn
вычислено, %: C 20.21; H 2.83; N 28.81; Zn 12.22.

ИК-спектр (ν , см⁻¹): 1644, 1560 $\nu(\text{CH}=\text{N})$, 1085, 1035 $\nu(=\text{N}-\text{N}=\text{N})$, 3440, 3290, 3190, 3112 $\nu_{\text{ас}}(\text{N}-\text{H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{N}-\text{H})$, 1510 $\delta(\text{N}-\text{H})$, 975 $\nu(\text{C}-\text{S})$, 427 $\nu(\text{Zn}-\text{N})$.

Спектры ¹H ЯМР регистрировали на спектрометрах JNM-ECZ400R и JNM-ECZ600R (Jeol, Япония) при 400 МГц. В качестве внутреннего стандарта в спектрах ¹H ЯМР использовали ТМС (0 м.д.). Спектры ЯМР обрабатывали с использованием программного обеспечения MestReNova 14.2.0 (Mestrelab Research S.L., Santiago de Compostela, Spain).

Рентгеноструктурный эксперимент проводили на дифрактометре HPC XtaLAB Synergy (Rigaku, Япония) [34] с использованием CuK_α-излучения (двухзеркальный монохроматор (double-mirror monochromator), ω -сканирование).

Структуры расшифрованы прямым методом с использованием комплекса программ SHELXS-97 [35]. Расчеты по уточнению структуры выполнены по программе SHELXL-2014/7 [36]. Все неводородные атомы уточнены методом наименьших квадратов (по F^2) в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода при атоме углерода выявлены геометрически и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения $U_{\text{iso}} = nU_{\text{eq}}$, где $n = 1, 2$, а U_{eq} — эквивалентный изотропный параметр смещения соответствующих атомов углерода.

Координаты атомов и другие параметры структуры [ZnL₂²Br₂] депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC) (№ 2251742); deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полосы поглощения $\nu(\text{Zn}-\text{N})$ в ИК-спектрах комплексов по сравнению со спектрами лигандов появляются в области 427–467 см⁻¹. Спектры комплексов цинка (I–VI) также отличаются от спектров соответствующих лигандов тем, что в них интенсив-

ные полосы поглощения валентных колебаний связи $>C=N-$ при 1615 см^{-1} (L^1) и 1640 см^{-1} (L^2) расщепляются на две интенсивные полосы: $1640, 1590$ (I), $1639, 1598$ (II), $1638, 1588$ (III), $1598, 1550$ (IV), $1622, 1588$ (V) и $1644, 1560\text{ см}^{-1}$ (VI) соответственно, что можно объяснить неравноценностью связей $>C=N-$ в молекуле лиганда, координированного через один атом азота тиадиазольного цикла. Полоса колебаний $\nu(>N-N<)$ (в спектрах лигандов 1020 (L^1) и 1072 см^{-1} (L^2)) в спектрах комплексов также расщепляется на две интенсивные полосы при $1030-1100$ и $1015-1042\text{ см}^{-1}$ в случае L^1 , при $1080-1085$ и $1035-1046\text{ см}^{-1}$ в случае L^2 . Валентные колебания аминогрупп остаются неизменными, располагаясь в области $3440-3017\text{ см}^{-1}$, а деформационные частоты колебаний наблюдаются в диапазоне $1550-1505\text{ см}^{-1}$ [31, 37, 38]. Такое спектральное поведение комплексов свидетельствует об образовании монодентатной координационной структуры лигандов.

Интересные результаты были получены при исследовании лигандов и синтезированных на их основе новых комплексных соединений методом ^1H ЯМР-спектроскопии в растворе $\text{DMCO-}d_6 + \text{CCl}_4$ (400 МГц), значения химических сдвигов (δ , м.д. (ppm)) приведены на рис. 1, 2. В спектре L^2 синглетный сигнал в поле $\delta = 2.46$ м.д. относится к трем протонам CH_3 -группы, а синглетный сигнал в поле $\delta = 6.798$ м.д. принадлежит двум протонам NH_2 -группы. Синглетные сигналы при $\delta = 2.48$ м.д. относятся к протонам метильной группы в комплексе VI, а сигналы при $\delta = 6.946$ м.д. — к двум протонам аминогруппы.

В тетраэдрически окруженном комплексе IV синглетный сигнал от трех атомов водорода метильной группы регистрировали при $\delta = 2.501$ м.д., а дублетные сигналы от атома водорода иминной группы и атома водорода азометина в цикле — при $\delta = 7.196$ и 7.249 м.д. [39, 40]. Можно сделать вывод, что лиганд L^2 в растворе подвергается амино-иминной таутомерии при комплексообразовании с солью бромиды цинка, при этом один из атомов водорода в аминогруппе смещается к эндоциклическому атому азота в α -положении от аминогруппы (схема 2).

