



УДК: 541.49+547.794.3

Мухлиса АЪЗАМОВА,

Докторант Национального университета Узбекистана

E-mail: mukhlisakhonazamova@gmail.com

Азиз АТАШОВ,

Старший преподаватель Каракалпакского Государственного университета

Мийрибек ЖДИМУРАТОВ,

Студент Национального университета Узбекистана

Батырбай ТОРАМБЕТОВ,

Доцент Национального университета Узбекистана

Гульназ ХОЖАБАЕВА,

Докторант Национального университета Узбекистана

Шахноза КАДИРОВА,

Профессор Национального университета Узбекистана

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 2-АМИНО-5-(ПРЕНИЛТИО)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ

Аннотация

Впервые на основе 2-амино-5-(пренилтио)-1,3,4-тиадиазола (L) синтезированы три новых комплекса меди(II) - $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$ и $[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$ - при соотношении $\text{M:L} = 1:4$. Лиганд L получен S-алкилированием 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола пренилбромидом. Состав комплексов подтвержден методами элементного анализа, XRF и SEM-EDX. Их строение изучено методами ИК-спектроскопии, TGA/DSC и SC-XRD. Комплекс $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ имеет тетрагонально-пирамидальную геометрию, при этом координация осуществляется через атом N3 тиадиазольного кольца. Удлинение апикальных связей $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ и $\text{Cu}\cdots\text{Br}$ объясняется эффектом Яна-Теллера, характерным для иона Cu(II). DFT-расчёты также подтвердили преимущественную координацию через атом N3.

Ключевые слова: 1,3,4-тиадиазол, комплексы меди(II), рентгеноструктурный анализ, эффект Яна-Теллера, ИК-спектроскопия, СЭМ-ЭДА, термогравиметрический анализ.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND IR SPECTROSCOPIC STUDY OF COPPER(II) COMPLEXES WITH 2-AMINO-5-(PRENYLTHIO)-1,3,4-THIADIAZOLE

Annotation

For the first time, three new copper(II) complexes - $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$, and $[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$ - were synthesized based on 2-amino-5-(prenylthio)-1,3,4-thiadiazole (L) at an M:L molar ratio of 1:4. Ligand L was obtained by S-alkylation of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole with prenyl bromide. The composition of the complexes was confirmed by elemental analysis, XRF, and SEM-EDX methods. Their structures were investigated using IR spectroscopy, TGA/DSC, and SC-XRD. The $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ complex has a tetragonal-pyramidal geometry, with coordination occurring through the N3 atom of the thiadiazole ring. The elongation of the apical $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ and $\text{Cu}\cdots\text{Br}$ bonds is explained by the Jahn-Teller effect characteristic of the Cu(II) ion. DFT calculations also confirmed the preferential coordination through the N3 atom.

Keywords: 1,3,4-thiadiazole, copper(II) complexes, single-crystal X-ray diffraction, Jahn-Teller effect, IR spectroscopy, SEM-EDX, thermogravimetric analysis.

2-АМИНО-5-(ПРЕНИЛТИО)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛ БИЛАН МИС(II) КОМПЛЕКСЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ, ТУЗИЛИШИ ВА ИК-СПЕКТРОСКОПИК ТАДҚИҚОТИ

Аннотация

Birinchi marta 2-амино-5-(пренилтио)-1,3,4-тиадиазол (L) asosida mis(II)ning uchta yangi kompleksi - $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$ va $[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$ - $\text{M:L} = 1:4$ nisbatda sintez qilindi. L ligandi 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазолни пренилбромид билан S-alkillash orqali olindi. Komplekslarning tarkibi element tahlili, XRF va SEM-EDX usullari bilan tasdiqlandi. Tuzilishi IQ-spektroskopiya, TGA/DSC va SC-XRD orqali o'rganildi. $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ kompleksi tetragonal-piramidal geometriyaga ega bo'lib, koordinatsiya tiadiazol halqasining N3 atomi orqali amalga oshadi. Apikal $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ va $\text{Cu}\cdots\text{Br}$ bog'larining cho'zilishi Cu(II) ioniga xos Yan-Teller effekti bilan izohlanadi. DFT hisob-kitoblari ham N3 orqali koordinatsiyalanish ustunligini tasdiqladi.

Kalit so'zlar: 1,3,4-tiadiazol, mis(II) komplekslari, monokristall rentgen tuzilish tahlili, Yan-Teller effekti, IQ-spektroskopiya, SEM-EDX, termogravimetrik tahlil.

