

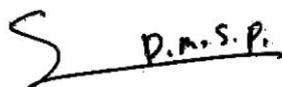
На правах рукописи

ДУСТМОХАММАД САМИИПАГАЛЕ

**«Комплексы ртути (II), свинца (II) и 3d-металлов
с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом»**

(Неорганическая химия -02.00.01)

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

 P. M. S. P.

Душанбе - 2012

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» Научно-исследовательского института и на кафедре неорганической химии Таджикского национального университета.

Научный руководитель: член-корреспондент АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор
Аминджанов Азимджон Алимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дёгтев Михаил Иванович
доктор химических наук, профессор
Солиев Лутфулло Солиевич

Ведущая организация: Таджикский технический университет им.М.С.Осими, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится «7» ноября 2012 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:

734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, **E-mail: gulchera@list.ru**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 29 » сентября 2012 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**



Касымова Г.Ф.

1. Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Координационная химия интенсивно развивается благодаря возможности использования новых классов органических и неорганических лигандов для проведения целенаправленных исследований по изучению процессов комплексообразования различных металлов. Вовлечение в круг исследований новых лигандов позволяет расширить представление о механизме образования комплексов и осуществлять синтезы новых комплексов обладающие заданными свойствам. Известно, что в процессе комплексообразования степень токсичности ионов металлов существенно снижается (например, степень токсичность ионов ртути и свинца). Среди органических лигандов способных вступать в реакции комплексообразования с металлами особое место занимают азольсодержащие соединения к которым относится и 4-метил-1,2,4-триазолтиол. С этим органическим лигандом ранее были синтезированы и исследованы комплексные соединения рения (V), однако в литературе отсутствуют сведения о комплексах других металлов с ним. Поскольку на процесс комплексообразования оказывает существенное влияние и природа металла-комплексообразования, поэтому проведение целенаправленных исследований по синтезу, физико-химическому исследованию координационных соединений различных металлов с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и поиск практических аспектов их использования является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» НИИ и кафедры неорганической химии Таджикского национального университета с номером госрегистрации 01.09 ТД 797.

Постановка задачи и цели исследования. Цель работы состояла в разработке оптимальных условий синтеза новых координационных соединений ртути (II), свинца (II), марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом; установлении их состава и изучении их важнейших физико-химических свойств, включая структуру и биологической активности. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: а) выделить индивидуальные комплексные соединения ртути (II), свинца (II), марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка с

4-метил-1,2,4-триазолтиолом и получить совокупность их физико-химических характеристик; б) установить полную структуру некоторых синтезированных комплексов; в) получить данные о биологической активности ряда комплексов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- разработанные методики синтеза новых координационных соединений ртути (II), свинца (II), марганца (II), кобальта (II), никеля (II), меди (II) и цинка с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом;
- результаты термогравиметрических, ИК-спектроскопических исследований, а также данные полученные при изучении ЯМР-спектров;
- данные по термодинамическим характеристикам процессов термолита комплексов ртути (II) и свинца (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом;
- результаты рентгеноструктурных исследований по установлению структуры комплексов составов $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$, $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ и выявленные закономерности по относительному расположению лигандов вокруг центрального атома и относительно друг друга.
- выявленные эффекты по влиянию некоторых синтезированных комплексов на процесс прорастание семян некоторых сельскохозяйственных культур.

Научная новизна. Синтезированы новые комплексные соединения некоторых металлов с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Установлено, что молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола к Hg (II), Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II) и Zn координируются монодентатно посредством атома серы тионной группы, аналогично происходит координация этого лиганда к свинцу (II) в комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, а в комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ молекулы L являются мостиковыми. Определены термодинамические характеристики термолита комплексов $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ для всех участков процесса их разложения. Показано, что комплексу состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ соответствует ромбическая сингония, а аналогичному бромидному комплексу - моноклинная. Выявлено, что замена хлоридных ионов на бромидные приводит к уменьшению длины связи Hg-Г и увеличению длины связи Hg-S. Для комплекса $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ выявлена тетрагональная сингония, а для комплекса $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ - моноклинная. Установлена ингибирующая активность некоторых синтезированных комплексов на процесс прорастания семян чечевицы, капустных рап и рапса.

Практическая ценность. Разработанные методики синтеза комплексов могут

быть использованы в процессе синтеза комплексов других металлов с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Предложенные реакции образования комплексов металлов с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом могут проливать свет на механизм образования комплексов металлов содержащих в качестве лигандов молекул производных 1,2,4-триазолтиола. Полученные результаты могут быть использованы для выявления соответствующих закономерностей по влиянию алкильных радикалов в молекулах 1,2,4-триазолтиолов на структурные характеристики и физико-химические свойства комплексов металлов. Некоторые синтезированные комплексы можно рекомендовать в качестве росторегулирующих свойств семян сельскохозяйственных культур. Результаты проведенных исследований используются в учебно-научном процессах НИИ и химического факультета Таджикского национального университета.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены на XXV международной Чугаевской конференции по координационной химии и II молодежной конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Суздаль, 2011), международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений» (Душанбе, 2011), республиканской конференции «Перспективы развития исследований по координационной химии» (Душанбе, 2011г), республиканской конференции «Комплексообразование в растворах» (Душанбе, 2012 г), ежегодных научных конференциях профессорско - преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального университета (Душанбе, 2009-2012г).

Публикации. По результатам исследований опубликованы 6 статей и 6 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, списка цитированной литературы (145 наименований), изложена на 123 страницах, включая 32 рисунка и 50 таблиц.

2. Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая её значимость.

В первой главе проанализированы опубликованные работы по комплексным соединениям переходных металлов и свинца с производными 1,2,4-триазолтиола. Представлен материал в области исследований структуры комплексов металлов с азот- и серусодержащими лигандами. Рассмотрены некоторые аспекты использования комплексных соединений. По результатам обзора литературы сделаны заключения и обоснования по выбору темы диссертации.

Во второй главе описаны оптимальные методики синтеза, анализа и физико-химических исследований координационных соединений ряда переходных металлов и свинца (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом.

В третьей главе представлены результаты ИК- и ЯМР-спектроскопических исследований 4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплексов ртути (II) и свинца (II) с ним, а также данные по установлению структуры синтезированных комплексов.

В четвертой главе приведены полученные результаты по изучению биологической активности некоторых комплексов.

2.1. Методика эксперимента и использованное оборудование

Содержание С, Н, N, S, O в составе синтезированных комплексов определяли на приборе «Fisons TA 1108 CNHSO microanalyser». Галогены определялись аргентометрическим методом. Содержание металлов в составе комплексов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Perkin Elmer model 1100». ИК-спектры исходных соединений и полученных комплексов снимали на приборе «Perkin Elmer 843» (в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$). Строение комплексов установили методом рентгеноструктурного анализа (РСА) по стандартной методике на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Bruker-Nonius X8 Apex», оснащенном двухкоординатным ССД детектором, при комнатной температуре с использованием излучения молибденового анода ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$), графитовый монохроматор. Интенсивность отражений измеряли методом φ -сканирования узких ($0,5^\circ$) фреймов до $2\theta = 52,8^\circ$. Поглощения учитывали эмпирически по программе SADABS. Структуру комплексов расшифровали прямым методом и уточняли полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELX-97. Температуру плавления комплексов определяли на электротермическом приборе модели «IA -9100».