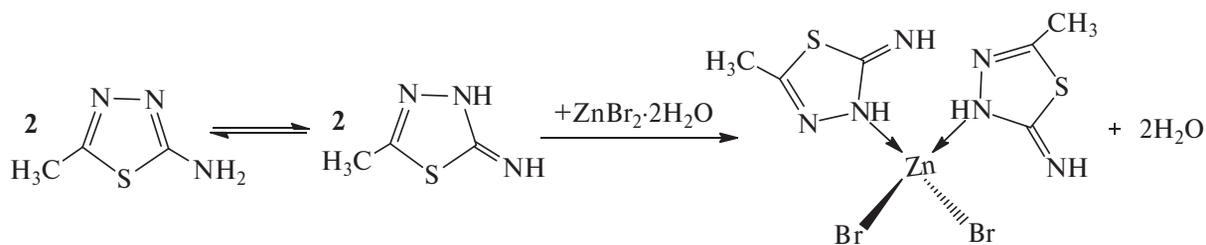


Схема 2.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$

Параметр	Значение
Брутто-формула	$\text{ZnC}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2$
M	455.51
T, K	293
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2_1/c$
a, Å	9.27376(13)
b, Å	20.3510(2)
c, Å	7.48449(11)
α , град	90
β , град	98.2811(14)
γ , град	90
V, Å ³	1397.82(3)
Z	4
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	2.164
μ , мм ⁻¹	11.85
Область сканирования по θ , град	4.3–71.4
Область индексов h, k, l	$-11 \leq h \leq 11,$ $-24 \leq k \leq 22,$ $-9 \leq l \leq 9$
Число измеренных отражений	13854
Число независимых отражений (R_{int})	2702 (0.043)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2442
Число уточняемых параметров	172
GOOF (F^2)	1.04
R_1, wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.026, 0.067
R_1, wR_2 (все отражения)	0.029, 0.069
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, e \text{ Å}^{-3}$	0.38, -0.45

Для однозначного подтверждения сделанных выводов о строении комплексов Zn(II) (по результатам ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии) были выращены монокристаллы $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$, полученные перекристаллизацией их из EtOH. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$ приведены в табл. 1.

Известно, что координационные соединения дигалогенидов цинка(II) и других двухвалентных ионов металлов I переходного ряда с монодентат-