Введение. Производные 1,3,4-тиадиазола представляют значительный интерес для координационной и медицинской химии, поскольку тиадиазольный фрагмент входит в состав ряда биологически активных препаратов [1]. Введение алкилтиогруппы в положение 5 повышает координационные возможности и липофильность лиганда [2]. Особое внимание привлекают комплексы Cu(II) с N-донорными гетероциклическими лигандами, проявляющие цитотоксическую, антибактериальную и SOD-миметическую активность [3]. Несмотря на известные примеры биологически активных тиадиазольных комплексов Cu(II) [4, 5], соединения меди(II) с алкилтиозамещёнными 1,3,4-тиадиазолами остаются

малоизученными. В данной работе впервые синтезированы комплексы $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$ и $[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$ на основе 2-амино-5-(пренилтио)-1,3,4-тиадиазола и исследованы методами элементного анализа, СЭМ-ЭДА, XRF, ИК-спектроскопии, ТГА, РСА и DFT-расчётов.

Экспериментальная часть

2.1. Реагенты и оборудование

В работе использовали реагенты квалификации «х.ч.»: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазол и пренилбромид. Растворители очищали по стандартным методикам. Элементный анализ, СЭМ-ЭДА и XRF применяли для определения состава соединений. ИК-спектры регистрировали в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr . ТГА/ДСК проводили в токе N_2 при $20\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. Монокристалльные РСА-данные собирали на дифрактометре Bruker с $\text{MoK}\alpha$ -излучением при 100 K , структуры уточняли в SHELXT/SHELXL и Olex2. DFT-расчёты выполняли на уровне B3LYP/6-

2.2. Синтез лиганда L

2-Амино-5-(2-пренилтио)-1,3,4-тиадиазол (L) синтезировали S-алкилированием АМТД пренилбромидом в присутствии K_2CO_3 в сухом ацетоне при комнатной температуре в течение 5 ч [6]. После удаления растворителя продукт промывали 5%-ным раствором NaOH и перекристаллизовывали из этанола. Получены светло-жёлтые кристаллы с выходом 92%, $T_{\text{пл}} 132\text{--}134\text{ }^\circ\text{C}$. Найдено, %: C 42,6; N 22,3; S 31,9. Вычислено для $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2$, %: C 41,77; N 20,87; S 31,85.

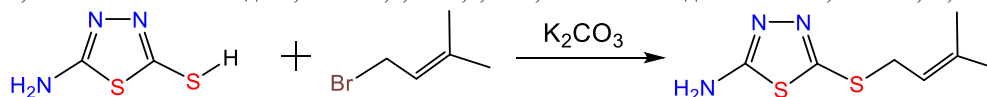


Схема 1. Реакция синтеза 2-амино-5-(пренилтио)-1,3,4-тиадиазола.

2.3. Синтез комплексов меди(II)

$[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$. К раствору L (0,804 г, 4 ммоль) в метаноле (10 мл) при перемешивании прикапывали раствор $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,170 г, 1 ммоль) в метаноле (5 мл). Смесь выдерживали 3 ч при комнатной температуре, фильтровали и оставляли кристаллизоваться. Через неделю выделяли тёмно-зелёные призматические кристаллы, пригодные для РСА. Промывали холодным этанолом, сушили на воздухе. Выход 91%; $T_{\text{пл}} 171\text{--}172\text{ }^\circ\text{C}$. $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$ и $[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$ синтезированы аналогично с CuBr_2 (0,224 г, 1 ммоль) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,250 г, 1 ммоль).

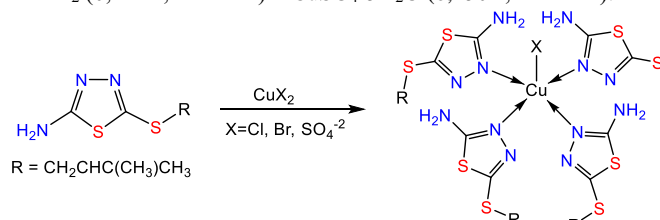


Схема 2. Реакция синтеза комплексов меди.

Результаты и обсуждение

3.1. Элементный анализ, СЭМ-ЭДА и рентгенофлуоресцентный анализ

Данные элементного анализа (таблица 1) свидетельствуют о хорошем соответствии найденных и вычисленных значений (отклонение $\leq 0,5\%$). Соотношение Cu:L , независимо определённое методом изомольных рядов, равно 1:4 для всех трёх комплексов.