Термогравиметрические исследования проводили на приборе «Shimadzu-50Н» в потоке газообразного азота со скоростью подачи 20мл/мин при скорости подъема температуры 20 °С/мин. Навеска комплексов в опытах составляла 2-10 мг.

2.2. ИК- спектроскопическое исследование 4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплексов ртути (II) с ним

Установлено, что в ИК-спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола при 2520см^{-1} и 2560 см^{-1} проявляются очень слабые полосы поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям сульфгидрильной группы. Вместе с этими полосами при 1215 см^{-1} и 1077 см^{-1} в спектре 4-метил-1,2,4-триазолтиола проявляются полосы средней интенсивностью, которые предположительно могут быть отнесены к смешанным колебаниям $\nu(\text{C-N}) + \nu(\text{C=S})$. Дуплетная полоса средней интенсивности проявляющаяся в ИК-спектре некоординированного лиганда при 774 см^{-1} вероятно относится к валентным колебаниям тионной группы. Одновременное проявление в ИК -спектре молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола полос поглощения соответствующих колебаниям сульфгидрильной и тионной групп можно интерпретировать в пользу нахождения молекулы 4- Met -1,2,4-tthiol в твердом состоянии в виде двух таутомерных форм. В отличие от спектра 4-метил-1,2,4-триазола в спектре как хлоридного комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ так и бромидного комплекса $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ в области $1670\text{-}2700\text{ см}^{-1}$ никаких пиков не проявляются. Исчезновения полос поглощения проявляющихся в спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола и относящихся к сульфгидрильной группе предположительно можно связывать с превращением этой группы в тионную в результате комплексообразования. В указанной области в ИК- спектре исходного лиганда имеются две полосы поглощения при 1751 см^{-1} (sp) и 1696 см^{-1} (с) с плечом при 1670 (о.сл.). Эти полосы в спектрах обоих комплексов не проявляются. Они вероятно подвергаются низкочастотному смещению и сливаются с полосами лиганда. В пользу такого предположения можно интерпретировать значительное возрастание интенсивности полос поглощения в спектрах комплексов, при 1582 см^{-1} и 1497 см^{-1} (для хлоридного соединения) и при 1569 см^{-1} и 1494 см^{-1} (для бромидного

соединения). Следует отметить, что в спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазотиола полосы проявляющиеся при 1559 см^{-1} и 1502 см^{-1} относящиеся к колебаниям связей C=N, N-N и C-N в спектрах обеих комплексов смещаясь в высокочастотную область проявляются при 1562 см^{-1} и 1497 см^{-1} (для $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$) и 1569 см^{-1} и 1494 см^{-1} (для $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$). Высокочастотное смещение полос поглощения относящихся к колебаниям связей C=N, N-N и C-N в спектрах обеих комплексов можно интерпретировать в пользу неучастия всех трех атомов азота гетероцикла в координации со ртутью (II). В ИК- спектре исходного 4-метил-1,2,4-триазолтиола в интервале частот $200\text{-}550\text{ см}^{-1}$ имеются две полосы поглощения при 413 (ср) и 537 (о.с.). В спектре хлоридного комплекса в этом интервале частот проявляются полосы поглощения при 509 см^{-1} (ср.), 412 см^{-1} (о.сл.), 323 см^{-1} (ср) и 215 см^{-1} (о.с.), а в спектре аналогичного бромидного комплекса - при 519 см^{-1} (ср), 410 см^{-1} (о.сл.), 260 см^{-1} (пл.) и 210 см^{-1} (о.с.). Вероятно в полосу очень высокой интенсивности, которая проявляется в спектре некоординированного лиганда при 537 см^{-1} существенный вклад вносит C-S группа, который в результате координации снижая свою интенсивность смещается в низкочастотную область на 28 см^{-1} (для хлоридного комплекса) и на 18 см^{-1} (для бромидного комплекса). Проявляющая при 323 см^{-1} полоса в спектре комплекса $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ относится к валентным колебаниями связи Hg-Cl. Полоса относящаяся к валентным колебаниям связи Hg-Br в спектре комплекса $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ вероятно проявляется в виде плеча при 260 см^{-1} . Полосы в которых существенный вклад вносит $\nu(\text{C}=\text{S})$ и проявляются в спектре лиганда при 1215 см^{-1} и 1077 см^{-1} в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область, что свидетельствует об участии атома серы тионной группы в координацию со ртутью (II).

Полосы связанные с колебаниями $\nu(\text{C}=\text{S}) + \nu(\text{C}-\text{N})$, которые в исходном лиганде проявляются при частотах 1076 , 1089 , и 948 см^{-1} , в ИК-спектре комплекса $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ проявляются при 1047 см^{-1} , а в ИК- спектре комплекса $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ при 1059 , 1035 и 963 см^{-1} .

2.3. Исследование методом ЯМР -спектроскопии 4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплексов ртути (II) с ним

Спектр ПМР 4-метил-1,2,4-триазолтиола характеризуется четырьмя синглетами протонов при $13,62$ м.д. $8,33$ м.д.; $3,52$ м.д. и $3,41$ м.д., которые могут быть отнесены, к протонам S-H ($13,63$ м.д.), N-H ($8,34$ м.д.) и протонам

C-H 3,52 м.д. и CH₃ 4,49 м.д. Присутствие в спектре 4-метил-1,2,4-триазолтиола протонов относящихся к S-H группе и NH группе можно интерпретировать в пользу существования молекулы этого органического гетероциклического соединения в среде диметилсульфоксида в тионтиольной таутомерных формах.

В ПМР- спектрах хлоридного и бромидного комплексов ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиол не проявляется пик соответствующий протону S-H группы. В ПМР- спектре комплекса состава [HgL₂Cl₂] при 8,73 м.д. проявляется пик соответствующий водороду N-H группы лиганда и при 3,61 м.д. имеется пик соответствующий водороду метильной группы. Наибольший химический сдвиг испытывает протон 2-N тиамида в комплексе [HgL₂Cl₂]. Этот факт вероятно связан со смещением электронной плотности при координации лиганда с ионом ртути (II). Химический сдвиг протонов Н-5 (C-H) в комплексах по сравнению с лигандом незначителен. Это предположительно связано с большим расстоянием между атомом ртути и Н-5.

Нами также были исследованы ЯМР (¹³C) спектры 4-метил 1,2,4-триазолтиола и комплексов ртути (II). В спектре ЯМР (¹³C) некоординированного лиганда проявляются три сигнала при 166,6 м.д., 143,0 м.д. и 31,7 м.д. которые могут быть отнесены соответственно к (C=S) C3, (C-H) C5 и CH₃. ЯМР (¹³C)- спектр комплекса состава [HgL₂Cl₂] характеризуется тремя пиками при 159,2 м.д., 145,0 м.д. и 32,9 м.д., которые относятся к(C=S) C3, (C-H) C5 и CH₃. ЯМР (¹³C) -спектр комплекса [HgL₂Br₂] характеризуется пиками при 160,2 м.д., 144,8 м.д. и 32,9 м.д.