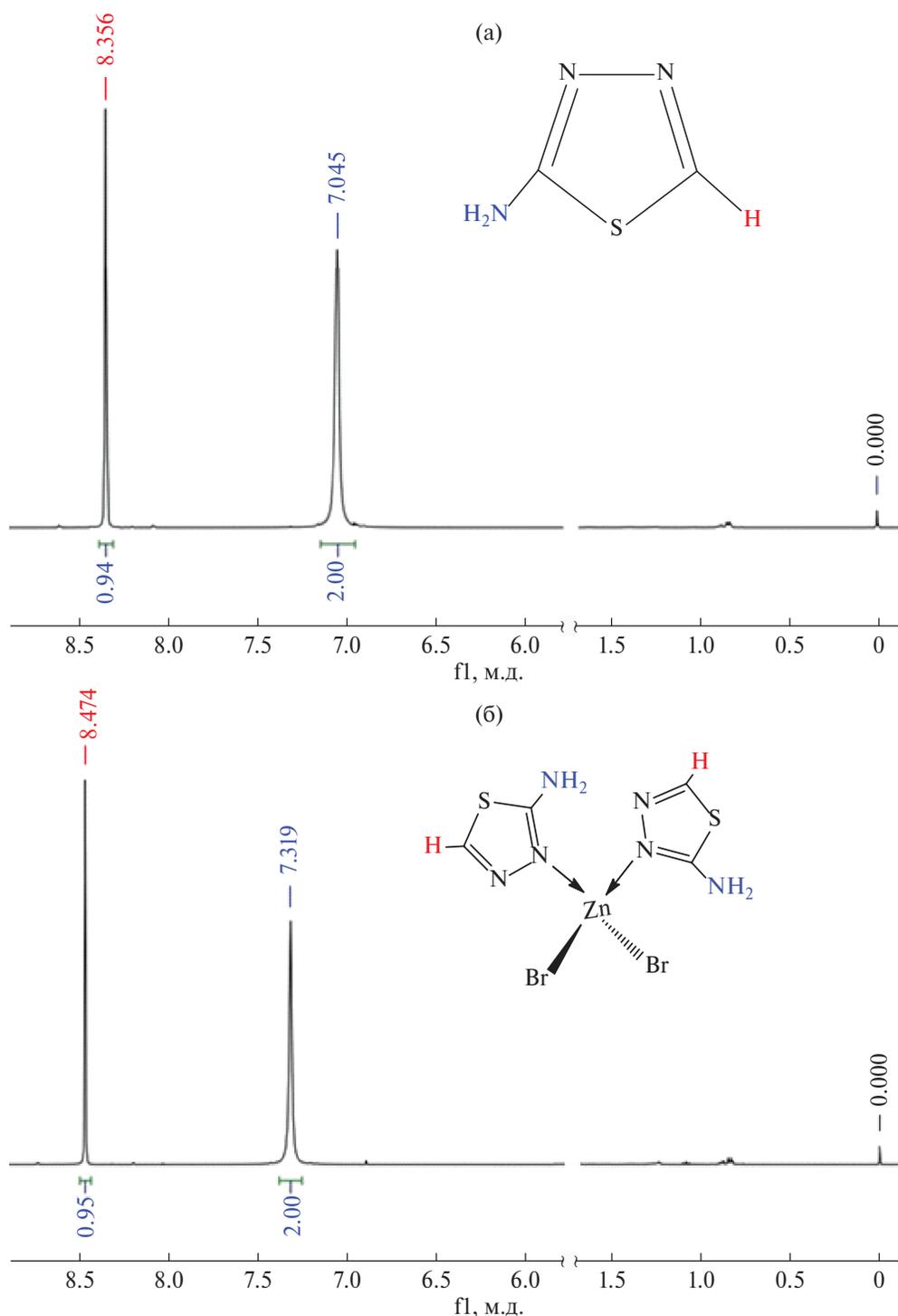


Рис. 1. Спектры ^1H ЯМР лиганда L^1 (а) и его комплекса II (б), 400 МГц, растворитель – $\text{DMSO-}d_6 + \text{CCl}_4$, 298 К.

ными лигандами представляют собой в основном кристаллы тетраэдрической структуры, искажения в которых обусловлены (при отсутствии влияния природы центрального атома, сферически симметричная d^{10} -оболочка) природой ацидо- и моноденатного лигандов, а также особенностями упаковки мономерных полиэдров в кристаллической структуре [31, 32, 41].

В синтезированных нами комплексах галогенидов цинка(II) с L^1 (I–III) также реализуется искаженная тетраэдрическая конфигурация, в вершинах которой располагаются два атома галогена и два донорных атома азота тиадиазольных колец [31, 32, 42].

Кристаллическая структура IV состоит из дискретных моноядерных молекул, связанных водородными связями (рис. 3, 4). Атом цинка координиро-