Таблица 1. Аналитические и физические характеристики комплексов Cu(II)

Соединение	Брутто-формула	Выход, %	$T_{\text{пл}}$, $^\circ\text{C}$	C, % н/в	N, % н/в	S, % н/в	Cu, % н/в
$[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$	$\text{CuC}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{S}_8\text{Cl}_2$	91	171–172	37,6/35,79	16,2/17,89	29,6/27,29	7,3/6,76
$[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$	$\text{CuC}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{S}_8\text{Br}_2$	87	169–170	33,9/32,70	17,9/16,34	23,8/24,94	6,8/6,18
$[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$	$\text{CuC}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{S}_9\text{O}_4$	77	157	35,8/34,86	17,3/17,42	31,8/29,91	6,7/6,59

н — найдено; в - вычислено

Методом СЭМ-ЭДА изучена микроструктура комплексов и определён элементный состав на поверхности кристаллических частиц. В спектрах ЭДА для $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ уверенно идентифицированы характеристические $\text{K}\alpha$ -линии: Cu (8,04 кэВ), S (2,31 кэВ) и Cl (2,62 кэВ). Для $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$ зафиксирована полоса $\text{Br L}\alpha$ (1,48 кэВ). В спектре $[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$ интенсивность сигнала $\text{S K}\alpha$ возрастает относительно двух других комплексов, что объясняется вкладом координированного сульфат-аниона, содержащего дополнительный атом серы. Данные XRF независимо подтверждают соотношения Cu:S , Cu:Cl и Cu:Br , соответствующие предложенным молекулярным формулам. Совместное применение СЭМ-ЭДА и XRF обеспечивает надёжный неразрушающий многоэлементный контроль состава координационных соединений [7].

3.2. Квантово-химические расчёты

Расчёты проводили методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-311G(d,p) для C, H, N, O, S и псевдопотенциалом LANL2DZ для Cu. На карте молекулярного электростатического потенциала (МЭП) лиганда L сосредоточение отрицательного потенциала (красная область) наблюдается над атомами N3 и N4 тиадиазольного кольца ($-0,235$, $-0,198$ e) соответственно). Атом азота аминогруппы, несмотря на более высокий отрицательный заряд ($\delta q = -0,470$ e), окружён положительной оболочкой вследствие мезомерного оттягивания неподелённой пары в кольцо. Следовательно, теоретически предпочтительным центром координации является эндоциклический атом N3.

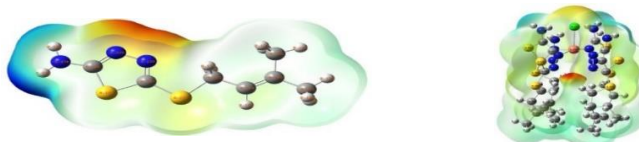


Рисунок 1. Геометрическая структура, МЭП и распределение заряда лиганда и $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, рассчитанные с использованием метода DFT/B3LYP с использованием базисного набора 6-311G(d,p)

Щель ВЗМО-НСМО свободного лиганда ($\Delta E = 4,82$ эВ) уменьшается до 2,37 эВ в $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$, отражая рост реакционной способности координированного лиганда. Оптимизированная геометрия $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ хорошо воспроизводит данные РСА: $\text{Cu}-\text{N}$ (расч. 2,048 Å; эксп. 2,012–2,051 Å) и $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$ (расч. 88,7°; эксп. 88,44–88,96°) отклоняются от эксперимента менее чем на 2%. Апикальное расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ (расч. 2,71 Å; эксп. 2,688 Å) воспроизводит дисторсию Яна–Теллера. Аналогичные результаты DFT-моделирования пятикоординированных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ получены Декертом и др. [8] и Беслеагой и др. [9].