Наибольшее смещение сигнала отмечена атома углерода C3, который находится в связи C=S. Этот атом углерода является наиболее важным атомом, поскольку именно он находясь в третьем положении гетероцикла непосредственно связан с атомом серы тионной группы, который соединен с атомом ртути. Углерод C3 в ЯМР (¹³C)- спектре хлоридного комплекса проявляется при 159,2 м.д., то есть на 7,5 м.д. меньше, чем в свободном лиганде а в аналогичном бромидном комплексе - при 160,2 м.д. Такое смещение связано с тем, что при координации атома серы тионной группы молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола с ртутью (II) происходит смещение электронной плотности между атомами серы и углерода C3. При сравнение величин Δ δ для комплексов [HgL₂Cl₂] и [HgL₂Br₂] выясняется, что величина

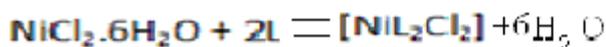
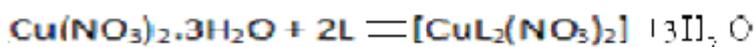
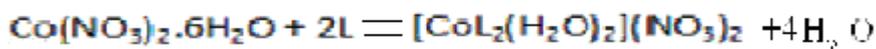
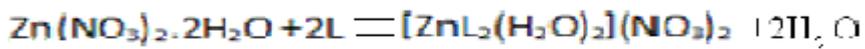
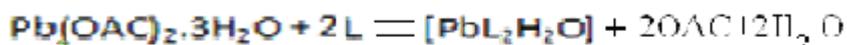
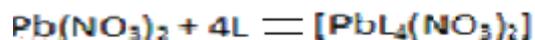
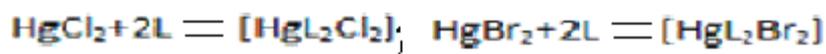
$\Delta \delta$ для бромидного комплекса оказывается меньше (-6,5) по сравнению с хлоридным комплексом (-7,5). Отсюда можно сделать вывод о том что с уменьшением электроотрицательности галоген- иона величина $\Delta \delta$ для галогено- 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ртути (II) снижается. Аналогичное смещение имеется но со значительно меньшим значением $\Delta \delta$ и для C5 и CH₃ для обеих комплексов по сравнению с некоординированным лигандом. В результате координации атома серы тионной группы с атомом ртути происходит возрастание электронной плотности π -связи в C-N связи тиамидной группы. При этом в комплексах происходит укорочение связи C-N-тиоамидной группы и удлиняется связь между атомом серы и углеродом по сравнению с некоординированным лигандом.

Четыре сигнала в спектре ПМР отмечена для комплекса [PbL₄(NO₃)₂]. Сигнал при $\delta=13,64$ м.д. обусловлен атомом водорода сорбционной воды, а пик при 8,38 м.д. соответствует Н (N-H), пики с 2.49 и 3.41 м.д. связаны с атомами водорода метильной группы и (C—H) Н-5 гетероцикла. Сравнение изменений величин δ для водорода в лиганде и комплексе показывают, что значения химического сдвига (N-H) Н-2 и (CH) Н- 5 в комплексе больше, чем у лиганда, для которых $\Delta \delta$ соответственно равна 0,01 и 0,04. Напротив значение δ для водорода метильной группы уменьшается на 0,11 м.д. Три типа пиков наблюдается в ЯМР ¹³C-спектре комплекса [PbL₄(NO₃)₂]. Химические сдвиги имеют следующие значения для C3 166,6 м.д., C5 143,1 м.д. и CH₃ 39.0-40.6 м.д.

Установлено, что химический сдвиг для атома C3 в комплексе по сравнению лигандом снижается на 0,1 м.д. Наоборот химическое смещение углерода в метильной группы в комплексе по сравнению с лигандом возрастает на 8,1 м.д.

2.4. Образование комплексов Pg (II), Pb (II) и 3d-металлов с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом

На основании данных элементного анализа, ИК и ЯМР-спектроскопических исследований установлено, что при взаимодействии 4-метил-1,2,4-триазолтиола в средах органических растворителей с солями соответствующих металлов образования комплексных соединений протекает в соответствии со следующими реакциями:



2.5. Исследование процесса термолиза комплексов $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{PbL}_2(\text{H}_2\text{O})_n]$

Изучен процесс термолиза галогено-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ртути (II). Разделив процесс термолиза комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ на четыре для каждого из них определяли соответствующие параметры, однако для четвертого участка не удалось с определенной точностью определить эти параметры. По этой причине наиболее достоверно параметры термолиза были определены для трех первых участков. Определив кинетические параметры термолиза с использованием уравнений Коутса-Редферна или Хоровица-Мецгера, рассчитывали термодинамические характеристики процесса термолиза комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ (таблица 1).

Таблица 1

Термодинамические характеристики процесса термического разложения комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$

Участок термолиза	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	A, с ⁻¹
I	К.Р.	87,79	82,88	54,50	48,10	$4,0 \cdot 10^5$
II	К.Р.	391,77	386,52	49,19	534,59	$1,12 \cdot 10^{31}$
III	К.Р.	88,80	82,68	46,55	49,09	$5,62 \cdot 10^5$

Установлено, что комплекс состава $[\text{PbL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ в интервале температур 20-160 °С является устойчивым, а начиная с 162 °С происходит непрерывное снижения массы. В интервале 435-885К по данным кривой ДТГ наблюдаются пять участков термоллиза.

Вычисленные величины термодинамических функций процесса термоллиза комплекса состава $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ представлены в таблице 2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса термического разложения комплекса состава poly $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$

Участок термоллиза	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	A, с ⁻¹
I	К.Р	108,12	103,4	64,61	68,36	$1,72 \cdot 10^7$
	Х.М.	120,98	116,26	80,88	62,35	$2,14 \cdot 10^6$
II	К.Р	469,60	464,36	48,25	659,97	$3,98 \cdot 10^{37}$
	Х.М.	482,87	477,63	49,43	679,15	$4,00 \cdot 10^{38}$
III	К.Р	287,01	281,33	62,71	320,05	$7,5 \cdot 10^{19}$
	Х.М.	296,87	291,19	59,19	339,08	$7,4 \cdot 10^{20}$
IV	К.Р	486,93	480,73	62,65	560,80	$3,1 \cdot 10^{32}$
	Х.М.	499,95	473,75	74,25	562,71	$3,9 \cdot 10^{33}$
V	К.Р	322,20	315,12	64,34	224,05	$4,1 \cdot 10^{18}$
	Х.М.	283,11	276,02	42,06	274,28	$3,8 \cdot 10^{17}$

2.6. Исследование кристаллической структуры $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$

На основе рентгеноструктурных исследований показано, что монокристаллом комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ соответствует структура, представленная на рис. 1