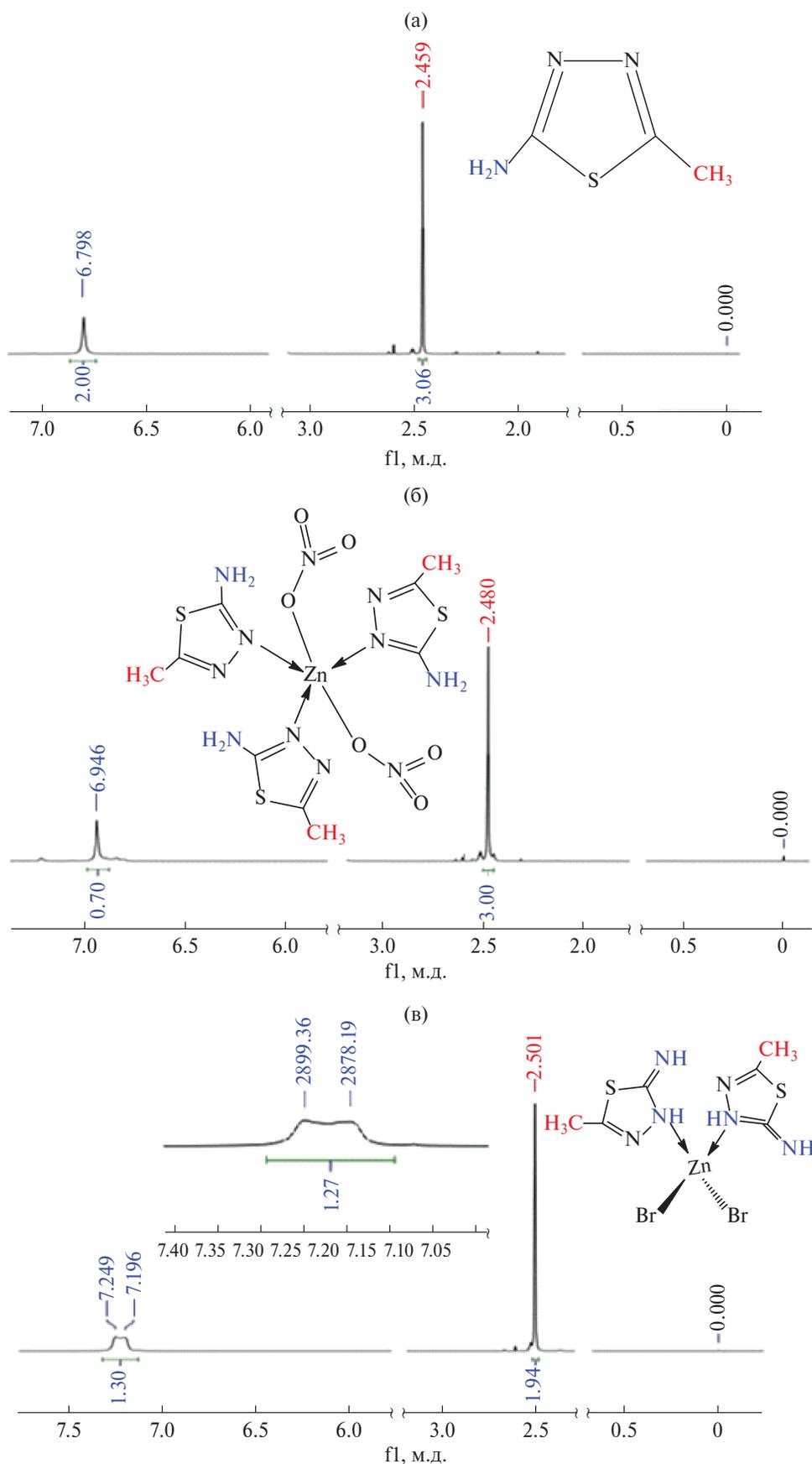


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР лиганда L^2 (а) и его комплексов VI (б) и IV (в), 400 МГц, растворитель $\text{DMSO-}d_6 + \text{CCl}_4$, 298 К.

Таблица 2. Длины связей и валентные углы в координационном полиэдре комплекса IV

Связь	$d, \text{Å}$
Zn(1)–Br(1)	2.3751 (5)
Zn(1)–Br(2)	2.3938 (5)
Zn(1)–N(1A)	2.032 (2)
Zn(1)–N(1B)	2.021 (2)
Угол	$\omega, \text{град}$
Br(1)Zn(1)Br(2)	112.33 (2)
N(1A)Zn(1)N(1B)	104.46 (8)
N(1A)Zn(1)Br(2)	107.88 (6)
N(1B)Zn(1)Br(2)	112.98 (7)
N(1A)Zn(1)Br(1)	108.90 (6)
N(1B)Zn(1)Br(1)	109.92 (7)

ван с двумя ионами брома и двумя атомами эндо-азота в искаженной тетраэдрической геометрии. Длины связи Zn–Br (2.3751(5) и 2.3938(5) Å) значительно различаются (табл. 2), и только наибольшее значение близко к сумме ковалентных радиусов Zn и Br ($1.31 + 1.11 = 2.42 \text{ Å}$, ковалентные радиусы атомов по Полингу). Две длины связи Zn–N в IV (2.032(2) и 2.021(2) Å) существенно близки к сумме ковалентных радиусов 2.05 Å [43].

Валентные углы NZnBr в структуре комплекса $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$ ($107.88(6)^\circ$ – $112.98(7)^\circ$) близки к значениям в других тетраэдрических комплексах цинка. Углы NZnN и BrZnBr увеличены до $104.46(8)^\circ$ и $112.33(2)^\circ$ соответственно [31, 32, 42].

Общим для этих координационных полиэдров является то, что потенциально тридентатный лиганд аминотиадиазол координируется к атому цинка через эндоциклический атом азота, расположенный в α -положении к экзоциклическому атому азота аминогруппы. Следует отметить, что “мягкий” донорный центр в виде атома серы в кольце аминотиадиазола не участвует в координации с “мягкой” кислотой – ионом цинка(II).

С точки зрения потенциала водородной связи лиганды L^1 и L^2 имеют два акцепторных элемента – два атома водорода NH_2 -группы и два донора – атомы N1 и N2 тиadiaзольного кольца [31, 44, 45], а также ионы Br^- .