3.3. ИК-спектроскопия

Основные полосы поглощения лиганда и комплексов приведены в таблице 2. В спектре свободного лиганда L симметричная составляющая $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ наблюдается при 1634 cm^{-1} , асимметричная $\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$ - при 1438 cm^{-1} , $\nu(\text{N}-\text{N})$ - при 1044 cm^{-1} , $\nu(\text{NH}_2)$ - при 3289 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{S})$ - при 689 cm^{-1} . При комплексообразовании $\nu_s(\text{C}=\text{N})$ смещается в область низких частот на 16–25 cm^{-1} (до 1609 cm^{-1} в $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$), что обусловлено делокализацией электронной плотности от N3 на вакантные d-орбитали $\text{Cu}(\text{II})$ [10]. $\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$ смещается в высокочастотную область на 2–12 cm^{-1} . Полосы $\nu(\text{C}-\text{S})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ практически не изменяются, подтверждая, что атомы S и NH_2 не участвуют в координации.

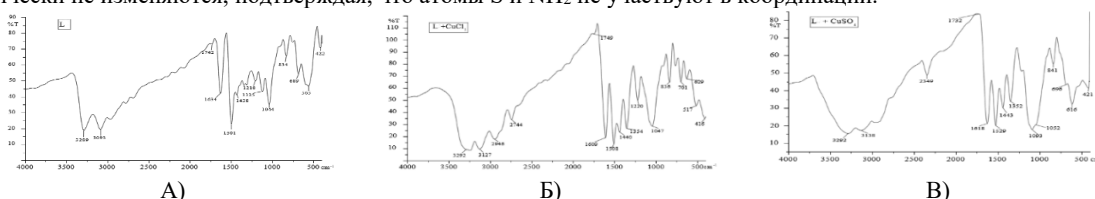


Рисунок 3. ИК-спектры лиганда (А) и комплексов $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ (Б) и $[\text{CuL}_4\text{SO}_4]$ (В)

В низкочастотной области появляются новые полосы поглощения 421–517 cm^{-1} , отсутствующие в спектре лиганда; они отнесены к $\nu(\text{Cu}-\text{N})$. В спектре $[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$ интенсивная полоса при 1093 cm^{-1} относится к $\nu(\text{S}=\text{O})$ координированного сульфат-аниона, а полоса при 616 cm^{-1} — к $\nu(\text{Cu}-\text{O})$, свидетельствуя о расположении SO_4^{2-} во внутренней координационной сфере. Для хлоридного и бромидного комплексов ацидолиганд также находится во внутренней сфере, что согласуется с катионным строением $[\text{CuL}_4\text{X}]\text{X}$.

Таблица 2. Основные полосы поглощения в ИК-спектрах лиганда и комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ (cm^{-1})

Соединение	$\nu_s(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{as}(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{N}-\text{N})$	νNH_2	$\nu(\text{C}-\text{S})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$ / прочие
L	1634	1438	1044	3289	689	—	—
$[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$	1609	1440	1047	3292	701	416	—
$[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$	1616	1450	1073	3297	704	429	—
$[\text{CuL}_4(\text{SO}_4)]$	1618	1443	1052	3292	696	421	616 ($\nu \text{Cu}-\text{O}$), 1093 ($\nu \text{S}=\text{O}$)

3.4. Рентгеноструктурный анализ $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$

Кристаллографические параметры $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ приведены в таблице 3. Соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа $P4/ncc$ ($Z = 4$, $a = b = 12,6360(4)$ Å, $c = 18,7897(4)$ Å, $V = 2067,69(11)$ Å³).

Центральный атом $\text{Cu}(\text{II})$ пятикоординирован (CuN_4Cl -хромофор, sp^3d -гибридизация, задействована орбиталь dx^2-y^2). Четыре атома N3 из симметрически эквивалентных молекул лиганда образуют основание пирамиды; ион Cl1 занимает апикальное положение. Ключевые длины связей: $\text{Cu}-\text{N}1$ 2,012–2,051 Å; $\text{Cu}\cdots\text{Cl}1$ (апикальная) 2,688 Å. Углы $\text{N}-\text{Cu}-\text{N}$: экваториальные 88,44–88,96°, транс 161,03–164,54°; $\text{Cl}1-\text{Cu}-\text{N}$: 97,73–99,48°. Атом Cu смещён на 0,249 Å из плоскости N4 в сторону апикального Cl1.

Значительное удлинение апикальной связи $\text{Cu}\cdots\text{Cl}$ (2,688 Å) по сравнению с базальными $\text{Cu}-\text{N}$ (2,012–2,051 Å) является типичным проявлением эффекта Яна–Теллера для конфигурации d^9 $\text{Cu}(\text{II})$ [11]. Для $[\text{CuL}_4\text{Br}]\text{Br}$ апикальное расстояние $\text{Cu}\cdots\text{Br}$ достигает 2,747–3,01 Å. Несколько удлинённые базальные связи $\text{Cu}-\text{N}$ (до 2,051 Å) по сравнению с аналогом — бис(бензилмеркаптометил-тиадиазол)дихлормедью(II) ($\text{Cu}-\text{N} = 1,988$ Å) — объясняются стерическим влиянием объёмного 2-метилаллилтиофрагмента.