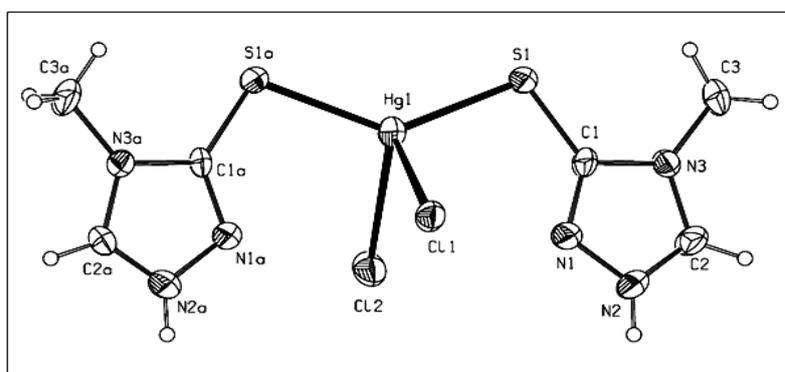


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$

Полученные данные показывают, что комплекс $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой $\text{Pmn}21$, в котором

углы $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. В этом комплексе, ион Hg^{2+} связан с двумя атомами Cl и двумя атомами S. Длина двух связей Hg-S одинаковы и равны $2,420\text{Å}$, тогда как длина двух связей Hg-Cl не одинаковы, Hg-Cl (1) = $2,653$, Hg-Cl (2) = $2,673\text{Å}$. Связь Hg-Cl(2) длинее связи Hg-Cl (1) на $0,02\text{Å}$. Длина связи C-S, согласно расчетам равна $1,712\text{Å}$. Угол связи вокруг Hg(II) изменяется от $86,93^\circ$ до $136,14^\circ$. Наибольшим углом является угол S-Hg-S который равно $136,14^\circ$, а наименьшим углом - угол Cl-Hg-Cl который оказался равным $86,93^\circ$. В комплексе $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$, как показывают данные о его кристаллической структуре атомы хлора по отношению друг к другу находятся в цис - положении. Тем не менее, угол S-Hg-S больше угла Cl-Hg-Cl. Это связано с тем что, атомы серы находятся на большем расстоянии друг от друга по сравнению с атомами хлора.

На рис 2 представлена структура комплекса $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$

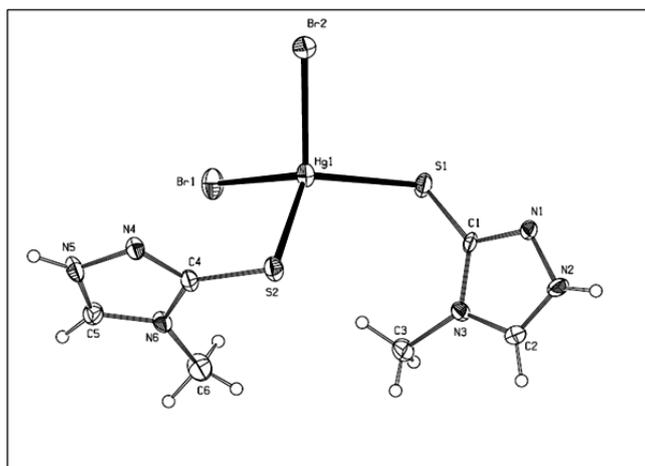


Рис. 2 Структура комплекса $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$

Установлено, что комплекс $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ кристаллизуется в моноклинной системе с пространственной группой $P21/c$. В этом комплексе, углы $\alpha = \delta = 90^\circ$ и $\beta = 94,708^\circ$. В комплексе $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$, ион Hg^{2+} связан с двумя атомами Br и двумя атомами S от двух молекул лиганда. Координация вокруг Hg^{2+} осуществляется по форме тетраэдра. Угол связи вокруг Hg^{2+} изменяется в пределах от $102,68^\circ$ до $119,94^\circ$. Наибольший угол, имеет связь S(2)-Hg(1)-Br(2), который оказался равным $119,94^\circ$, а наименьший угол имеет связь S(1)-Hg(1)-Br(2), равное $102,68^\circ$. Длина двух связей Hg-S отличаются, друг от друга. Так, длина связи Hg(1)-S(2) равно $2,515\text{Å}$, и длина связи Hg(1)-S(1), равно $2,554\text{Å}$. Другими словами, длина связи Hg(1)-S(1) на $0,04\text{Å}$ превосходит длину связи Hg(1)-S(2). Следует отметить, что длина двух связей Hg-Br отличаются друг от друга незначительно ($0,094\text{Å}$). В этой системе $a \neq b \neq c$, $\beta \neq \alpha = \gamma = 90^\circ$.

Проведенные рентгенографические исследования по изучению кристаллической структуры комплексов $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ показывают,

что в хлоридном комплексе каждый атом ртути связано с двумя атомами хлора и двумя атомами S, содержащихся в двух молекулах 4-метил-1,2,4-триазолтиола. В этом комплексе, атомы хлора, и атомы S имеют цис-конфигурацию в пространстве относительно друг друга (Cl с Cl и S с S).

Размеры кристаллических частиц в хлоридном комплексе превосходят размеры частиц в бромидном комплексе. Вместе с тем плотность хлоридного комплекса, имеет меньшее значение (2,395) по сравнению с аналогичным бромидным комплексом (2,746). В обоих комплексах, уменьшение длины связи C-N по отношению к некоординированному лиганду сопровождается увеличением длины связи C-S. Изучение зависимости угла Hg-S-C от длины связи C-S в рассматриваемых комплексах, подтверждает существующие закономерности и характеризует имеющуюся связь между ними. Угол Hg-S-C в хлоридном комплексе ($102,3^\circ$) меньше, чем у бромидного комплекса ($106,5^\circ$), что вероятно связано с тем что в хлоридном комплекса длина связи C-S меньше чем в бромидном.

В комплекс $[\text{Hg L}_2\text{Cl}_2]$, угол C (1)-S (1)-Hg, равно $102,3^\circ$, что является близким к углу тетраэдра $109,2^\circ$. В бромидном комплексе состава $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ угол C(1)-S(1)-Hg, равно $106,5^\circ$, а угол C(4)-S(2)-Hg, равно $98,7^\circ$, что является меньшим по сравнению с углом в тетраэдре $109,2^\circ$.

В комплексах $[\text{Hg L}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Hg L}_2\text{Br}_2]$ наименьшее значение вокруг атома Hg, имеет угол Cl (1)-Hg (1)-Cl (2) который равен $86,93 (18)^\circ$ и наибольший — $119,9 (6)^\circ$ имеет угол S(2)-Hg (1)-Br (2). В бромидном комплексе, значение угла Br(2)-Hg(1)-Br(1), равно $106,20 (4)^\circ$, а угол S (2)-Hg(1)-S(1), имеет значение равное $116,47 (8)^\circ$.