NH_2 -группы в структуре комплекса IV участвуют в образовании слабых внутримолекулярных водородных связей $\text{N}–\text{H}\cdots\text{Br}$ ($\text{N}(3\text{A})–\text{H}(2)\cdots\text{Br}(1)$ $3.410(3) \text{ Å}$ и $\text{N}(3\text{B})–\text{H}(4)\cdots\text{Br}(2)$ $3.611(3) \text{ Å}$), замыкающих шестичленные M, H-циклы (M-металл), при этом в качестве донора выступают ионы галогена (Br^-). В кристаллической структуре также встречаются несимметричные межмолекулярные водородные связи (табл. 3).

Сопоставление остальных структурных данных тиadiaзольных циклов соединения IV показывает, что отклонение атомов от “средней” плоскости несколько меньше (табл. 4) [45].

Нитрат цинка(II) образует с лигандами L^1 и L^2 пятикоординационное комплексное соединение.

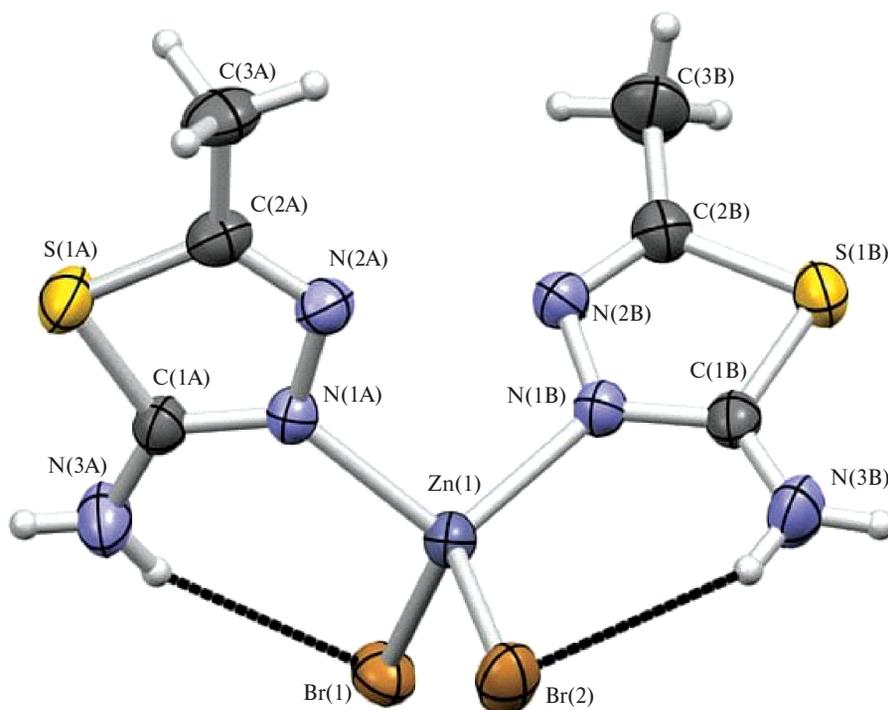
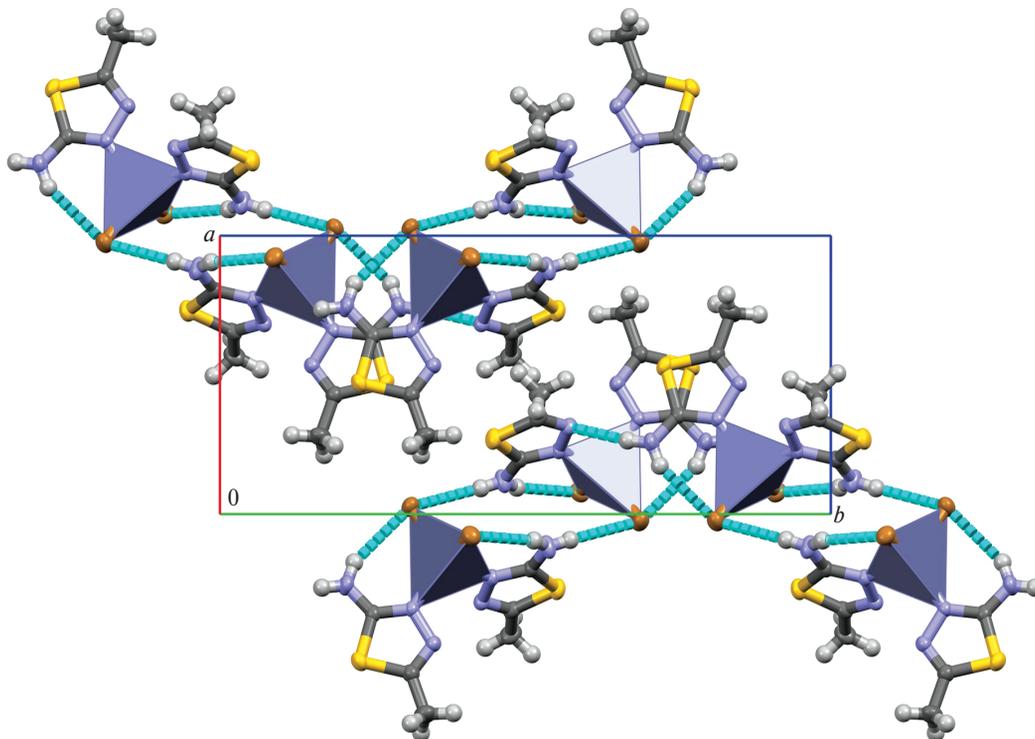
**Рис. 3.** Кристаллическая структура комплексного соединения $[\text{ZnL}_2\text{Br}_2]$. Показаны внутримолекулярные водородные связи. Тепловые эллипсоиды показаны с вероятностью 50%.