Кристаллическая упаковка стабилизируется внутримолекулярными водородными связями $\text{N}3-\text{H}\cdots\text{Cl}1$ ($d(\text{N}\cdots\text{Cl}) = 3,232$ Å, $\text{DHA} = 157^\circ$) и межмолекулярными $\text{N}3-\text{H}\cdots\text{Cl}2$ ($d = 3,530$ Å, $\text{DHA} = 171^\circ$) с внешнесферным анионом Cl^- , расположенным на оси симметрии C_4 . Аналогичные мотивы упаковки описаны для родственных $\text{Cu}(\text{II})$ -тиадиазольных полимеров [4, 12].

Таблица 3. Кристаллографические данные $[\text{CuL}_4\text{Cl}]\text{Cl}$

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Молекулярная формула	$\text{CuC}_{28}\text{H}_{44}\text{N}_{12}\text{S}_8\text{Cl}_2$	ρ , г см^{-3}	1,509
Мг, г моль ⁻¹	939,7	μ , мм ⁻¹ (MoK α)	1,10
Сингония	Тетрагональная	T, K	100

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Пространственная группа	<i>P4/ncc</i>	Размер кристалла, мм	0,14 × 0,17 × 0,06
Z	4	R _{int}	0,045
a = b, Å	12,6360(4)	R ₁ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,105
c, Å	18,7897(4)	wR ₂ [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,252
α = β = γ, °	90,00	Δρ _{max} / Δρ _{min} , e Å ⁻³	1,94 / -0,95
V, Å ³	2067,69(11)		

3.5. Термогравиметрический анализ

Термическое поведение всех трёх комплексов исследовано методом ТГА/ДСК в диапазоне 20–800 °С в атмосфере N₂. Во всех случаях наблюдается многостадийный характер разложения.

На кривой ТГА [Cu₄Cl]Cl можно выделить два основных участка. Первый (150–170 °С): эндотермический пик ДСК соответствует плавлению/разрушению кристаллической решётки. Второй (175–400 °С, T_{max} = 231 °С): значительная экзотермическая потеря массы (~62%) обусловлена термическим разложением органической части молекулы и элиминированием HCl. Твёрдый остаток при 800 °С соответствует CuCl₂ (найдено 7,4%; вычислено 7,1%).

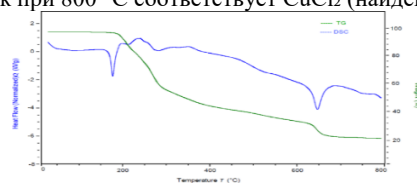


Рисунок 6. Дериватограмма комплексного соединения [Cu₄Br]Br

Для [Cu₄Br]Br наблюдается аналогичный профиль с T_{max} = 218 °С; конечный остаток - CuBr₂ (найдено 15,2%; вычислено 14,9%). В термограмме [Cu₄(SO₄)] появляется дополнительный экзотермический пик в диапазоне 380–450 °С, связанный с окислением сульфидных групп с выделением SO₂; конечный продукт - CuO (найдено 12,1%; вычислено 12,4%). Все три комплекса термически устойчивы до 150 °С. Хорошее совпадение масс остатков с расчётными значениями подтверждает предложенные формулы и согласуется с данными, полученными методом ТГА для аналогичных триадиазольных комплексов [13].

Заключение. Впервые синтезированы три новых комплексных соединения меди(II) - [Cu₄Cl]Cl, [Cu₄Br]Br и [Cu₄(SO₄)] - на основе 2-амино-5-(пренилтио)-1,3,4-тиадиазола (L). Их состав подтверждён элементным анализом, СЭМ-ЭДА и XRF, что указывает на соотношение M:L = 1:4 и участие ацидолигандов во внутренней координационной сфере. Методом монокристалльного РСА установлено, что [Cu₄Cl]Cl кристаллизуется в тетрагональной сингонии *P4/ncc* с тетрагонально-пирамидальной геометрией координационного полиэдра, где координация осуществляется через эндоциклический атом N3 триадиазольного кольца. Удлинение апикальных связей Cu...X связано с эффектом Яна–Теллера для Cu(II). Данные ИК-спектроскопии, ТГА и DFT-расчётов согласуются с предложенными структурами и подтверждают предпочтительность координации через N3-центр. Полученные комплексы представляют интерес для дальнейшего изучения их биологической и каталитической активности.