Внутримолекулярная водородная связь между водородом тиаамидной и галогенидным атомам, проявляются в хлоридном комплексе. В бромидном комплексе проявляются как внутри так и междумолекулярные водородные связи (рисунки 3 и 4)

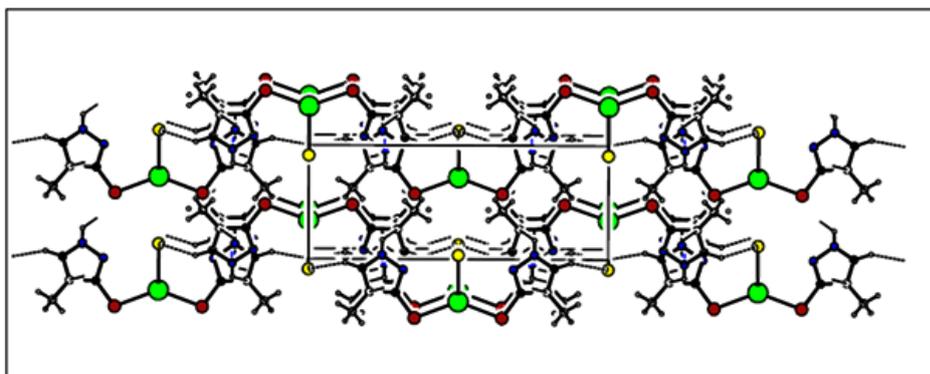


Рис. 3 Проявление междумолекулярных и водородных связей в комплексе $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$

На рис.4 представлен как образуются водородные связи в комплексе
[HgL₂Br₂]

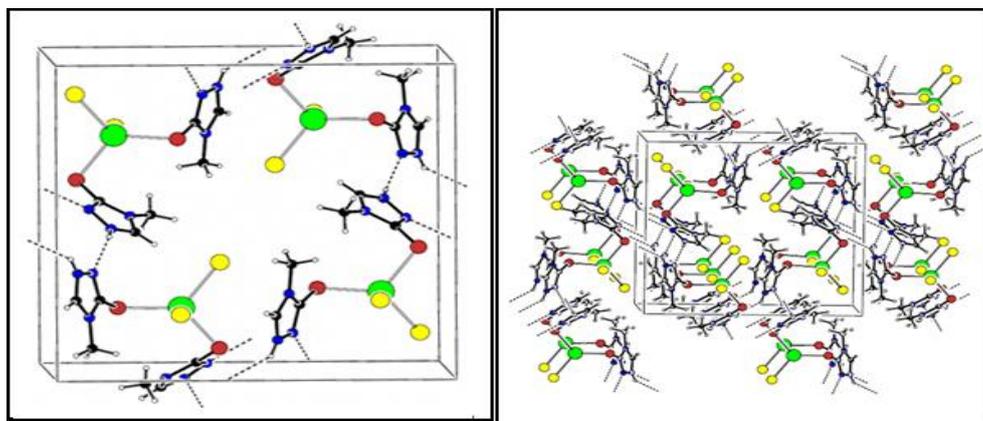


Рис. 4 Образование водородных связей в комплексе [Hg L₂ Br₂]

В таблице 3 представлены данные о межмолекулярных силах и водородных связях в комплексах [HgL₂Cl₂] и [HgL₂Br₂].

Таблица 3

Данные о межмолекулярных силах и водородных связях в комплексах

Состав комплекса	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA	Симметрия код
[HgL ₂ Cl ₂]	N2-H2A...N3	0.8600	2.6100	3.19(2)	126.00	1/2-x,y,-1/2+z
	C2-H2...Cl1	0.9300	2.7200	3.433(14)	135.00	1/2-x,y,-1/2+z
	C2-H2...Cl1	0.9300	2.7200	3.433(14)	135.00	1/2-x,y,-1/2+z
	C3-H3A...S1	0.9600	2.7600	3.201(13)	109.00	-
[HgL ₂ Br ₂]	N2-H2A...N4	0.8600	2.1700	2.944(10)	149.00	1/2-x,y,-1/2+z
	N5-H5A...N1	0.8600	2.1800	2.918(10)	143.00	1/2-x,y,-1/2+z
	C2-H2...Br2	0.9300	2.8100	3.684(9)	157.00	1/2-x,y,-1/2+z

Данные таблицы 3 показывают, что в комплексе [Hg L₂Cl₂], существуют три типа водородных связей как H2A ... N3, H2 ... Cl1, H3A ... S1, что их d (H...A) находятся между 2.6100Å для H2A ... N3 и 2.7600Å для H3A ... S1. В комплексе [Hg L₂Br₂], существует три типа водородных связей как H2A ... N4, H5A ... N₁, H₂ ... Br₂, что их d (H...A) находятся между 2.1700Å для H2A ... N4 и 2.8100Å для H₂ ... Br₂. Кроме того, значения <DHA в углах хлоридного комплекса изменяется от 109,00° для C3H3 AS1 до 135,00° для C2H2Cl1. В бромидном комплексе значения углов <DHA изменяется от 143,00° для N5H5AN1 до 157,00° для C2H2Br2. Сравнение данных для двух комплексов показывает, что сильные водородные связи, связанные с H2A ... N4 длиной 2.1700Å и слабые, в том числе, связанные с H2 ... Br2 длиной 2.8100Å, для бромидного комплекса. Наименьший угол, 109,00° связана с C3-H3A ... S1 длиной 3,201 (13)Å для хлоридного комплекса и самый большой, угол 157,00° связана с C2-H2 ... Br2 длиной 3,684 (9)Å для бромидного комплекса. Наименьшее значение d(D-H) для типа NH для и большинство связей бромидного комплекса равно 0.8600Å а для хлоридного

Установлено, что комплекс $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ имеет объем $1329,7(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ и $F = 768$, кристаллизуется в тетрагональной системе в которой $a = b \neq c$ и $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. В этом комплексе ион Pb^{2+} связано с четырьмя атомами кислорода от двух ионов NO_3^- , которые являются бидентатными лигандами и четырьмя атомами серы от четырех молекул лиганда. Длины всех четырех связей Pb-S равны и составляют $3,0191(6) \text{ \AA}$. Длины четырех связей Pb-O равны и составляют $2,720(5) \text{ \AA}$. Соответственно длины связи C(1)-N(1) , равно $1,328(6) \text{ \AA}$ а длина связи C(1)-S(1) равно $1,693(5) \text{ \AA}$. Угол связи вокруг иона Pb(II) изменяется от $46,33(18)^\circ$ (для угла $\text{O(2)-Pb(1)-O(2) \# 1}$) до $154,16(6)^\circ$ для угла $\text{S(1)-Pb(1) - S(1)\#1}$.

Кристаллическая структура комплекса $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, представлена на рис. 5.

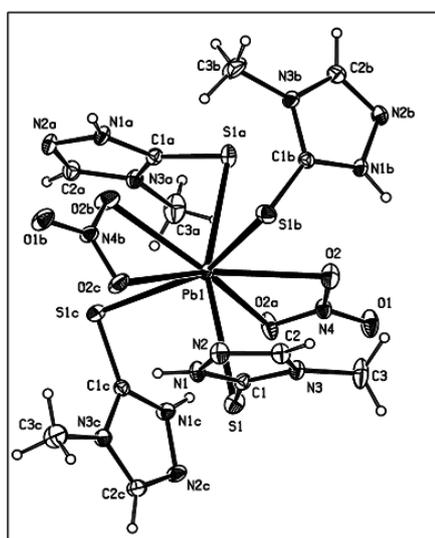


Рис. 5 Кристаллическая структура комплекса $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$

На рис 6 представлены схема образования межмолекулярных и водородных связей в комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$.