Таблица 3. Характеристика водородных связей в структуре IV (D – донор, A – акцептор)

D–H...A	Коды симметрии	Расстояние, Å			Угол DHA, град
		D–H	H...A	D...A	
BMBC					
N(3A)–H(2)···Br(1)	x, y, z	0.86(4)	2.60(4)	3.410(3)	158(3)
N(3B)–H(4)···Br(2)	x, y, z	0.85(4)	2.82(4)	3.611(3)	156(4)
MMBC					
N(3A)–H(1)···Br(2)	$-x, 1-y, 1-z$	0.79(4)	2.73(7)	3.531(8)	144(6)
N(3B)–H(3)···N2(A)	$x, 1/2-y, 1/2+z$	0.83(4)	2.30(4)	3.114(4)	165(3)

Рис. 4. Проекция кристаллической упаковки молекул $[ZnL_2Br_2]$ вдоль оси c . Показаны координационные полиэдры ZnN_2Br_2 .

Увеличение координационного числа в этом случае, очевидно, объясняется бóльшим отталкиванием объемистых нитрат-ионов друг от друга, в результате появляется возможность для координации к центральному атому третьей молекулы гетероцикла. Образующийся комплекс нитрата цинка(II) с аминотиадиазолом представляет собой тригональную бипирамиду, в экваториальной плоскости которой находятся три атома азота трех молекул гетероцикла; аксиальные позиции полиэдра занимают атомы кислорода двух нитрат-ионов [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно отметить, что синтезированные комплексы, строение которых описывается формулами $[ZnL_2X_2]$, где $X=Cl, Br, I$ (I–III соответственно), $[ZnL_2Br_2]$ (IV), $[ZnL_3(NO_3)_2]$ (V) и

$[ZnL_3(NO_3)_2]$ (VI), исследованы методами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии и PCA. Установлено, что в процессе комплексообразования лиганды координируются через эндоциклические атомы азота, которые находятся в α -положении относительно аминогруппы в твердом состоянии. Параметры спектров 1H ЯМР комплекса $[ZnL_2Br_2]$ (IV) (в растворе координированные лиганды L^2) подвергаются amino-иминной таутомерии при комплексообразовании.

В случае галогенидных комплексов полиэдром центрального атома является слегка искаженный тетраэдр, в координационной сфере которого расположены два атома галогенида и два эндоциклических атома азота. Когда в комплексе в роли ацидолиганда присутствует нитратный анион, полиэдром центрального атома является тригональная бипирамида, в координационной сфере которой

Таблица 4. Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре IV

Атом	Отклонение, Å	Атом	Отклонение, Å
N(1A)	0.0005	N(1B)	0.002
N(2A)	-0.004	N(2B)	0.003
C(1A)	0.002	C(1B)	-0.004
C(2A)	0.004	C(2B)	-0.005
S(1A)	-0.003	S(1B)	0.004
N(3A)*	0.03	N(3B)*	-0.045
Zn(1)*	-0.1396	Zn(1)*	0.296
Br(1)*	0.503	Br(1)*	2.558
Br(2)*	-2.395	Br(2)*	-0.395

*Атомы не включены в расчет данной плоскости.

расположены три атома азота трех молекул лиганда L² в экваториальной плоскости и два атома кислорода нитратных анионов, находящиеся в аксиальном положении.