ЛИТЕРАТУРА

- Hemanth, K., Lakshmanan, K., Rajagopal, K. A review on biological activities: 1,3,4-thiadiazole and its derivatives // *Rasayan J. Chem.* - 2022. - Vol. 15, № 2. - P. 1573-1587. <https://doi.org/10.31788/RJC.2022.1526443>
- Naureen, B., Miana, G. A., Shahid, K., Asghar, M., Tanveer, S., Sarwar, A. Iron(III) and zinc(II) monodentate Schiff base metal complexes: Synthesis, characterisation and biological activities // *J. Mol. Struct.* - 2021. - Vol. 1231. - P. 129946. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.129946>
- Torambetov, B. S. Kadirova, S. Recent advances in 1, 3, 4-thiadiazole-based metal complexes: coordination chemistry, crystal structures, and biological activities. an overview of coordination chemistry with metals, ligands, complexes and applications: In Honor of Hacali Necefoğlu's 70th birthday, 101. Livre de Lyon, Lyon France, e-ISBN: 978-2-38236-965-4, Chapter VII, page 101-130 <https://doi.org/10.5281/zenodo.17848648>
- Hangan, A. C., Turza, A., Lucaciu, R. L., Sevastre, B., Páll, E., Oprean, L. S., Borodi, G. New Cu²⁺ complexes with N-sulfonamide ligands: potential antitumor, antibacterial, and antioxidant agents // *Molecules.* - 2022. - Vol. 27, № 10. - P. 3338. <https://doi.org/10.3390/molecules27103338>
- Fei, B. L., Tu, S., Wei, Z., Wang, P., Qiao, C., Chen, Z. F. Optically pure chiral copper(II) complexes of rosin derivative as attractive anticancer agents // *Eur. J. Med. Chem.* - 2019. - Vol. 176. - P. 17-186. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.05.030>
- Toshmurodov, T.T., Makhmudov, U.S., Elmurodov, B.Zh. et al. Selective Synthesis and Structural Behavior of 2-Butylthio-5-Amino-1,3,4-Thiadiazoles // *J. Chem. Sci.* - 2017. - Vol. 7, № 3. - P. 205-212.
- Zeer, G.M., Fomenko, O.Yu., Ledyeva, O.N. Application of scanning electron microscopy in solving current problems of materials science // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* - 2009. - Vol. 2, № 4. - P. 287-293.
- Deckert, C., Bittner, D., Carrella, L.M. et al. Synthesis, Structural and Spectroscopic Characterization of Cu(II) Complexes with an Asymmetric 1,3,4-Thiadiazole Ligand // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2016. - Vol. 11. - P. 1738–1747. <https://doi.org/10.1002/ejic.201600072>
- Besleaga, I., Stepanenko, I., Petrasheuskaya, T.V. et al. Triapine analogues and their copper(II) complexes: redox activity, cytotoxicity, and mR2 RNR inhibition // *Inorg. Chem.* - 2021. - Vol. 60, № 15. - P. 11297–11319. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01209>
- Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B. — 6th ed. — Hoboken: Wiley, 2009. - 408 p.
- Nath, M., Song, X., Eng, G. Synthesis, spectral and thermal studies of organotin(IV) derivatives of 5-amino-3H-1,3,4-thiadiazole-2-thione // *Spectrochim. Acta A.* - 2006. - Vol. 64, № 1. - P. 148–155. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.015>
- Laaichir, A., Zine, H., Guesmi, S. et al. Unusual mixed-valence Cu(II)/Cu(I) coordination polymer based on 2,5-bis(pyridine-2-yl)-1,3,4-thiadiazole and thiocyanate // *Polyhedron.* - 2021. - Vol. 209. - P. 115494. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115494>
- Gapurova, L., Rakhmonova, D., Kadirova, S. Synthesis and spectroscopic study of complex compounds of Cu(II) and Zn with 5-amino-2-mercaptobenzimidazole // *Chem. Eng. Res. Des.* - 2022. - Vol. 2021, № 4. - P. 14-21.