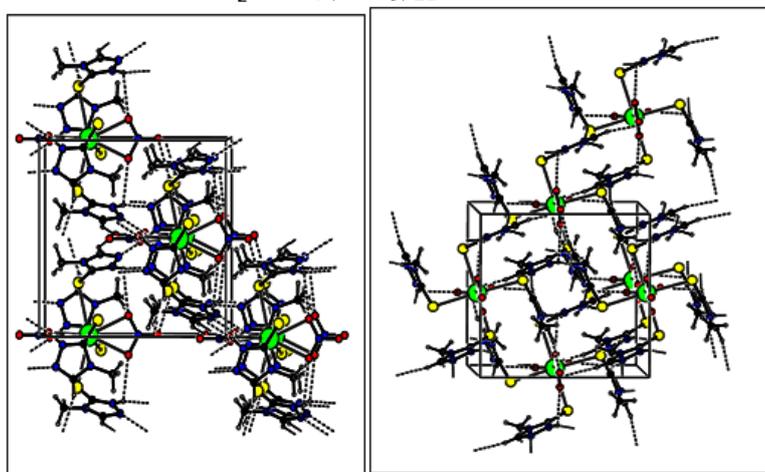


Рис. 6 Образование межмолекулярных и водородных связей в комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$

На рис. 7 представлена кристаллическая структура комплекса состава $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$.

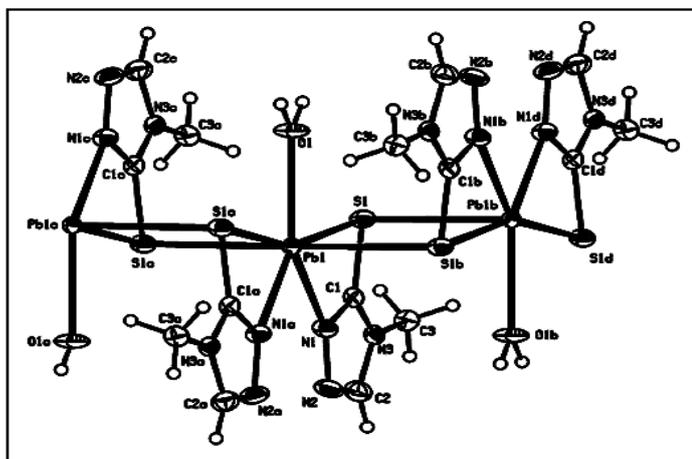


Рис. 7 Кристаллическая структура комплекса $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$

Комплекс $[\text{PbL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ имеет объем $1179,8 (4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ и $F = 840$, кристаллизуется в моноклинной системе с точечной группой $C2/c$, в которой $a \neq b \neq c$ и $\beta = 93,42(3)^\circ$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$. Он имеет полимерную структуру, в которой каждый атом Pb связан с четырьмя атомами серы и двумя атомами азота от четырех лигандов и посредством атома кислорода от одной молекулы воды. Длины связей Pb-N, Pb-S и Pb-O соответственно равны $2,635 (9) \text{ \AA}$, $3,024 (5) \text{ \AA}$ и $2,570 (11) \text{ \AA}$. Углы связей атомов вокруг Pb изменяются от $89,2 (2)^\circ$ для N (1)-Pb-S (1) $\neq 1$ и $179,03 (8)^\circ$ для S (1)-Pb-S (1) $\neq 1$.

На рис 8 показано образование межмолекулярных и водородных связей в комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$

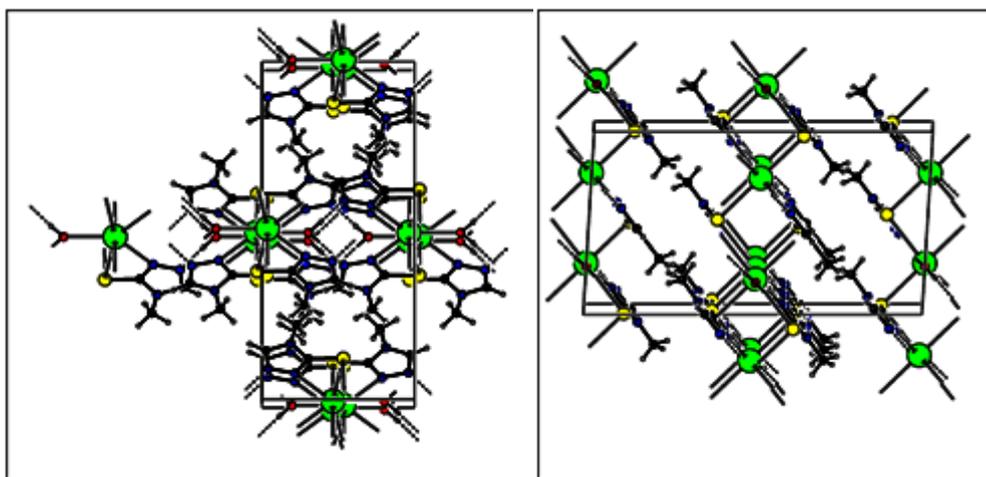


Рис. 8 Образование межмолекулярных и водородных связей в комплексе $[\text{PbL}_2 \text{H}_2\text{O}]_n$

Изучение кристаллической структуры комплекса $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, показывает, что каждый атом Pb связан с восемью атомами лигандов (четыре атома серы от четырех молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола и четыре атома кислорода от двух ионов NO_3^-). Другими словами, четыре монодентатные молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола и двухдентатные ионы NO_3^- участвуют в образовании структуры комплекса. Комплекс $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ образует полимерные цепи в которых каждый атом Pb координируется с атомом O, от молекулы H_2O с одной стороны и посредством двух атомов серы и азота связано с двумя молекулами лигандов с другой стороны. Каждая молекула 4-метил-1,2,4-триазолтиола с атомом Pb связана бидентатно посредством атома серы и азота гетероцикла. Каждый атом S молекулы лиганда координируется с атомами Pb с двух сторон и способствует формированию полимерной цепи.

В комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, есть четыре равные связи Pb-S с длиной 3,019 (16) Å. В комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ имеют три равные связи Pb-S с длиной 3,024 (5) Å. В этих двух комплексов, длины связей Pb-S больше, чем сумма ковалентных радиусов атомов S (1.04Å) и атома Pb (1.54Å), то есть 2.58Å. В комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ имеется четыре равные связи Pb-O, образованные за счёт координации атомов кислорода NO_3^- -иона с атомом Pb которым соответствует длина связи 2,720 (5)Å. В комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ имеется одна связь Pb-O, образованная между кислородом H_2O и атомом Pb с длиной связи 2,635 (9) Å. Длина связей Pb-S в комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ короче, чем в комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$. Напротив длины связей Pb-O в комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ больше чем у комплекса $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$. Сравнение длины связей C(1)-S(1) и C(1)-N(1) в двух комплексов показывает, что длина связи C(1)-S(1) в комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ равна 1,747(5)Å, а в комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ равна 1,747 (11)Å. В то же время длина связи C(1)-N(1) в комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ равна 1,328 (6)Å а в комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$ равна 1,308 (13)Å. Это указывает на обратное соотношение между длиной связей C-S и C-N. Причина обратной связи между длинами связей C-S и C-N связано с ослаблением π (16) связи в связи углерод-сера и ее возрастания в связи углерода и азотом, при координации Pb с атомом S связанной с S-C-N группы. Кроме того, сравнение углов Pb-S-C с длиной связи C-S в этих двух комплексов показывает, что существует прямая зависимость между значением угла Pb-S-C и длиной связи C-S (табл 28).