БЛАГОДАРНОСТЬ

ИК- и ¹H ЯМР-спектры получены на оборудовании, установленном в Центре коллективного пользования Института химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования Института биоорганической химии им. акад. О.С. Содыкова АН РУз.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serban Georgeta, Stanasel Oana, Serban Eugenia, Bota Sanda // Drug Des Devel Ther. 2018. V. 12. № 5. P. 1545. <https://doi.org/10.2147/DDDT.S155958>
2. Karapetyan L.V., Tokmajyan G.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 3. P. 506. <https://doi.org/10.1134/S1070363223030076>
3. Nikiforova M.E., Lutsenko I.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 9. P. 1343. <https://doi.org/10.1134/S0036023621090102>
4. Wang Y.F., Zhang S.Q., Feng Y.X., Wang L.Y. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 8. P. 1566. <https://doi.org/10.1134/S1070363221080193>
5. Нукифорова С.Е., Кубасов А.С., Белоусова О.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 6. С. 832. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2260219X>
6. Kalanithi M., Rajarajan M., Tharmaraj P., Johnson Raja S. // Med. Chem. Res. 2015. V. 24. № 4. P. 1578. <https://doi.org/10.1007/s00044-014-1224-5>
7. Kadirova Sh.A., Ishankhodzhaeva M.M., Parpiev N.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. V. 77. № 12. P. 2398. <https://doi.org/10.1134/S1070363208120177>
8. Umirov F.E., Shodikulov J.M., Aslonov A.B., Sharipov S.Sh. // Obog. rud. 2023/.V. 4. P. 25. <https://www.doi.org/10.17580/or.2023.04.05>
9. Chikineva T.Yu., Koshelev D.S., Medved'ko A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 170. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020054>
10. Batyrenko A.A., Mikolaichuk O.V., Ovsepyan G.K. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 4. P. 666. <https://doi.org/10.1134/S1070363221040149>
11. Li R.Y., Li Y.J., Lu X.H. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2020. V. 46. № 12. P. 26. <https://doi.org/10.1134/S1070328420010042>
12. Zahoor Ayesha, Imtiaz-ud-Din, Andleeb Sohaila et al. // J. Coord. Chem. 2021. V. 74. № 12. P. 1978. <https://doi.org/10.1080/00958972.2021.1945046>
13. Yong-Hui Zhou, Dong Jiang, You-Xuan Zheng // J. Organomet. Chem. 2018. V. 876. № 12. P. 26. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.09.008>
14. Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M., Khusenov K.Sh. et al. // Russ. J. Org. Chem. 1999. V. 35. № 4. P. 599.
15. Uvarova M.A., Nefedov S.E. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 11. P. 1660. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110218>
16. Ligin Chen, Huihui Duan, Xinyu Zhang et al. // J. Heter. Chem. 2018. V. 55. № 8. P. 1978. <https://doi.org/10.1002/jhet.3238>
17. Abdelhakim Laachir, Salaheddine Guesmi, El Mostafa Ketatni et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 74. № 12. P. 1978. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128533>
18. Song Ye, Ji Yu-Fei, Kang Mi-N-Yan, Liu Zhi-Liang // Acta Crystallogr., Sect. E. 2012. V. 68. № 5. P. 772. <https://doi.org/10.1107/S1600536812020995>
19. Geng Ying, Zhang Wen, Song Jiang-Feng et al. // Inorg. Chim. Acta. 2021. V. 528. № 12. P. 120596. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120596>
20. Matveev E.Yu., Novikov I.V., Kubasov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 187. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020121>
21. Lavrenova L.G., Dyukova I.I., Korotaev E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 30. <https://doi.org/10.1134/S0036023620010106>
22. Yousif Emad, Majeed Ahmed, Al-Sammarræe Khulood et al. // Arab. J. Chem. 2017. V. 10. № 5. P. 1639. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2013.06.006>
23. Kodirov S., Mukhiddinov B. et al. // E3S Web of Conf. 2023. V. 417. P. 02010. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202341702010>
24. Sargsyan S.H., Sargsyan T.S., Agadjanyan I.G. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 2. P. 223. <https://doi.org/10.1134/S1070363221020109>