В комплексе $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ наименьший угол вокруг атома Pb является 46,33 (17)° для O-Pb-O, и самый большой угол равно 154,16 (6)° для S-Pb-S. В комплексе $[\text{PbL}_2\text{H}_2\text{O}]_n$, наименьший угол вокруг атома Pb 89.2 (2) для N-Pb-S,

а также 89.2 (2)^o для N-Pb-N, наибольшей угол равно 135,4 (2)^o для O-Pb-N.

Сравнение валентных углов в двух комплексах показывает, что значения валентных углов O-Pb-O в комплексе [PbL₄(NO₃)₂]_n изменяется от 46,33 (17)^o в 147,70 (12)^o. В комплексе [PbL₂H₂O]_n нет такого угла, но есть другой угол N-Pb-N, который равен 89.2(4)^o. В комплексе [PbL₄(NO₃)₂] значения углов O-Pb-S изменяется от 74,58 (14)^o до 125,75 (10)^o, а в комплексе [PbL₂H₂O]_n значения углов O-Pb-S равны и составляют 89,51 (4)^o. Сравнение значения углов S-Pb-S в двух комплексов показывает, что в комплексе [PbL₄(NO₃)₂] значения углов S-Pb-S изменяется от 92,866 (13)^o до 154,16 (6)^o. В комплексе [PbL₂H₂O]_n есть только один угол типа S-Pb-S который равен 179,03 (8). В комплексе [PbL₄(NO₃)₂] угол C-S-Pb равен 93,29 (16)^o а в комплексе [PbL₂H₂O]_n и 94,9 (4)^o.

Ван-дер-Ваальсовы и водородные связи типа D-H ...A представлены в таблице 30, в котором атом D может быть N, C, O, а атомом A могут быть S, O, H. Сильные водородные связи типа с Н1 ... N2 проявляют в комплексе [PbL₂H₂O]_n с длиной 1,890 (10)Å^o и слабые связанные с НЗВ ... S1 в комплексе [PbL₄(NO₃)₂] с длиной 2.81Å^o. Наименьшее значение (ДН) имеется в комплексе [PbL₄(NO₃)₂] равное 0.84 (9)Å^o для N1-N1. Наибольшее значение (ДН) имеет для связи с 3-НЗВ, которое оказалось равной 0,96 Å.

Таблица 4

Межмолекулярные силы и водородные связи в комплексах

(3) [Pb L₄(NO₃)₂] и (4) [PbL₂H₂O]_n

	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA	Симметрия код
(3)	N1-N1...N2	0.84(9)	2.05(9)	2.875(8)	166(9)	1+y,1-x,-z
	N1-N1...O2	0.84(9)	2.55(9)	2.901(7)	107(7)	3/2-y,-1/2+x,1/2-z
	C2-H2...O1	0.9300	2.3400	3.210(6)	155.00	-1/2+x,-1/2+y,-1/2+z
	C2-H2...O1	0.9300	2.3400	3.210(6)	155.00	3/2-x,1/2-y,-1/2+z
	C3-НЗВ...S1	0.9600	2.8100	3.259(11)	109.00	-
(4)	D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA	Симметрия код
	N1-N1...N2	0.84(9)	2.05(9)	2.875(8)	166(9)	1+y,1-x,-z

Данные таблицы 4 показывают, что в комплексе [PbL₄(NO₃)₂] имеются четыре типа водородных связей как Н1 ... N2, Н1 ... O2, Н2 ... Н2 ... O1, и НЗВ ... S1, в котором, величина d (H...A) находятся между 2.05Å^o для Н1 ... N2 до

2.81Å° для H3B ... S1. В комплексе [Pb L4(NO3)2] имеется один тип водородной связи как H1 ... N2 с длиной 1.89 (10) Å°. В этом комплексе значения d (D...A) составляет от 2,875 (8)Å° для N1 ..H1... N2 и 3,259 (11)Å° для C3 ..H3B... S1. Это значения d(D...A) в комплексе [PbL2H2O]n для O1...N2 равно 2,796 (18)Å°. Значения углов <DNA в комплексе изменяется от 107 (7)° для NH1O2 до 166 (9)° для N1H1N2. Значение угла D1H1N2 в комплексе (4), равно 176 (1)°. Наименьшее значение d (D...A) составляет 2,796 (18)Å° и наибольшее значение <DNA, равное 176(11)°, соответствует с комплексу [PbL2H2O]n.

2.7. Рентгенографическое исследование комплексов Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) и Zn

С целью получения сведений о кристаллической структуре комплексов Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) и Zn с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом были проведены рентгенографические исследования, результаты которых представлены в таблице 5

Таблица 5

Некоторые рентгенографические данные для комплексов Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом

Состав комплекса	Параметры			Тип сингонии	Пространственная группа
	a	b	c		
[MnL2(H2O)2](NO3)2	8,342(4)Å, (α=10,45(3)) град	8,452(3)Å, β=93,84(3) ⁰ град.	7,857(2)Å, γ=109,74(3) ⁰ град.	Моноклинная	C 2/c
[CoL2(H2O)2](NO3)2	7,877(5)Å, α=90 ⁰	12,967(7)Å, β=90,27(5) ⁰	15,022(7)Å, γ=90 ⁰	Триклинная	P1
CoL2Cl2	8,203(2)Å, α=90 ⁰	8,354(2)Å, β=90,27(5) ⁰	7,742(2)Å, γ=90 ⁰	Моноклинная	C 2/c
NiL2Cl2	8,203(2)Å, α=105,02(2) ⁰	8,354(2)Å, β=95,02(2) ⁰	7,742(2)Å, γ=109,61(2) ⁰	Триклинная	P1
[CuL2(NO3)2]	23,276(5)Å, α=90 ⁰	8,503(4)Å, β=116,43(2) ⁰	20,441(5)Å, γ=90 ⁰	Моноклинная	C 2/c
[ZnCl2(H2O)2](NO3)2	8,354(2)Å, α=104,44(2) ⁰	8,485(2)Å, β=95,28(2) ⁰	7,906(2)Å, γ=110,14(2) ⁰	Триклинная	P1

2.8. Исследование биологической активности некоторых синтезированных комплексов

Были проведены исследования биологической активности пяти комплексов $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$, $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$. При этом было изучено влияния этих комплексов на процесс прорастания семян чечевицы, рапса и капустных рап. Установлено, что с увеличением концентрации комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ процент всхожести семян рапса уменьшается, а процент всхожести семян чечевицы и капустной рапы вначале уменьшается, затем возрастая вновь уменьшается, а с увеличением концентрации комплексов $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$, $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O}_2)](\text{NO}_3)_2$ процент всхожести семян всех трех растений снижается. Показано, что комплексы составов $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ и $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ по сравнению с другими комплексами проявляют значительно большее ингибирующее действие.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные условия синтеза координационных соединений ртути (II), свинца (II), цинка, никеля (II), марганца (II), кобальта (II) и меди (II), с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в средах органических и смешанных растворителях.
2. Показано, что молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола в комплексах $[\text{HgL}_2\text{Г}_2]$ и $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ к ртути (II) и свинца (II) координированы монодентатно посредством атома серы тионной группы.
3. Выявлено, что химические сдвиги в ЯМР- спектрах комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ происходит в протоне тиамида 2-Н, что связано с уменьшением электронной плотности в связи С=S в результате координации и возрастанием электронной плотности при этом в связи С – N (Н-2).
4. Исследованы процессы термического разложения комплексов ртути (II) и свинца (II) и с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Рассчитаны термодинамические функции для всех участков процесса их термического разложения.
5. Для монокристаллов четырех синтезированных комплексных соединений $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$, $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{PbL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, проведен полный рентгеноструктурный анализ, в результате которых установлено, что:
 - кристаллическая структура $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ соответствует ромбической сингонии с пространственной группе $\text{Pmn} 21$ в котором углы $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; длины двух связей Hg-S одинаковы, а длины двух связей Hg-Cl не одинаковы; угол связи S-Hg-S больше угла связи Cl-Hg-Cl; атомы хлора относительно друг друга находятся в цис-положении;
 - кристаллическая структура $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ соответствует моноклинной сингонии

с пространственной группе $P21/c$, в которой углы $\alpha=\gamma=90^\circ$, а угол $\beta=94,708^\circ$; угол связи $S(2)-Hg-Br(2)$ больше угла связи $S(1)-Hg-Br(2)$; замена хлоридных ионов на бромидные приводит к уменьшению длины связи $Hg-Br$ и увеличению длины связи $Hg-S$; в хлоридном комплексе проявляются только внутримолекулярные водородные связи, а в бромидном как внутри так и межмолекулярные водородные связи;

- кристаллическая структура $[PbL_4(NO_3)_2]$ соответствует тетрагональной сингонии с пространственной группой $J-4$, в которой $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; в этом комплексе ион Pb^{2+} связан с четырьмя атомами кислорода от двух ионов NO_3^- , которые являются бидентатными лигандами и четырьмя атомами серы от четырех молекул лиганда; показано, что длины всех связей $Pb-S$ и $Pb-O$ равны.

- кристаллическая структура $[PbL_2H_2O]_n$ соответствует моноклинной сингонии с пространственной группой $C 2/c$ в которой $\alpha=\gamma\neq\beta$; этот комплекс имеет полимерную структуру в которой каждый атом Pb связан с четырьмя атомами серы и двумя атомами азота четырех лигандов и посредством атома кислорода от одной молекулы воды.

6. Для комплексов составов $[MeL_2(H_2O)_2](NO_3)_2$, где $M-Zn, Co, Mn$ и $[CuL_2(NO_3)_2]$, $[NiL_2Cl_2]$, $[CoL_2Cl_2]$ по данным порошковых рентгенограмм определены параметры элементарных ячеек, тип сингонии и соответствующие пространственные группы.

7. Исследована биологическая активность комплексов ртути (II), свинца (II), марганца (II) и цинка с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Установлено, что комплексы снижают процент прорастания семян чечевицы, капустных рап и рапса при концентрациях 10, 20 и 30 мг/л, однако комплексы составов $[HgL_2Br_2]$ и $[PbL_4(NO_3)_2]$ оказывают значительно большее ингибирующее действие.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Дустмохаммад Самиипагале. Структура хлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) / Дустмохаммад Самиипагале Кабиров Н.Г. Аминджанов А.А. Матер. междунар. конф. «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений». – Душанбе. 3-4 октября 2011. – С. 89-90.
2. Кабиров Н.Г. Структура бром-4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) / Кабиров Н.Г., Дустмохаммад Самиипагале, Аминджанов А.А. Тез. докл. XXV междунар. Чугаевской конф. по координационной химии и II молодежной конференции-школы «Физико – химические методы в химии координационных соединений» – Суздаль, 6-11 июня 2011г – С. 545.
3. Дустмохаммад Самиипагале. Структура динитрато -4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) / Дустмохаммад Самиипагале

- Кабилов Н.Г. Аминджанов А.А., Туйчиев Ш.Т. Матер. респ. научно-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», – Душанбе, 24 декабря 2011 – С. 86-87.
4. Аминджанов А.А. Синтез и структура бромидного комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / Аминджанов А.А., **Дустмохаммад Самиипагале**, Кабилов Н.Г. ДАН РТ, 2012. – Т. 55, № 5. – С. 382-387.
5. Аминджанов А.А. Синтез и структура хлоридного комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / Аминджанов А.А., **Дустмохаммад Самиипагале**, Кабилов Н.Г. Изв. АН РТ. Отд. физ. - мат., хим., геол. и техн. н., 2012. № 2 (147), – С. 65-70.
6. **Дустмохаммад Самиипагале** ИК-спектроскопическое исследование 4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплексов ртути (II) с ним / **Дустмохаммад Самиипагале**, Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г. Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, 2012, № 1/2 (81) –С. 109-113.
7. **Дустмохаммад Самиипагале**. Синтез и биологическая активность комплексов Mn(II) и Zn с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / **Дустмохаммад Самиипагале**, Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г. Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, 2012, № 1/2 (81) – С. 139-142.
8. **Дустмохаммад Самиипагале**. Термолиз хлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) / **Дустмохаммад Самиипагале**, Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г. Сб. тез. докл. научно-теоретич. конф. профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ., Душанбе, 2012 - С. 51-52.
9. **Дустмохаммад Самиипагале**. ЯМР-спектроскопическое исследование 4-метил-1,2,4-триазолтиола и хлоридного комплекса ртути (II) с ним / **Дустмохаммад Самиипагале**, Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г. Сб. тез. докл. научно-теоретич. конф. профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ. Душанбе, 2012 -С. 52-53.
10. **Дустмохаммад Самиипагале**. Синтез и рентгенографическое исследование комплекса марганца (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / **Дустмохаммад Самиипагале**, Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г. Комплексообразование в растворах. Душанбе, 2012 - С. 28-31.
11. **Дустмохаммад Самиипагале**. Синтез и рентгенографическое исследование комплекса цинка с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / **Дустмохаммад Самиипагале**, Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г. Комплексообразование в растворах. Душанбе, 2012. -С. 32-35.
12. **Дустмохаммад Самиипагале**. Синтез и биологическая активность комплекса меди (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / **Дустмохаммад Самиипагале**, Аминджанов А.А., Кабилов Н.Г. Комплексообразование в растворах. Душанбе, 2012. -С. 37-41.

*Разрешено к печати 26.09.2012. Подписано в печать
27.09.2012. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л 1,5. Тираж 100 экз.*

*Отпечатано в ООО «Авесто»,
г.Душанбе, проспект Рудаки, 20*