25. Gaponik P.N., Ivashkevich O.A., Krasitskii V.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. № 9. P. 1457. <https://doi.org/10.1023/A:1021646400922>
26. Markosyan A.I., Ayyazyan A.S., Gabrielyan S.H. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2023. V. 93. № 3. P. 485. <https://doi.org/10.1134/S1070363223030040>
27. Önkol T., Doğruer D.S., Uzun L. et al. // J. Enzyme Inhibition Med. Chem. 2008. V. 23. № 2. P. 277. <https://doi.org/10.1080/14756360701408697>
28. Yuhang He, Jingwen Chen, Xinran Yu et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 8. P. 1264. <https://doi.org/10.1134/S0036023622080162>
29. Popov L.D., Borodkin S.A., Kiskin M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. V. 48. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1134/S1070328421110038>
30. Garnovskii A.D., Burlov A.S., Vasil'chenko I.S. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. № 2. P. 81. <https://doi.org/10.1134/S1070328410020016>
31. Khusenov K.Sh., Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 8. P. 555.
32. Ishankhodzhaeva M.M., Khusenov K.Sh., Umarov B.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 11. P. 1709.
33. Khusenov K.Sh., Umarov B.B., Ishankhodzhaeva M.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1998. V. 43. № 12. P. 1841.
34. Rigaku Oxford Diffraction. *CrysAlisPRO*; Yarnton: England, 2018. Search in Google Scholar
35. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data (Univ. of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997).
36. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
37. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
38. Kadirova Sh.A., Nuralieva G.A., Alieva M.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. № 12. P. 1962. <https://doi.org/10.1007/s11176-006-0022-2>
39. Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Трухина О.Н. и др. // Макрогетероциклы/Macroheterocycles. 2010. V. 1. № 3. С. 68. <https://doi.org/10.6060/mhc2010.1.68>
40. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A. et al. // Russ. J. Coord. Chem. 2014. V. 40. № 7. P. 473. <https://doi.org/10.1134/S1070328414070094>
41. Куперт Д. Неорганическая стереохимия. М.: Мир, 1975. 280 с.
42. Хусенов К.Ш., Алиев Т.Б., Бахронова О.Ж. // Int. J. Adv. Technol. Natural Sci. 2022. V. 3. № 4. С. 25. <https://doi.org/10.24412/2181-144X-2022-4-25-35>
43. Beatriz C., Verónica G., Ana E. Platero-Prats et al. // Dalton Trans. Royal Soc. Chem. 2008. P. 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
44. Lynch D.E. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2001. V. 57. P. 1201. <https://doi.org/10.1107/S0108270105040126>
45. Kadirova Sh.A., Ishankhodzhaeva M.M., Parpiev N.A. et al. // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. № 10. P. 1799. <https://doi.org/10.1134/S1070363207100210>

ZINC(II) COMPLEXES WITH THIADIAZOLE DERIVATIVES-1,3,4

K. Khusenov^{a*}, B. Umarov^b, K. Turgunov^{c, d**}, O. Bakhranova^a, T. Aliev^a, B. Ibragimov^e

^aNavoi State University of Mining and Technologies, Navoi, 210100 Uzbekistan

^bBukhara State University, Bukhara, 200117 Uzbekistan

^cYunusov Institute of the Chemistry of Plant Substances, Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Tashkent, 100170 Uzbekistan

^dTurin Polytechnic University in Tashkent, Tashkent, 100095 Uzbekistan

^eInstitute of Bioorganic Chemistry of the Academy of Sciences of Uzbekistan, Tashkent, 100125 Uzbekistan

*e-mail: kahrmon.husenov71@gmail.com

**e-mail: kambarali@mail.ru

Zn(II) complexes of the composition $[ZnL_n^mX_2]$ and $[ZnL_3^m(NO_3)_2]$ were synthesized, where $n = 1, 2$; $X = Cl, Br, I$; $L^1 = 2$ -aminothiadiazole-1,3,4, $L^2 = 2$ -amino-5-methylthiadiazole-1,3,4. The obtained complexes were studied by elemental analysis methods, IR and 1H NMR spectroscopy. The structure of the $[ZnL_2^mBr_2]$ complex was determined by the RSA method (CIF file CCDC No. 2251742). The ligand molecules of 2-amino-5-R-thiadiazoles-1,3,4 ($R = -H, -CH_3$) are coordinated monodentately by an endocyclic nitrogen atom located in the α -position to the amino group. The polyhedron of the central atom of halide complexes is a slightly distorted tetrahedron, in the coordination sphere of which two halide atoms and two endocyclic nitrogen atoms are located. During complexation in the spectrum of the solution of the $[ZnL_2^mBr_2]$ complex, coordinated L^2 ligands undergo amino-imine tautomerization into a heterocyclic amine with a nitrogen atom in a heterocycle. The polyhedron of the central atom for nitrate complexes is a slightly distorted trigonal bipyramide, in the coordination sphere of which three nitrogen atoms of ligands are located in the equatorial plane and two oxygen atoms of two nitrate anions in the axial position.

Keywords: 2-aminothiadiazole-1,3,4, 2-amino-5-methylthiadiazole-1,3,4, zinc complexes, X-ray diffraction analysis, polyhedra